

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго-, ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»
(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Разработка локальной системы очистки нефтесодержащих
стоков для малых автопредприятий на примере автомойки**

Студентка:

Кутмина С.В.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель:

Заболотских В.В.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант:

Краснослободцева А.Е.

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите
Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к.п.н., доцент Кравцова М.В.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2016

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(институт)

Рациональное природопользование и ресурсосбережение
(кафедра)

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В.Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« _____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студентка: Кутмина Светлана Вячеславовна

1. Тема: Разработка локальной системы очистки нефтесодержащих стоков для малых автопредприятий на примере автомойки
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы: 10.06.2016
3. Исходные данные к бакалаврской работе
4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов)
 - 4.1 Анализ проблемы загрязнения окружающей среды сточными водами малых автопредприятий и методов их очистки.
 - 4.2 Анализ малого автопредприятия как локального источника загрязнения окружающей среды на примере автомойки.
 - 4.3 Разработка ЛОС с биосорбционным модулем для очистки сточных вод автомоек.
 - 4.4 Эколого-экономический расчет.
5. Дата выдачи задания «16» марта 2016г.

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

Заболотских В.В.

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Кутмина С.В.

(И.О. Фамилия)

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(институт)

Рациональное природопользование и ресурсосбережение
(кафедра)

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В.Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)

«_____» _____ 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студентки: Кутминой Светланы Вячеславовны

по теме: Разработка локальной системы очистки нефтесодержащих стоков
для автопредприятий на примере автомайки

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выпол- нения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководи- теля
Введение	23.03.2016			
Анализ проблемы загрязнения окружающей среды сточными водами малых автопредприятий и методов их очистки	01.04.2016			
Анализ малого автопредприятия	15.04.2016			

как локального источника загрязнения окружающей среды на примере автомойки				
Разработка ЛОС с биосорбционным модулем для очистки сточных вод автомоек	07.05.2016			
Эколого-экономический расчет	25.05.2016			
Заключение	01.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В.В. Заболотских

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

С.В. Кутмина

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Тема дипломной работы: Разработка локальной системы очистки нефтесодержащих стоков для малых автопредприятий на примере автомойки.

Работа изложена на 73 страницах и состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографического списка. В работе приведено 11 таблиц и 15 рисунков. Список использованных источников включает в себя 40 источников.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования.

В первой главе анализируются существующие методы очистки сточных вод малых автопредприятий и устройства их очистки.

В второй главе проводится анализ малого автопредприятия как локального источника загрязнения окружающей среды на примере автомойки.

В третьей главе ведется разработка биосорбционного модуля для очистки сточных вод. Описываются экспериментальные методы получения и исследования адсорбентов для биофильтра. Приводится разработанная технологическая схема ЛОС замкнутого типа для автомойки.

В четвёртой главе проведён эколого-экономический анализ эффективности создания ЛОС и замкнутого водооборотного цикла на автомойке.

Заключение содержит основные выводы о проделанной работе и результатах исследований.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ МАЛЫХ АВТОПРЕДПРИЯТИЙ И МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ	9
1.1 Анализ проблемы загрязнения ливневых и природных вод сточными водами малых автопредприятий.....	9
1.2 Анализ существующих ЛОС сточных вод малых автопредприятий	13
1.3 Анализ существующих методов очистки вод от загрязнений	20
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ МАЛОГО АВТОПРЕДПРИЯТИЯ КАК ЛОКАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ АВТОМОЙКИ	34
2.1 Характеристика автомойки как локального источника загрязнения окружающей среды сточными водами	34
2.2 Загрязнение нефтепродуктами	40
2.3 Влияния тяжелых металлов на окружающую среду	42
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛОС С БИОСОРБЦИОННЫМ МОДУЛЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД АВТОМОЙКИ.....	51
3.1 Разработка биосорбционного модуля для автомойки	51
3.2 Экспериментальное получение и исследования сорбентов для биофильтра.....	55
3.3 Разработка технологической схемы ЛОС замкнутого типа для автомойки.....	67
ГЛАВА 4. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	72
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	74
ПРИЛОЖЕНИЕ	80

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, касающиеся загрязнения вод нефтепродуктами, тяжёлыми металлами и фенолами являются актуальными сегодня. Согласно статистике города Тольятти на 1 июня 2007 года в ГАИ города было зарегистрировано 243 376 транспортных средств, из которых 75 % составляли легковые автомобили. По обеспеченности легковым автотранспортом на душу населения Тольятти занимает 17-е место в России (370 автомобиля на 1000 жителей). С ростом количества автомобилей, соответственно увеличиваются станции по их обслуживанию. В Тольятти насчитывается уже около 360 таких станций обслуживания. Основными загрязнителями сточных вод после станции являются, в основном, взвешенные вещества, СПАВ и нефтепродукты. Учитывая, что последние относятся к веществам, которые с большим трудом окисляются на городских очистных сооружениях, есть необходимость очистки загрязнённых вод непосредственно на самом предприятии перед сбросом в городскую канализацию.

Согласно санитарно-гигиеническим исследованиям в сточных водах автопредприятия (автомойки) выявлены следующие загрязняющие вещества: бензин, керосин, ангидрид серный и ангидрид сернистый, нитриты и нитраты, хлориды, сульфаты, железо, марганец. Все вышперечисленные вещества оказывают негативное влияние, прежде всего, на здоровье человека. Попадая в водоемы, пагубно влияют на живые организмы и качество воды.

Целью данной работы является снижение воздействия загрязнённых вод малых автопредприятий на окружающую среду путем разработки биосорбционного модуля локальной системы очистки сточных вод.

В соответствии с заданной целью были поставлены следующие задачи:

- провести анализ состава и степени загрязнения сточных вод малых автопредприятий;

- провести сравнительный анализ методов очистки сточных вод;

-разработать модель локальной системы очистки сточных вод для малых автопредприятий на основе применения биосорбционного фильтра;

-разработать модельную конструкцию биосорбционного фильтра для ЛОС и провести экспериментальные исследования эффективности очистки воды от нефтепродуктов различными видами сорбентов и их модификаций.

Высокой эффективности установки планируется достичь в результате совершенствования сорбционного фильтра и повышения активности сорбентов к удалению нефтепродуктов из воды на основе их модификации и экспериментального выявления наиболее эффективных сорбционных комплексов. Применение локального комплекса очистки вод от нефтепродуктов на основе биосорбционного фильтра позволит очищать воду автомоек и других малых автопредприятий до соответствия нормативным показателям. В целях экономии водных ресурсов предлагается внедрить замкнутый цикл оборотного водоснабжения. При помощи высокой степени очистки вода будет пригодна для повторного использования на предприятии.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ МАЛЫХ АВТОПРЕДПРИЯТИЙ И МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ

1.1 Анализ проблемы загрязнения ливневых и природных вод сточными водами малых автопредприятий

В наше время одна из актуальных экологических проблем в городе связана с развитием малых промышленных предприятий и их всё большим вкладом в загрязнение окружающей среды. Относительно 1 января 2014 года емкость автопарка выросла на 6,3% или на 2 340 531 автомобиль. Отметим, что по состоянию на начало прошлого года в автопарке страны насчитывалось 37 008 715 легковых авто. За период с января 2014 г. по январь 2015 г. на 10,4% (на 1 961632 авто) выросла емкость парка иномарок, в количественном выражении он вырос с 18 887 509 до 20 849 141 единиц авто соответственно. Прирост отечественных «легковушек» составил 2,1 % (или 378 899 единиц), за отчетный период емкость парка выросла с 18 121 206 до 18 500 105 авто. На 1 января 2015 года количество легковых автомобилей в стране составляет 34 349 246 [1]. В Тольятти обеспеченность населения автомобилями 370,5 ед. на 1000 жителей города [2]. С интенсивным расширением автопарка страны растет и сфера обслуживания в этой области (автомойки, гаражи, центры обслуживания).

Проведен анализ количества источников загрязнения в городах Самары и Тольятти (Таблицы 1 и 2) [3].

Таблица 1 - Количество потенциальных источников загрязнения г.Тольятти

Вид предприятия	Общее количество
АЗС	206
Автомойки	164

Продолжение таблицы 1

Автосервисы	488
Гаражи, стоянки	516
Шиномонтаж	239
Всего	1613

Таблица - 2 Количество потенциальных источников загрязнения г. Самары

Вид предприятия	Общее количество
АЗС	210
Автомойки	288
Автосервисы	768
Гаражи, стоянки	468
Шиномонтаж	419
Всего	2153

Проведена ориентировочная оценка расположения и количества автомоечных станций в других городах и населенных пунктах Самарской области, данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Количество потенциальных потребителей разработанной ЛОС в Самарской области

Город	Моечные станции	АЗС	Гаражи, стоянки
Сызрань	15	34	13
Жигулевск	11	18	52
Новокуйбышевск	33	25	41
Похвистнево	6	10	31
Отрадный	11	3	32
Кинель	2	31	29
Нефтегорск	2	1	17

Продолжение таблицы 3

Большая Глушица	3	4	2
Пестровка	1	4	5
Елховка	2	4	8
Надеждино	2	1	-
Красный Яр	3	11	-
Всего	91	146	230
Общее количество			467

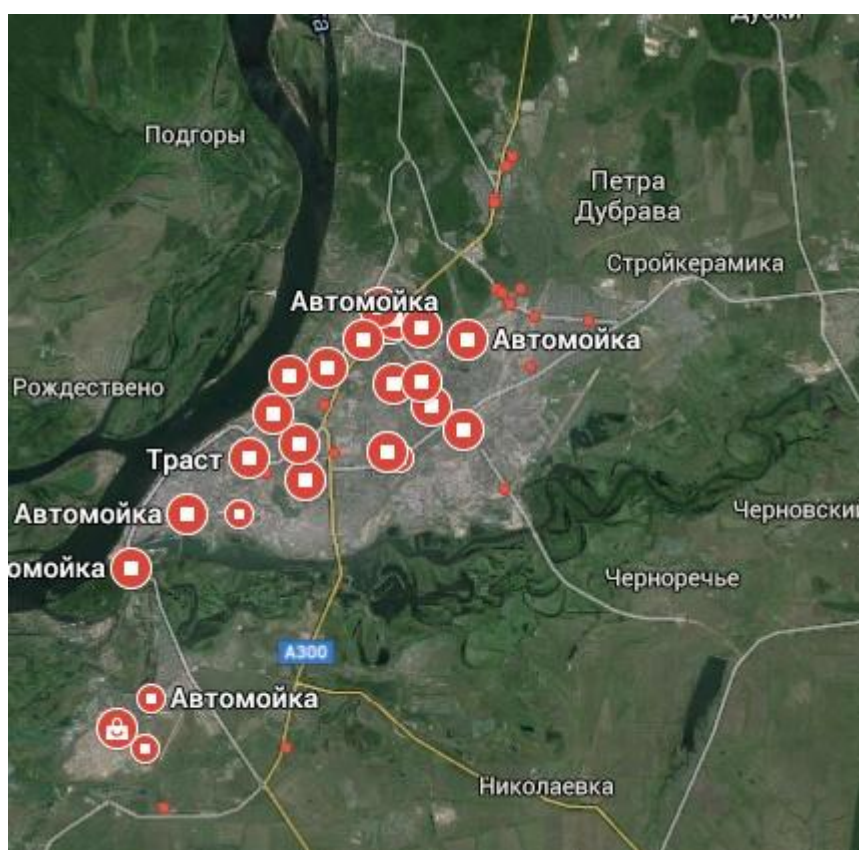


Рисунок 2 - Расположение автомоечных станций в г. Самара

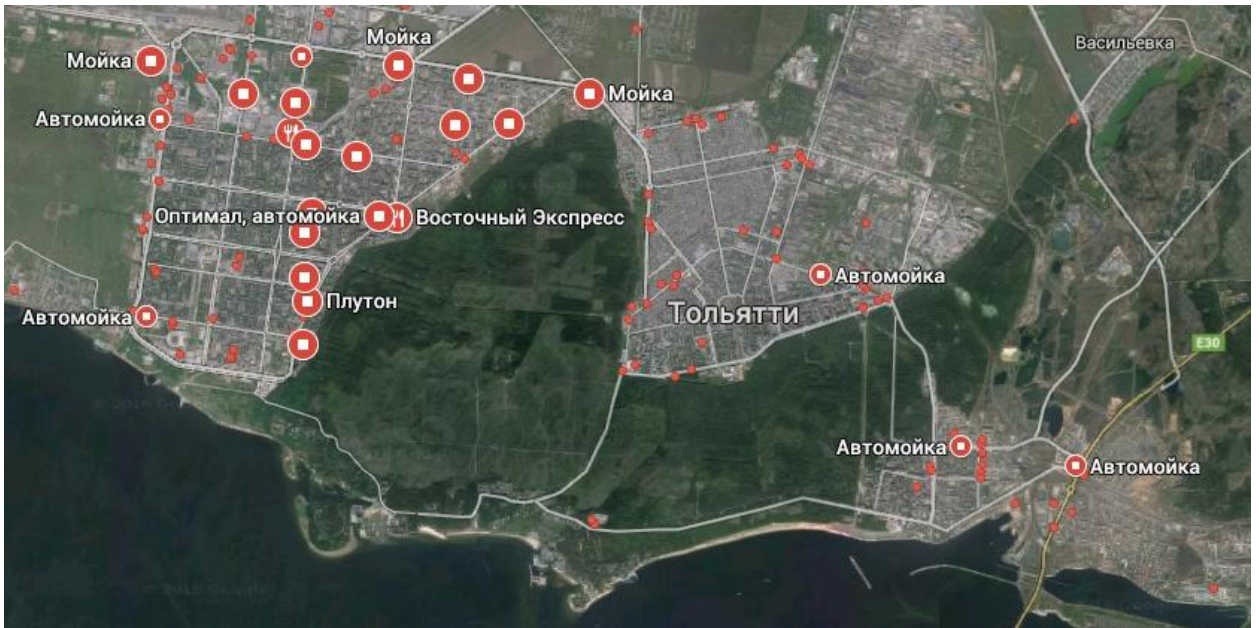


Рисунок 3 - Геоанализ автомоечных станций в г. Тольятти

Всего в Самарской области насчитывается около 1097 автомоечных станций, около 1604 АЗС, 951 гаражей и 303 стоянки. Наибольшее сосредоточения возможных потребителей ЛОС находится в городских округах Самары и Тольятти, это видно на диаграмме (рис. 4.).

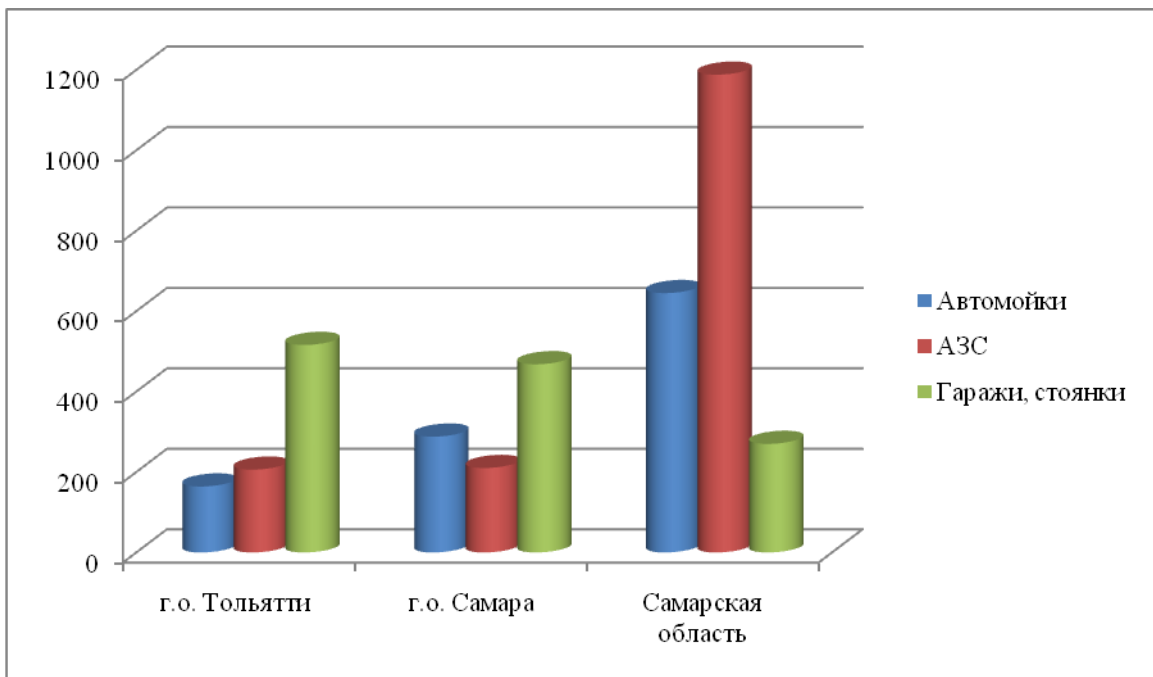


Рисунок 4 - Сравнительная диаграмма потенциальных потребителей ЛОС в Самаре и Тольятти относительно Самарской области

Количество автопредприятий неуклонно растет и казалось бы, незначительное влияния малого локального источника оборачивается серьезной глобальной проблемой загрязнения ливневых вод большим количеством автопредприятий.

1.2 Анализ существующих ЛОС сточных вод малых автопредприятий

Мойки автомобилей являются источником 80-85% производственных сточных вод автопромышленного комплекса [4]. Водным законодательством запрещается сбрасывать в водные объекты неочищенные до установленных нормативов дождевые, талые и поливомоечные воды, организованно отводимые с селитебных территорий и площадок.

Водный баланс территории мойки автомобилей формируется в результате взаимодействия составляющих его показателей, т.е. объемы ливневого стока, объем инфильтрации и величины испарения, которые влияют на изменения запасов влаги на водосборе.

Локальные очистные сооружения, на которые поступает аккумулированная на территории автомойки сточная вода, выполняют роль конструкций, позволяющих сохранить экологический баланс. При выборе очистного сооружения необходимо учитывать экологические требования по степени очистки поверхностных стоков, надежность сооружений, степень его апробации, а также природно-климатические, гидрологические и грунтовые условия территории строительства [5].

Загрязнения сточных вод классифицируют по физическому состоянию на нерастворимые, коллоидные, растворимые и по составу на минеральные (глина, минеральные соли, песок, кислоты, щелочи и т.д.), органические (нефтепродукты, ПАВ и т.д.) [5].

Взвешенные загрязняющие вещества могут находиться в состоянии грубой суспензии (размер частиц <100 мк) , тонкой суспензии или эмульсии (размер частиц $100 - 0,1$ мк). Коллоидные вещества в сточных водах имеют размеры частиц $0,1 - 0,001$ мк [5].

По структуре и консистенции осадок, образующийся поверхностными водами, бывает зернистым, т.е. частицы обладают ровной поверхностной оболочкой и осаждаются на дно с постоянной скоростью и хлопьевидным, то есть частицы имеют липкую поверхность и в процессе осаждения коагулируют [5].

Малые установки должны быть конструктивно и технологически простыми, компактными, занимать мало места, позволять эксплуатацию с минимальной численностью персонала невысокой квалификации, отличаться высокой надежностью работы сооружений при резком колебании объема и состава сточных вод, а также допускать кратковременные отключения электроэнергии, позволять применять индустриальные методы строительства, их заводское изготовление и монтаж на месте в короткие сроки с минимальным количеством строительных работ.

В зависимости от функционального назначения различают установки для очистки:

- сточных вод населенных пунктов;
- сточных вод индивидуальных жилых домов;
- нефтедержащих сред;
- сточных вод предприятий пищевой, химико-фармацевтической, микробиологической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности.

Перечень локальных установок очистки в России насчитывает более

100 наименований. Большинство их изготавливается в заводских условиях в виде отдельных модулей или контейнеров и собирается на месте. Рассмотрим плюсы и минусы некоторых из них.

Установка фирмы Karcher :

«+»

- экономия воды, моющих средств;
- автоматический режим работы;
- может функционировать при высоком давлении независимо если нагрев или нет;

- компактность;

- выполняет требования санитарно-технических служб.

«-»

- использование дорогостоящих реагентов;
- после 50 циклов необходимо осуществлять вывоз отработанной воды на утилизацию;

- при максимальной загрузке очистных систем воду не очищается до необходимых норм.

Система УМ Самарского опытно-экспериментального завода:

«+»

- высокая экономия воды 96-98%;
- высокая степень очистки;
- предполагает установку нескольких постов с различной производительностью.

«-»

- необходимы дорогостоящие реагенты;
- использует в качестве адсорбента активированный уголь;
- энергоемко вследствие использования флотационного метода очистки;

- занимает сравнительно большую площадь.

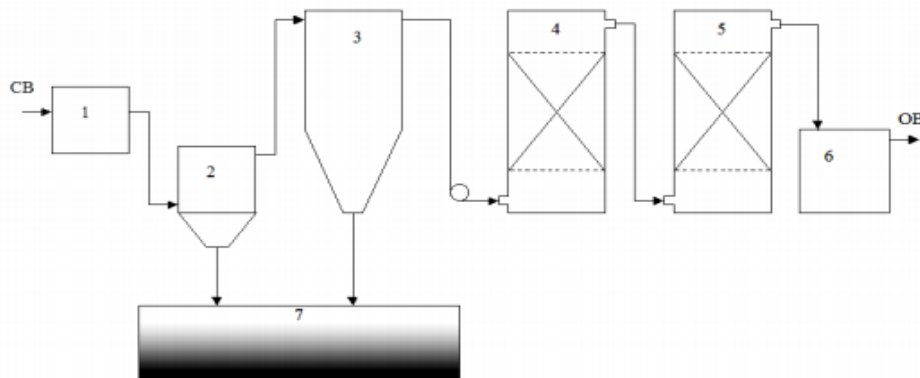
Схема оборотной очистки воды «СамараАВТОтех» (Рисунок 5):

«+»

- автоматизация;
- приемлемые размеры для ЛОС очистных сооружений;
- высокая степень очистки;
- грязевые осадки удаляются и собираются полностью механизировано;
- механизированная регенерация адсорбирующего слоя.

«-»

- необходимость квалифицированного персонала;
- вывоз шлама на полигоны;
- так как система механизированная возникает необходимость в затратах электроэнергии.



СВ–сточная вода, ОВ–очищенная вода, 1–емкость, 2–песколовка, 3– гидроциклон, 4–фильтр грубой очистки, 5–фильтр тонкой очистки, 6– емкость очищенной воды, 7–шламосборник

Рисунок 5 - Установка системы очистки сточной вод

Проведем сравнительный анализ приведённых ЛОС на основе которого возьмем такие показатели как стоимость, цена за очистку 1 м³ воды, эффективность очистки (ЭО), мощность кВт (Таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительные характеристики систем автомобильных автомоек

Наименование установки	Цена установки, руб.	Себестоимость очистки 1 м³ воды, руб./м³	ЭО, %	Мощность, кВт
Karcher	362500	69,65	94,5	1,2
УМ СОЭЗ	120000	23,88	99	7,5
СамараАВТОтех	86700	6,57	99	2,0

Основными показателями сравнения были выбраны цена установки, себестоимость очистки 1 м³ воды, коэффициент очистки воды (КОВ) по нефтепродуктам (н.п.) и взвешенным веществам (в.в). В таблице 4 приведены сравнительные характеристики указанных систем.

Анализ показал, что наиболее оптимальными параметрами, достаточной степень очистки, при самой низкой цене и себестоимости очистки обладает система оборотного водоснабжения фирмы «СамараАВТОтех», схема которой (Рисунок 5) была взята за основу разрабатываемой системы очистки сточных вод.

Большинство при своей высокой степени очистки имеют достаточно сложную систему очистки, требующую квалифицированного персонала для обслуживания установки, затраты на реагенты и достаточно крупногабаритные. Проведенный анализ имеющихся ЛОС показал необходимость модернизации существующих систем.

К малым объектам относятся мелкие перерабатывающие предприятия, автопредприятия, автозаправочные станции, склады, перевалочные базы и т.д., расположенные вне крупных населенных пунктов. Состав поверхностных сточных вод, образующихся во время дождя или таяния снега, зависит от профиля объекта и включает компоненты сырья и готовой продукции. Эти компоненты попадают на поверхность территории объекта во время

погрузочно-разгрузочных работ и как пылеунос и протечки во время технологического процесса. Также на поверхность территории объекта могут попадать нефтепродукты от транспорта в виде утечки горюче-смазочных материалов и грязь с колес.

При проектировании сооружений по очистке поверхностных сточных вод от малых объектов следует уделить большое внимание их надежности, компактности, автоматизации работы и простоте обслуживания. Принцип выбора и расчета сооружений такой же, как и при очистке поверхностных сточных вод крупных населенных пунктов, предпочтительно использование очистных сооружений заводского изготовления.

Примером такого решения очистных сооружений для поверхностных сточных вод является комплекс по очистке поверхностных сточных вод, включающий предварительную механическую очистку от плавающих примесей, песка и грубодисперсных нефтепродуктов и последовательное фильтрование на фильтрах с угольной и угольно-волокнистой загрузкой.

При очистке поверхностных сточных вод с высоким содержанием мелкодисперсных взвешенных веществ (20% и более от общего количества взвешенных веществ) на этих сооружениях можно применить метод реагентного фильтрования с использованием современных флокулянтов и коагулянтов, что обеспечивает стабильные показатели очистки.

Установки «Свирь» включает насосную станцию, блок очистки и сорбционный фильтр, поставляемый при повышенных требованиях к степени очистки. В состав блока очистки входят пескоулавливающий бункер, отстойник с нисходяще-восходящим потоком, тонкослойный отстойник и фильтр с плавающей загрузкой из гранул пенополистирола. Бункер выполнен в виде тангенциальной песколовки. Задерживаемый песок выпадает на дно бункера и периодически удаляется в мусоросборный контейнер. Осадок из прямков периодически удаляется через осадочные трубы с помощью

вакуумной автоцистерны. Нефтепродукты с поверхности отстойников собираются с помощью поворотной трубы в сборную емкость, а из нее периодически, по мере заполнения, в инвентарную переносную емкость, в которой вывозятся на утилизацию.

После блока очистки сточные воды поступают на сорбционный фильтр, выполненный в виде емкости, нижняя часть которой заполнена сорбентом - мезопористым ископаемым углем.

В случае использования установок для очистки сточных вод с территории нефтебаз, где уровень загрязнения сточных вод нефтепродуктами может быть значительно выше (до 10 г/л), перед установками предусматриваются нефтеловушки. Сточные воды перекачиваются в блок очистки, первоначально поступая в отделение флотации.

Вода, поступившая из флотационного отделения в отделение моечной воды, проходит фильтровальный модуль из слоя песка на подложке из фильтровальной ткани, в котором происходит дополнительное удержание взвешенных частиц и нефтепродуктов, а затем забирается насосом и подается к моечным постам. Погашенная пена, собранная в емкости, сливается в переносную емкость, в которой после отстаивания разделяется на осадок и всплывшие вещества. Фильтровальные модули по загрузке извлекаются из блока очистки и прямка и их загрузка вместе с задержанными загрязнениями сбрасывается в контейнер для осадков. Концентрация нефтепродуктов в очищенной сточной воде 0,3 мг/л без применения сорбционных фильтров, не более 0,05 мг/л - с применением сорбционных фильтров.

Очистные сооружения для АЗС предназначены для очистки дождевых, талых и поливомоечных вод с территорий автозаправочных станций и комплексов, а также объектов, на которых возможны проливы нефтепродуктов (склады ГСМ, нефтяные терминалы, нефтеперерабатывающие предприятия и т.п.).

«МОЛ-ОРТОС» разработал 6 установок для обеспечения очистки поверхностных сточных вод АЗС с площадью водосборной территории до 1 га. Весь комплект оборудования полностью изготавливается в заводских условиях. Поверхностные сточные воды из аккумулирующей емкости подаются самотеком в секцию тонкослойного отстойника блока грубой очистки. С поверхностного слоя секции тонкослойного отстойника вода, насыщенная нефтепродуктами, поступает в нефтеловушку (коалесцентный сепаратор), которая, вне зависимости от концентрации нефтепродуктов на входе, обеспечивает очистку воды на ее выходе до уровня не более 12 мг/л. При этом нефть накапливается в специальном сборнике. Аккумулирующая емкость и блок грубой очистки установки выполнены герметичными, снабжены устройствами бесконтактной очистки от ила, вентиляционными клапанами и переходными гидрозатворами. Фильтры из полиэфирного волокна, сорбента «Мегасорб» и гранулированного активного угля в блоке тонкой очистки обеспечивают окончательную очистку воды по взвешенным веществам и нефтепродуктам до требований сброса в водоемы рыбохозяйственного водопользования, производительность до 3,4 м³/ч; концентрация загрязняющих веществ в воде после очистки: взвешенные вещества не более 3,0 мг/л, нефтепродукты не более 0,05 мг/л.

1.3 Анализ существующих методов очистки вод от загрязнений

Для очистки сточных вод от нефтепродуктов, тяжелых металлов, ПАВ применяют механические, физико-химические, химические и биологические методы. Выбор метода очистки воды в каждом конкретном случае определяется источником и характером загрязнения, площадью загрязнения, количеством загрязнителя и т.д. Из механических методов практическое значение имеют отстаивание, центрифугирование и фильтрование; физико-механических – флотация, сорбция; химических - озонирование [6].

Нефтепродукты, которые прибывают в грубодисперсном (капельном) состоянии, извлекают путем механической очистки, на основе гравитационного разделения материалов. Вследствие этого необходима доочистка, что бы избавиться от трудно очищаемых загрязнений. В механической очистке используют такие сооружения как фильтры, растительные полосы, гидроциклоны, решетки, отстойники, сита, песколовки, гидроциклоны. Сооружения механической очистки задерживают основную массу сопутствующих загрязнений минерального происхождения (песок, земля, и т.д.), защищая от износа и забивания последующие устройства и сооружения [5,8].

Решетки применяются для удаления крупных взвешенных частиц и устанавливаются на пути движения сточных вод. Для удаления более мелких взвешенных частиц применяют сита, отверстия которых зависят от улавливаемых примесей и составляют 0,5 - 1 мм[4,9]. Решетки подразделяются по способу их очистки от осевших на них загрязнений на простейшие, которые очищаются ручным способом, и механические, очистка которых производится с помощью механических приспособлений

Песколовки (песчаные фильтры), принцип действия которых основан на изменении скорости движения твердых тяжелых частиц в потоке жидкости, предназначены для удаления из сточных вод механических примесей размером более 0,25 мм (песка, окалины). Песчаные фильтры устраиваются на поверхности и под землей, при этом обязательным является устройство конструкции для предварительной очистки поверхностных стоков от взвешенных частиц и нефтяных пленок [5].

Как показывает опыт применения, песколовки способны задерживать 65 - 75% всех минеральных загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах [9]. Регенерация горизонтальных песчаных фильтров осуществляется насосом откачивающим песок из приемка.

Отстойники или аккумулирующие резервуары делятся на горизонтальные и вертикальные. Вертикальный отстойник с центральной трубой для впуска воды состоит из цилиндрической и конической частей и центральной трубы для впуска воды. Последняя модификация вертикальных отстойников – радиальные отстойники, отличаются радиальной конфигурацией и наличием скребкового механизма. Вертикальный отстойник с периферийным впуском воды представлен на рис. 6.2. Емкость отстойников чаще всего рассчитывается на 1,5 ч, во время которого выпадает 40-60% взвешенных веществ. Эффективность очистки можно повысить, увеличивая скорость осаждения частиц путем их укрупнения коагуляцией и флокуляцией или уменьшением вязкости воды нагреванием [10,11,12,13].

Отстойники имеют низкую степень очистки и в ЛОС применяются для предотвращения последствий залповых выбросов. Отстойники так же используются для предварительной очистки перед биологическими методами очистки или как доочистка после них.

Нефтеловушки используют для механической очистки сточных вод от нефтепродуктов, способных к гравитационному отделению (всплыванию), и от осаждающихся твердых механических примесей. Скорость движения сточных вод в нефтеловушке составляет 0,005 - 0,01 м/с, при этом всплывает 96 - 98% частиц размером 80 - 100 мкм[13].

Нефтеловушки отделяют нефтяные пленки от воды, которая затем поступает на очистное сооружение. Существуют также нефтеловушки, представляющие собой комплекс улавливающих бассейнов, располагаемых под землей, которые чаще всего устанавливаются на автозаправочных станциях и территориях парковки автомобилей[5].

Нефтеловушки предназначены для очистки стоков и поверхностных вод от нефтяных и масляных пленок и используются после очистки отстойниками.

В ряде случаев фильтрование является единственным приемлемым способом очистки. Фильтры бывают напорные и безнапорные, медленные (0,5 м/ч), скоростные (2-15м/ч), сверхскоростные (25 м/ч); скоростные фильтры бывают одно- и многослойные. В качестве фильтрующих материала применяют кварцевый песок, керамзит, графит, кокс, полимерные материалы, а так же сетки, нетканые материалы на основе синтетических волокон. Экономическая целесообразность фильтрования определяется продолжительностью работы фильтра между промывками, поэтому фильтрование применяют после предварительной механической очистки [8].

В ЛОС механическая очистка используется как предварительная очистка ливневых вод. При использовании механической очистки извлекаются загрязнения мешающие дальнейшим этапам очистки сточных вод. Если необходимо достичь максимальной эффективности процесса необходимо интенсификация гравитационного отстаивания, затем пропускают загрязненные воды через различные адсорбенты или различные виды фильтров (сетчатые, барабанные, напорные, плавающей нагрузкой).

В современном мире используются различные варианты конструкций и модификаций аппаратов тонкослойного отстаивания.

На практике применяются две принципиально отличающиеся конструкции: с перекрестным движением потока воды и выделенного осадка и с противоточно-прямоточным. У конструкций блоков с перекрестной схемой существует некоторый перерасход фильтрующего материала. Блоки в противоточно-прямоточных схемах лишены данного недостатка. Поэтому могут изготавливаться практически из любого тонкого и пленчатого материала. Особый интерес представляют пленочные материалы из-за их невысокой стоимости и небольшой массы, что облегчает их монтаж. Несмотря на давность разработки данных устройств и простоту их

изготовления и эксплуатации они пока не получили должного применения и распространения [14,15].

Значительное распространение в отечественной и мировой практике получили фильтры с насыпной (зернистой) загрузкой, в качестве которой может использоваться кварцевый песок, мраморная крошка, антрацит, керамзит, кокс, древесные или полиэтиленовые опилки и другие материалы. Основным критерием, характеризующим эффективность данных конструкций, является их грязеемкость, которая увеличивается при смягчении фильтрующего материала.

Важным направлением в наше время является использование материалов, которым не нужна регенерация и имеется возможность утилизации после использования их в фильтре, например, как удобрения и компонент компостной смеси.

В современном мире используются фильтры непрерывного действия, в них процессы фильтрации и промывки загрузки происходят непрерывно различно оптимизированных по форме, конструкции и габаритам аппаратах [16]. Например, фильтры шведского производителя «Дина-Сэнд». Использование этой технологии обеспечивает более высокую грязеемкость и снижает расходы использованной воды.

Ведутся разработки фильтров с песчаной загрузкой в ЦНИИЭП инженерного оборудования с пропускной способностью 10, 17, 25 тыс. м³/сут[17]. Разработанные ими каркасно-засыпные фильтры (КЭФ), обладают наиболее высокой эффективностью процесса.

Челябинским ВНИИВОДГЕО разработана конструкция каркасно-засыпных фильтров с засыпкой из гравия с крупностью зерен 40 – 60 мм и песка, 0,8 – 1,0 мм. Скорость фильтрации – 10 м/ч, продолжительность фильтроцикла – 20 ч. при средней концентрации веществ до 20 мг/л [17].

Фильтры с плавающей загрузкой из вспененного полистирола можно применять для очистки сточных вод предприятий металлургии, химической и легкой промышленности. Преимуществами данного способа очистки экономичность, простота конструкции, долговечность, надежность очистки [18].

Фильтры с пенополиуретановой загрузкой могут применяться для очищения загрязненных вод, содержащих нефтепродукты, масла, находящиеся в не эмульсионном состоянии. Фильтрование происходит со скоростью 10 м/ч, цикл происходит с продолжительностью в оптимальном режиме 50 – 60 ч., при форсированном 27 – 36 ч. Грязеемкость 8,8 – 17,0 кг/м³ в оптимальном режиме 6,8 – 9,6 в форсированном [17].

Сверхскоростные напорные фильтры обеспечивают эффективность очистки 70 – 80 %. Преимуществами обладают автоматические напорные сверхскоростные фильтровальные аппараты [17, 19, 20].

Химические методы очистки сточных вод используются в качестве доочистки перед или после применения биологических методов. Они используют такие процессы как коагулирование (осветление сточных вод с помощью коагулянтов), окисление (процесс выделения и разрушения веществ, используется в случае неэффективности других методов очистки), нейтрализацию (создание нейтральной среды с помощью изменения рН).

Физико-химическими методами очистки стоков считается адсорбция, ионный обмен, экстракция и др.

Флотационный метод. При этом методе очищаемая вода тем или иным способом насыщается большим количеством пузырьков воздуха. В эмульсии происходит молекулярное взаимодействие пузырьков с частицами нефти. Образующиеся системы «пузырек-воздух – шарик нефти» всплывают на поверхность воды и образуют пенообразную шапку, насыщенную нефтью и подлежащую удалению. Эффективность метода обусловлена тем, что

скорость всплытия частицы, прилипшей к воздушному пузырьку, примерно в 900 раз больше скорости всплытия частицы под действием силы.

Адсорбция. Этот метод основан на физических свойствах некоторых твердых тел с ультрамикроскопической структурой селективно извлекать и концентрировать на своей поверхности отдельные компоненты из газовой смеси. В пористых телах с капиллярной структурой возможен процесс капиллярной конденсации веществ. Различают два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция).

Физическая адсорбция. Ее механизм состоит в следующем: молекулы газа прилипают к поверхности твердых тел под действием межмолекулярных сил взаимного притяжения. Высвобождающаяся при этом теплота зависит от силы притяжения и совпадает с теплотой конденсации пара (достигает до 20 кДж/м³). При этом газ называется адсорбат, а поверхность адсорбент.

Преимущества этого метода состоят в обратимости: при увеличении температуры поглощенный газ легко десорбируется без изменения химического состава (это так же происходит при уменьшении давления).

Химическая адсорбция (хемосорбция). Механизм основан на химическом взаимодействии между адсорбатом и адсорбируемым веществом. Освобождающаяся теплота значительно выше, чем при физической адсорбции (до 20 раз выше) и совпадает с теплотой реакции.

Ионообменный метод. Данный метод основан на применении ионообменных смол и активированных углей. Установки состоят из одиночных или нескольких рядов последовательно соединенных фильтров, в которых происходит очистка стоков. Могут быть использованы фильтры: угольно-гравийный, сильнокислотный катионитовый, сильноосновный и слабоосновный анионитовые механические, пресс фильтры (обезвреживание растворов, содержащих гидроокиси).

Этот метод применяется при обезвреживании стоков с незначительными концентрациями загрязнений, для очистки стока от солей хрома, ионов тяжелых металлов (гальванические цехи), для доочистки сточных вод после реагентной очистки. Этот метод позволяет повторно использовать очищенную воду в производстве.

Физико-химические методы можно применять на предприятиях множество отраслей. Применяются как самостоятельные методы очистки или в комплексе с другими методами и способами.

Методы коагуляции и флокуляции используются в нефтеперерабатывающей промышленности, других разновидностях химической промышленности, легкой промышленности.

Так же в современном мире актуальными сейчас становятся мембранные технологии: обратный осмос, ультра- и микрофильтрация – они являются более практичными, экономически выгодными и безопасными методами обработки сточных вод.

Таблица 4 - Характеристика некоторых ультрафильтрационных мембран

Области применения	Характеристика мембран	
	Диаметр пор, нм	Удельная произв-ть, л/м ²
Жирная вода пищевых предприятий	20	33,5 – 57
Маслосодержащие воды автотранспортных предприятий	30	66 – 132
Сточные воды масложирной промышленности, эмульсии нефтепродуктов	50	100 – 200
Маслоэмульсионные воды металлургических предприятий, моющие растворители, промывные воды автомоек	50	100 – 600

Малоэмульсионные воды металлургических предприятий	4,3	---
Маслосодержащие стоки автотранспортных и металлургических предприятий	45	186 – 294

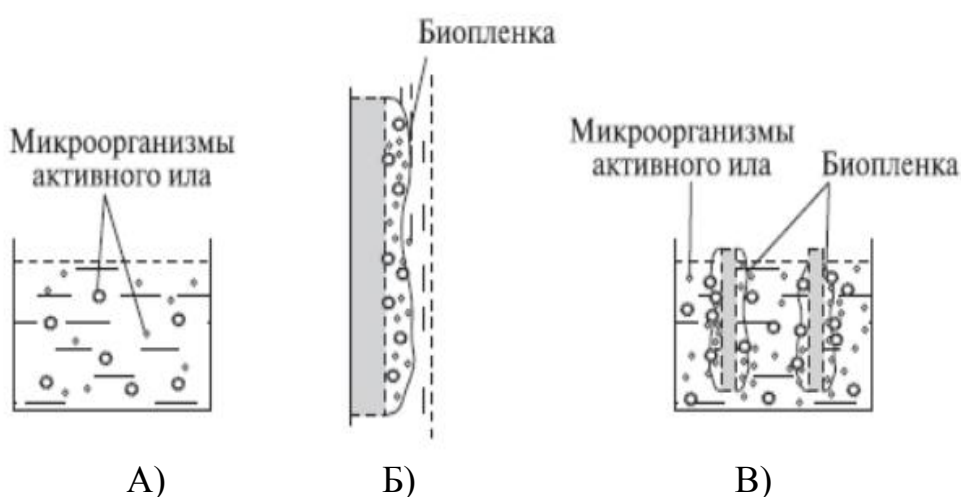
Ультрафильтрация является одной из самых производительных способов очистки из мембранных технологий. Этот способ возможно использовать для очистки производственных вод во многих отраслях промышленности (гальванопроизводстве, микробиологической, химической, металлургической, целлюлозно-бумажной, пищевой, нефтехимической). Этот метод обладает наиболее высокой эффективностью очистки, экономически выгоден, отличается простотой и компактностью установок, автоматизацией и экологичностью процесса.

В мире разработаны такие виды как гиперфильтрационные и ультрафильтрационные аппараты, они различаются конструктивной установкой мембраны, такие как трубчатые, рулонные, с полыми волокнами малого диаметра, с спирально фильтрующими.

Основной новизной этого метода является возможность применять в них любые твердые сорбенты и электроосмотический концентратор с замкнутыми рассольными камерами с отечественными ионообменными мембранами марок МК-40 и МА-40.

Биологические методы очистки. В современном мире разделяют искусственные и естественные методы биологической очистки. Под естественными методами подразумевается очистка за счет использования природных процессов самоочищения в водной экосистеме, сопровождающиеся удерживанием, связыванием, переносом, трансформацией, минерализацией загрязнений[21].

В зависимости от протекающих процессов различают системы аэробной и анаэробной биологической очистки. Сооружения искусственной биологической очистки включают и аэробные, и анаэробные системы. По характеру используемых биоценозов эти сооружения можно классифицировать на системы с активным илом, с биопленкой и комбинированные (рисунок 5) [21].



А) С активным илом; Б) С биопленкой (биофильтры); В) С активным илом и биопленкой (биотенки)

Рисунок 6 – Аэробные методы очистки

Аэротенк обычно работает в паре со вторичным отстойником, где происходит разделение очищенной сточной воды на выходе из аэротенка и суспензии активного ила. При этом часть ила удаляется из системы, а часть (возвратный, рециркулируемый ил) возвращается в аэротенк для повышения его производительности и сокращения количества избыточного ила.

К сооружениям биологической очистки с активным илом относятся аэротенк, окситенк, фильтротенк и мембранные биореакторы, окислительные каналы, аэроакселераторы.

Септитенки – горизонтальные отстойники закрытого типа, в которых образовавшийся на дне осадок твердых частиц перегнивает и разлагается анаэробными микроорганизмами.

В метантенках, в отличие от септитенков, осуществляются перемешивание, обогрев, контроль основных параметров (температуры, состава сырья, интенсивности загрузки аппарата и др.). Процесс очистки протекает более интенсивно, чем в септитенках. Выделяющийся биогаз собирают и используют.

В контактных аппаратах очистка происходит в реакторе с перемешиванием с использованием вторичного отстойника для отделения ила, возвращаемого в биореактор. По принципу действия эти системы аналогичны аэротенкам со вторичными отстойниками с осуществлением процесса очистки в анаэробных условиях.

По сравнению с другими методами биологическая очистка характеризуется меньшими эксплуатационными затратами, простотой в эксплуатации, универсальностью, относительно небольшим образованием малотоксичных и нетоксичных вторичных отходов (III, IV класса опасности) и позволяет очищать большие количества сточных вод различного состава.

Недостатки биологической очистки обусловлены высокими капитальными затратами на сооружение очистных систем, чувствительностью и небольшим диапазоном допустимых изменений параметров окружающей среды (t° , pH, концентрация токсичных примесей), необходимостью строгого соблюдения технологического режима очистки, биостойкостью некоторых органических веществ и их токсичностью для биоценоза активного ила, необходимостью предварительного разбавления высококонцентрированных токсичных стоков, что приводит к увеличению потока сточной воды, относительно низкими скоростями разложения загрязнений в биологических реакциях по сравнению с процессами,

протекающими при использовании физических, физико-химических и химических методов, и как следствие, потребностью в больших площадях под очистные сооружения [21].

Современные системы очистки – это целый комплекс различных установок, среди которых особое место отводится биофильтрам, позволяющим значительно повысить качество очистки. Поэтому если необходима глубокая биологическая очистка стоков, то классической схеме, основанной на использовании обычных септиков, это будет не под силу. Используя же в этой схеме биофильтры, не составит особого труда добиться качества очистки в 90, а то и в 95 %. Кроме того, биофильтрация может применяться не только в стандартных, но и достаточно сложных грунтовых условиях. Например, при высоком уровне грунтовых вод, низкой фильтрующей способности почв, которая характерна для глины и суглинка, а также во многих иных ситуациях.

Биофильтр – это специальный двудонный резервуар, внутри которого размещается крупнозернистый фильтрующий материал. В качестве такого материала может использоваться шлак, керамзит, гравий и т.д. Корпус биофильтра может быть самым разнообразным, но в последнее время большинство производителей при его изготовлении предпочтение отдают стеклопластику. Поэтому он, имея небольшой вес, обладает достаточно высокой прочностью и надёжностью.

Процесс очистки в биофильтре состоит в следующем: уже предварительно очищенные от различных твердых частиц, сточные воды попадают в емкость, заполненную инертным материалом, т.е. в биофильтр. Здесь они равномерно распределяются по всей поверхности загрузки, после чего происходит их аэробное окисление с последующей биологической доочисткой аэробными бактериями.

Проходя сквозь фильтрующий материал, сточная вода образует на его поверхности такую своеобразную плёнку, состоящую из множества микроорганизмов. Эти микроорганизмы разрушительно воздействуют на органические вещества, содержащиеся в сточной воде, и тем самым очищают эту воду.

Для очистки стоков от нефтепродуктов наиболее перспективными являются природные сорбенты. Для биосорбционного фильтра выбираем активированный уголь, шунгит и древесные опилки. Углерод, присутствующий в шунгите, позволяет сорбировать растворенные в воде нефтепродукты с той же эффективностью, что и активированный уголь.

На малых очистных сооружениях биофильтры с плоскостным грузочным материалом желательно располагать в отапливаемом помещении. Одним из недостатков биофильтров с плоскостным грузочным материалом является плохая приспособленность к значительной неравномерности расхода сточной жидкости малых населенных пунктов, вплоть до прекращения притока сточных вод в ночное время. При значительных перерывах в орошении грузочного материала возможно высыхание биологической пленки, что приводит к снижению эффективности работы биофильтра. Частично этот недостаток можно устранить введением в схему очистки регулирующей емкости, применением рециркуляции и другими техническими приемами. За рубежом выпускаются модули погружных дисковых биофильтров, рассчитанные на очистку сточной жидкости от 50; 100; 250 и 500 человек, что позволяет быстро расширять уже существующие очистные сооружения.

Погружные дисковые фильтры предназначены для расхода сточных вод до 1000 м³/сут. В качестве загрузки для погружных дисковых фильтров рекомендуются перфорированные диски, изготовленные из объемных синтетических материалов пониженной плотности (пенопласта, пеностекла).

Современные погружные дисковые фильтры представляют собой многосекционную емкость, наполненную вращающейся загрузкой. Диски набирают на горизонтально расположенном валу с расстоянием между ними 15-20 мм. Диски обычно погружены в очищаемую жидкость на 0,45Д (30-45%), иногда до 0,75 Д. Диаметр дисков находится в пределах от 0,4 до 3,0 м в зависимости от производительности установки.

Диски - основной компонент сооружения - находятся в постоянном вращательном движении, причем их поверхность покрывается биопленкой, которая находится в прикрепленном состоянии. Биомодули, создавая обширную поверхность, обеспечивают гидродинамические условия, при которых отторгнутая биопленка продолжает работать, во взвешенном состоянии. Здесь совмещается режим работы прикрепленного биоценоза и взвешенного (активного) ила. За пределами зоны очищаемой воды микроорганизмы, будучи в биопленке, получают кислород непосредственно из атмосферы.

ГЛАВА 2. АНАЛИЗ МАЛОГО АВТОПРЕДПРИЯТИЯ КАК ЛОКАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ АВТОМОЙКИ

2.1 Характеристика автомойки как локального источника загрязнения окружающей среды сточными водами

Разные способы мойки машин оказывают различную нагрузку на окружающую среду.

Автомойки разделяются по способу обслуживания автомобилей на автомойки, где манипуляции с машиной осуществляет обслуживающий персонал и происходит самообслуживание. По способу мойки разделяются на контактные и бесконтактные.

По техническому исполнению выделяются такие виды как ручная мойка, порталная, туннельная, с помощью аппаратов высокого давления. Классификация является независимой, то есть, например порталная и туннельная мойка могут быть как контактными, так и бесконтактными и даже комбинированными, в зависимости от конструкции [16].

С помощью механических инструментов происходит очищения поверхности машины в контактной мойке. Плюсом контактной мойки является то, что можно использовать любые моющие средства или при низких загрязнениях обойтись только водой. Основным загрязнением при использовании этого вида загрязнений являются ПАВ, так как она предполагает высокую пенную способность моющих веществ для того, чтобы не повредить поверхность корпуса автомобиля и упростить процесс удаления грязи, обеспечить защиту рук.

С экологической точки зрения она не является удачным выбором способа мойке, так как требует большие затраты воды и смывают лакокрасочный слой автомобиля. Лакокрасочные материалы являются высокотоксичными, так как в их состав является многокомпонентным. В него

обычно включают стабилизаторы, красители, пленкообразующие компоненты, отвердители, так же там присутствуют тяжелые металлы, которые в свою очередь оказывают на природную среду токсическое воздействие.

Одним из видов контактной мойки является ручная, она проводится обслуживающим персоналом или самостоятельно. Сейчас уже не актуальный способ очистки. Так в настоящее время используются аппараты высокого давления, позволяющие затратить меньший объем воды на мойку. Сейчас используется в конечной стадии мойки автомобиля в виде мойки труднодоступных мест.

В бесконтактной мойке используются сильнодействующие моющие средства такие как активная пена, бесконтактный шампунь. Очистка происходит под мощной струей воды, обладающей высоким давлением. Она является наиболее безопасной для лакокрасочной поверхности автомобиля, так как с поверхностью контактируют только струя воды и моющий раствор. Следствием является меньшее количество тяжелых металлов поступающих в ОС за счет меньшего повреждения поверхности автомобиля.

Но так как в России нарушают технологии и используют некачественные моющие средства, происходит растрескивание пены за счет губки или тряпки, это опасно для здоровья работников, так как в состав активной пены входят различные кислоты и щелочные соединения, раздражающие поверхность кожи.

Портальная мойка (портал) это автоматическая установка, похожая на арку, которая движется вдоль автомобиля, пока он стоит, и удаляет с него грязь. Различают контактные и бесконтактные портальные мойки. В бесконтактных портальных мойках не используются вращающиеся щетки, вместо этого установлены аппараты высокого давления. Основным плюсом портальной мойки является скорость мойки. Также меньшие издержки на

персонал и воду, по сравнению с ручной мойкой. В некоторых порталах возможно мыть машины различного размера - от фур до легкового авто.

Туннельная автомойка (конвейерная) представляет собой туннель, в котором установлены несколько неподвижных арок, каждая из которых выполняет свою функцию: щеточная станция, станция полировки, рама оборудованная форсунками высокого давления и т.д.

По сути это конвейер, сквозь туннельную мойку автомобиля протягивает лента конвейера, пропуская через различные моющие агрегаты. На выходе получается чистый, практически сухой автомобиль за очень короткое время, ведь пропускная способность таких автомоек до 120 автомобилей в час.

Туннельные автомойки могут включать в себя зону предварительной и основной мойки, систему мойки колес и порогов (в том числе с применением высокого давления), зону споласкивания, полировки и сушки, а также мойку или сушку качающимися текстильными лентами и многое другое. К плюсам туннельной мойки можно отнести высокую скорость, даже по сравнению с порталной мойкой, так как на конвейере может находиться сразу несколько автомобилей.

Сухая автомойка (англ. chemical car wash, waterless car wash), так же известная как химическая мойка - новая разработка в области автохимии и автокосметики. Её суть состоит в том, что для мытья машины не требуется жидкая вода, а используется специальное химическое моющее средство. После применения средства образуется защитная пленка на лакокрасочном покрытии автомобиля, обладающая антикоррозионными свойствами и эффектом «антидождь».

Технология такой мойки проста: моющее средство распыляется средство на элементы ЛКП кузова с помощью триггера. Спустя 0,5-2 минуты происходит воздействие на загрязнение таким образом, что грязь

размягчается. Далее грязь с кузова вытирается специальной салфеткой из микрофибры. Последним этапом является полировка кузова. В результате на автомобиле появляется защитная пленка, которая обеспечивает эффект «антидождь» и уменьшает прилипание новой грязи.

Сухие мобильные мойки давно работают в Америке, Западной Европе, Австралии, Новой Зеландии. Они имеют свои преимущества как для клиента, так и для окружающей среды. Во-первых, мобильная мойка помогает экономить время, исключая необходимость стоять в очереди и ждать, пока помогут авто на стационарной мойке. Во-вторых, используемое химическое средство биоразлагаемо на 90-100 % и позволяет экономить до 100 л воды на мытье каждой машины.

Однако, сухая мойка имеет ряд серьезных недостатков, которые резко ограничивают её распространение в России: применима только для легких загрязнений, таких как пыль; вероятно повреждение лакокрасочного покрытия – царапины и т.д.

Данный тип моек использует преимущественно ручной труд и позволяет существенно снизить негативное влияние на окружающую среду из-за отсутствия ПАВ и малого потребления воды, иногда их называют «экомойками» — экологичными мойками.

Анализ состава вод автомоечной станции «ООО Ориент-Моторс», расположенной в городе Тольятти, показывает превышения ПДК, в особенности по нефтепродуктам и тяжелым металлам (Таблица 4).

Таблица 6 - Санитарно- гигиенические исследования на предприятии ООО «Ориент- Моторс»

№ п/п	Определяемые показатели	Единицы измерения	Гигиенический норматив	Результаты исследования
1	Цветность	Градус	20	15 ± 2,5

2	Мутность	ЕФМ	2,6	1,6
3	Водородный показатель	ед. рН	6,0 – 9,0	7,2 ± 0,2
4	Окисляемость	мг/дм ³	5,0	1,04 ± 0,16
5	Аммиак	мг/дм ³	2,0	0,86 ± 0,13
6	Нитриты	мг/дм ³	3,0	0,013 ± 0,002
7	Нитраты	мг/дм ³	15,0	5,24 ± 0,79
8	Жесткость	мг/дм ³	7,0	5,3 ± 0,8
9	Сухой остаток	мг/дм ³	1000,0	350,0 ± 35,0
10	Хлориды	мг/дм ³	350,0	5,26 ± 0,79
11	Сульфаты	мг/дм ³	500,0	20,0 ± 3,0
12	СПАВ	мг/дм ³	0,5	5
13	Нефтепродукты	мг/дм ³	0,1	20,0
14	Железо	мг/дм ³	0,3 (0,01)	1,36 ± 0,2
15	Марганец	мг/дм ³	0,1 (0,5)	0,011 ± 0,002

В работе Юмагулов Н.И., Файзуллин И.И рассмотрена проблема загрязнения водоемов сточными водами, возникшими в результате мойки автомашин, образующихся на АТП ОАО «Башавтотранс» с. Караидель. На предприятии имеются пятикаскадные очистные сооружения, представляющие собой бетонные резервуары общей емкостью 800 м³. Отстойники занимают большие площади и обладают низкой степенью очистки воды. Водооборот на предприятии отсутствует. Шлам со дна отстойников выгружается и вывозится на полигон промышленных отходов. При использовании такого способа очистки возникает множество проблем, вызванное нерациональным использованием воды. Основная часть сточных вод предприятия образуется в результате мойки автомобилей. В ходе исследования в лаборатории экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды был проведен анализ

прошедшей через систему очистных сооружений воды, полученной в отделении мойки автотранспортных средств, результаты которой показаны в таблице 6.

Таблица 7- Исследование воды от автомойке после прохождения очистки

№	Показатели, ед. измерений	Результаты анализа		Нормативы ПДК СанПиН 2.1.5.980-00 (4630-88)	Методы анализа
		Шампунь	Слив		
1	Водородный показатель (рН), ед. рН	12,03 ± 0,35	7,34 ± 0,21	6,5 – 8,5	Потенциометрия
2	ХПК, мг O ₂ /дм ³	-	32,6 ± 9,8	15,0	Флуориметрический
3	Общая минерализация (сухой остаток), мг/дм ³	-	1033 ± 103	1000	Гравиметрия
4	Железо (суммарно), мг/дм ³	0,408 ± 0,041	0,354 ± 0,035	0,3	Атомно-абсорбционная спектрометрия
5	Марганец, мг/дм ³	0,013 ± 0,001	0,038 ± 0,004	0,03	Атомно-абсорбционная спектрометрия
6	Свинец, мг/дм ³	0,009 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,03	Атомно-абсорбционная спектрометрия
7	Кадмий (суммарно), мг/дм ³	0,0002 ± 0,0001	0,0008 ± 0,0001	0,001	Атомно-абсорбционная спектрометрия
8	Анионные поверхностно-	-	8,580 ± 0,858	0,5	Флуориметрический

	активные вещества (аПАВ), мг/дм ³				
--	--	--	--	--	--

Результаты проведенных анализов показали, что концентрация загрязняющих веществ воды не соответствуют нормативам ПДК СанПиН 2.1.5.980-00 (4630-88). При этом из всех образующих при обслуживании и мойке транспорта загрязнителей, наиболее опасными при загрязнении сточных вод являются – взвеси и нефтепродукты.

2.2 Загрязнение нефтепродуктами

Нефть представляет собой вязкую маслянистую жидкость, имеющую темно-коричневый цвет и обладающую слабой флуоресценцией. Основные компоненты нефти - углеводороды (до 98%) - подразделяются на 4 класса: парафины (алкены), циклопарафины, ароматические углеводороды, олефины (алкены). Нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными загрязняющими веществами в Мировом океане. Большие массы нефти поступают в моря по рекам, с бытовыми и ливневыми стоками.

Попадание нефти и её компонентов в окружающую среду вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик природной среды обитания, нарушает ход естественных биохимических процессов. Любой из классов нефтепродуктов может стать вредной примесью, загрязняющей воду.

В небольших концентрациях нефтяные загрязнения могут влиять на вкус и запах воды, а при больших содержаниях они образуют гигантские нефтяные пятна и становятся причиной экологических катастроф. Последние происходят при разливах нефти (например, при авариях танкеров в море или разрывах нефтяных трубопроводов) или при попадании больших количеств

стоков нефтеперерабатывающих или нефтехимических заводов в поверхностные и грунтовые воды.

Стоки попадающие в поверхностные воды, содержат бензин, керосин, топливные и смазочные масла, бензол, толуол, ксилолы, жирные кислоты, фенолы, глицериды, стероиды, пестициды и металлоорганические соединения. Перечисленные соединения составляют около 90% и выше от суммарного количества всех органических примесей.

Легкие нефтепродукты (например, бензин) частично растворяются в воде, но в основном образуют с водой эмульсии, тяжелые (минеральные масла и смазки) попадают на дно водоёмов и накапливаются в донных осадках.

Бензин представляет собой смесь насыщенных углеводородов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений с различным соотношением компонентов. Температуры кипения этих летучих органических соединений (ЛОС) лежат в интервале 40-200°C.

К минеральным маслам относятся как горючие, так и смазочные масла. Они представляют собой остатки от переработки нефти и состоят из большого числа компонентов, кипящих от 350°C и выше. Минеральные масла попадают в сточные воды многочисленными путями. В последние годы смазки и масла получили печальную известность из-за того вреда, который они причиняют окружающей среде при больших утечках. Ещё одна проблема связана с тем, что эти вещества легко загрязняют канализационные трубопроводы и решетки.

Помимо разливов нефти в результате различных аварий основное загрязнение воды нефтепродуктами создаётся за счёт сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических предприятий.

В сточных водах машиностроительных предприятий характерными являются следующие виды примесей:

- механические примеси органического и минерального происхождения, в том числе, гидроксиды металлов;
- стойкие и летучие нефтепродукты;
- эмульсии, стабилизированные различного рода добавками;
- растворенные токсичные соединения органического и неорганического происхождения (ионы металлов, фенолы, цианиды, сульфаты, сульфиды).

Один литр нефти покрывает поверхностной пленкой полгектара поверхности воды. Влияние нефти, керосина, бензина, мазута, смазочных масел на водоемы проявляется в ухудшении физических свойств воды (замутнение, изменение цвета, вкуса, запаха), растворении в воде токсических веществ, образовании поверхностной пленки, понижающей содержание в ней кислорода, а также осадка нефти на дне водоема.

2.3 Влияние тяжелых металлов на окружающую среду

Тяжелые металлы — химические элементы с высокой плотностью и атомной массой более 50. В эту группу входят Pb, Sn, Cd, Hg, Cr, Si, Zn, Ni, V, Co, Mo и др[4, 8]. Иногда включают элементы-металлоиды As, Sb, Se, Te, не относящиеся к металлам. Из металлов-загрязнителей приоритетными признаны Hg, Pb, Cd, Sn, Si, Mo, Cr, Ni, Co, Mn.

В результате хозяйственной деятельности человека тяжелые металлы поступают в окружающую среду в количествах, сопоставимых с количествами металлов, участвующих в природных процессах круговорота, что приводит к ее загрязнению. Наиболее существенные источники загрязнения окружающей среды — рудные регионы, промышленные стоки и газы, износ и коррозия оборудования, транспорт.

В настоящее время существует множество источников попадания тяжелых металлов в окружающую среду. Различают природные

(атмосферные осадки, естественная эрозия, стоки с почв) и антропогенные источники (промышленные отходы, промышленные стоки, добыча и выплавка металлов, процессы горения, рециркуляция твердых отходов) загрязнения ОС тяжёлыми металлами.

Водохранилища аккумулируют использованные промышленные и бытовые сточные воды, в том числе происходит накопление в них тяжёлых металлов в основном в илистом дне водоёмов. Металлы, в свою очередь, накапливаясь в водоёме, участвуют в различных сложных процессах.

Рассмотрим влияния различных металлов на окружающую среду.

Одними из множества источников загрязнения медью является транспорт, сельскохозяйственная промышленность (удобрения, содержащие различные соединения меди, пестициды), металлургическая промышленность (процесс сварки, цветная металлургия), автотранспорт. Выбросы медь содержащих вод в водные объекты, попадания меди из воздушной среды, хозяйственная деятельность, приводит к увеличению количества меди в поверхностных водах затем попадая на дно водоема.

Повышенное содержание меди опасно для биосистем и живых организмов. Предельно допустимые концентрации по меди равны 0,5 мг/л и превышение ПДК наносит вред окружающей среде [4].

Токсические свойства меди и ее соединений проявляются при больших концентрациях и для обитателей водной среды. Эти соединения попадают в воду в результате человеческой деятельности. Медь поглощается фитопланктоном, а затем передается по пищевой цепи более высокоорганизованным организмам. Токсический эффект меди оказывает сильное влияние на фитопланктон, ракообразных и рыб. Отходы, содержащие медь локализованы в отдельных районах у берегов, однако некоторая их часть выносится далеко за пределы территориальных вод. Такое неорганическое вещество, как медь, поглощается илистыми донными

осадками водотоков, принимающих сточные воды, а затем вместе с этими тонкими частицами транспортируется течением. Токсическое действие меди сильнее в кислой среде, чем в нейтральной или щелочной среде. Кислую среду в водоемах могут создавать основания или кислоты, оставшиеся после очистки в сточных водах. В кислых сточных водах медь достигает концентраций, смертельных для водных организмов. Медь, будучи в отдельности, в нейтральной среде, может быть не особенно токсична, но при взаимодействии с кадмием превращается в ядовитые соединения [39].

Таким образом, анализ литературных источников показал, что высокое содержание меди в воде – опасный фактор. Излишняя концентрация меди попадает через сточные воды в Куйбышевское водохранилище, что приводит не только к загрязнению воды, но также и к распространению меди по территории всего бассейна Куйбышевского водохранилища. Характерными загрязняющими веществами воды Куйбышевского водохранилища были соединения меди, трудноокисляемые органические вещества (по ХПК) и фенолы. Среднегодовые концентрации соединений меди в воде, как правило, изменялись от 1 до 5 ПДК в большинстве створов контроля, достигая 6–9 ПДК в створах выше и ниже г. Казань, где фиксировали наиболее высокие по водоему значения разовых концентраций – 13 и 14 ПДК [29]. Приплотинная зона водохранилища, у которой находится Тольятти, является самой неблагоприятной среди верхних Волжских и Камских водохранилищ. Непосредственно в приплотинной зоне средние значения ПДК по нефтепродуктам превышаются в 1,5 раза, по меди и марганцу в 8 раз, а максимально – разовые значения ПДК превышаются по меди и фенолам в 30 и более раз. Куйбышевское водохранилище слабопроточное, что способствует заиливанию и накоплению загрязнений [29].

Свинец один из наиболее токсичных металлов, автотранспорт привносит до 26000 тонн путем выхлопов из автомобилей. Основным

источником свинца является антропогенная составляющая. Свинец аккумулируется в атмосфере и литосфере. Этот металл имеет очень низкую биологическую доступность и накапливается в животноводческих кормах. В растения попадает через корневую систему. Свинец во взвешенном состоянии составляет от 15 до 83 % всей его доли в ОС. Он практически отсутствует в форме свободных ионов в водной среде. Свинец содержится в растворенных формах примерно 3 мкг/л в незагрязненных водах.

Источниками никеля является металлургическая промышленность, сельскохозяйственная, значительное количество поступает при сжигании топлива. Пыль один из источников естественного попадания никеля в окружающую среду. Большинство никеля в ОС связано с другими формами соединений, взвесью (от 5 до 98 %). 90% переносится частицами размерам 0,2-20 мкм. Никель в природных незагрязненных водах содержится в пределах 1-3 мкг/л. Его содержание на фоне выбросов никельсодержащих стоков может увеличиваться до 50 мкг/л. В никельсодержащих почвах до 200 мкг/л. Никель находится в незначительном количестве в донных осадках (50-100 мкг/кг).

Важным в биологическом отношении элементом является цинк. В почву он поступает с помощью ее удобрения и через промышленность. В двухвалентной форме цинк находится при нейтральной среде, эта форма позволяет происходить процессу сорбции минеральными веществами во взвешенной форме и органическими веществами.

Цинк в растворенной форме в незагрязненных пресноводных системах колеблется от 0,5 до 15 мкг/л. Более высокие содержания характерны для водных систем промышленных территорий. Уровни общего содержания цинка в донных отложениях пресноводных систем в районах добычи металлов превышают 1000 мг/кг сухого веса. Более низкие уровни

содержания характерны для рек, протекающих через городские районы; в незагрязненных зонах его содержание не превышает 50 мг/кг.

Кадмий один из опаснейших токсикантов. Этот металл отнесен Всемирной организацией здравоохранения к числу наиболее вредных для здоровья. Кадмий содержится в мазутах и других тяжелых нефтяных остатках, в каменном угле, его используют для кадмирования неблагородных металлов. Источниками загрязнения кадмием являются электронная и лакокрасочная промышленность, осадки сточных вод, сапропеля, фосфорные удобрения (содержат от 5 до 100 мг/кг). В водоемах кадмий почти исключительно встречается в виде двухвалентного катиона, в виде органических соединений его нет. Токсичность кадмия в водоемах зависит от жесткости воды, кислотности, содержания ионов и металлов.

Сброс промышленных сточных вод в реки и моря приводит к повышению в них концентрации токсичных ионов тяжелых металлов, например кадмия, ртути и свинца. Существенная их часть поглощается или адсорбируется определенными веществами, и это иногда называют процессом самоочищения. Однако в замкнутых бассейнах тяжелые металлы могут достигать опасно высоких уровней.

Определенный вклад в повышение концентрации тяжелых металлов в воде вносят и кислотные дожди. Они способны растворять в грунте минералы, что приводит к увеличению содержания в воде ионов тяжелых металлов. С атомных электростанций в круговорот воды в природе попадают радиоактивные отходы.

Тяжелые металлы очень токсичны, хотя многие из них необходимы в микроколичествах различным организмам (медь, марганец, хром, молибден, ванадий). Они легко образуют соединения и комплексы с органическими веществами в растворах и в организме, хорошо усваиваются организмами из воды и передаются по пищевой цепи.

Опасность тяжелых металлов обусловлена их способностью к биоаккумуляции и концентрированию при движении по трофической цепи. Тяжелые металлы нельзя разрушить или преобразовать в ходе химических процессов. Кроме того, удаление тяжелых металлов из организма затруднено, поскольку они прочно связываются с белками и другими компонентами клеточных структур. Металлы, поступающие в окружающую среду, концентрируются в гумусосодержащем слое почвы, в донных осадках водоемов, в кормах и продуктах. Высокие концентрации тяжелых металлов в природных средах оказывают токсичное действие на животных и растения, что приводит к подавлению развития биоты, снижению биологического разнообразия и продуктивности экосистем. Действие тяжелых металлов на организм человека не только токсическое, но может приводить и к онкологическим заболеваниям[11, 14].

В биофильтрах, биосорберах металлы поглощаются биопленкой, иммобилизованной на поверхности загрузки. Вариантом биосорбционного метода является использование не нативной, а инактивированной или модифицированной биомассы, а также выделенных из нее или других материалов биополимеров, обладающих повышенным сродством к металлам и радионуклидам.

При использовании биосорбентов на основе мертвых клеток нет необходимости поддерживать оптимальные для живых клеток параметры среды и вносить питательные вещества. Кроме того, мертвую биомассу можно подвергать различным видам предварительной обработки с целью повышения ее емкости и селективности. Эти биосорбенты могут работать при условиях, ингибирующих жизнедеятельность живых клеток[19].

В биосорбционных методах тяжелые металлы и радионуклиды адсорбируются на поверхности клеток микроорганизмов, а также включаются в отдельных случаях внутрь клеток. Сорбенты, полученные на

основе клеток микроорганизмов, по эффективности сравнимы с техническими адсорбентами: ионообменными смолами, активными углями, традиционно используемыми для извлечения тяжелых металлов и радионуклидов. Селективность же первых может быть выше.

Многие бактерии (особенно актиномицеты), дрожжи, мицелиальные грибы, одноклеточные водоросли способны аккумулировать тяжелые металлы и радионуклиды в количестве в тысячи и миллионы раз превышающем их физиологические потребности. Содержание тяжелых металлов может достигать 10—20% и более на единицу сухой массы микроорганизмов.

Металлы и радионуклиды сорбируются и живыми, и мертвыми клетками, при этом мертвая биомасса, как правило, обладает большей сорбционной способностью. Тяжелые металлы могут концентрироваться и внутри клеток, и на их поверхности.

В процессе накопления металла важную роль играют устойчивость микроорганизмов к металлу и адаптация их к химическому составу среды обитания. Микроорганизмы, выделенные из биогеохимических провинций с высоким содержанием металлов, больше накапливают эти металлы и более устойчивы к их высоким концентрациям в среде[8,10].

Современные генно-инженерные методы, белковая инженерия позволяют создавать штаммы микроорганизмов, обладающие повышенной способностью аккумуляции и удаления металлов из природных сред. Так, при клонировании и экспрессии генов, ответственных за синтез белков-металлотIONEИНОВ, можно повысить уровень специфического связывания металла организмом и толерантность его к тяжелым металлам[17, 19]. Методами белковой инженерии может быть повышено сродство белков к тяжелым металлам и радионуклидам.

При использовании биосорбентов на основе мертвых клеток нет необходимости поддерживать оптимальные для живых клеток параметры среды и вносить питательные вещества. Кроме того, мертвую биомассу можно подвергать различным видам предварительной обработки с целью повышения ее емкости и селективности. Эти биосорбенты могут работать при условиях, ингибирующих жизнедеятельность живых клеток.

Сорбционные свойства микробной биомассы можно изменить обработкой при повышенных температурах, действием щелочей или кислот, органических растворителей, детергентов. Так, сорбенты на основе метанооксиляющих бактерий *Methanococcus capsulatus*, иммобилизованной биомассы бактерий *Bacillus subtilis*, мицелия микроскопических грибов *Mucor mucedo*, *Rhizomucor michei*, мицелиальных отходов продуцентов антибиотиков, обработанных растворами NaOH или KOH при температуре 50—100 °С, способны связывать катионы тяжелых металлов в количестве до 100—200 мг/г [16, 22]. Гранулированные сорбенты, полученные на основе бурой морской водоросли ламинарии путем ее высокотемпературной обработки щелочью и альгиновой кислотой, эффективны для изъятия большинства металлов.

Уменьшение или увеличение сорбционной способности модифицированной биомассы определяется механизмом поглощения металла и изменением свойств центров связывания на поверхности клеток.

Для широкого применения биосорбентов необходима недорогая биомасса, обладающая высокой емкостью, селективностью и обеспечивающая поглощение по меньшей мере 90% металла из раствора. Биосорбенты должны быть компактными, механически прочными, не подвергаться вымыванию, сжатию, заиливанию, не налипать на рабочих поверхностях аппаратов, выдерживать значительные нагрузки без постоянной смены сорбента, действие химических реагентов, таких как

кислоты и щелочи[11, 14]. Связанный металл должен легко удаляться, а поглотитель повторно использоваться. Такие сорбенты могут быть получены на основе иммобилизованных клеток.

В настоящее время разработаны промышленные биосорбенты многократного действия, обладающие необходимыми технологическими и экономическими характеристиками, которые позволяют не только очищать загрязненные водные среды, но и разрабатывать экономичные технологии выделения ценных металлов из отходов и обедненных руд, что значительно расширяет потенциальный рынок сбыта. Такие сорбенты получают путем иммобилизации клеток микроорганизмов на носителях, химической модификацией с полимеробразующими реагентами в виде гранул, пластин, волокон, различных пористых материалов. В ряде случаев с целью снижения стоимости биосорбентов они могут быть получены из отходов биотехнологических производств. Некоторые микроорганизмы, например грибы-микросциеты *A. niger* и *R. arrhizus* могут быть выращены в форме гранул, которые имеют аналогичные свойства иммобилизованных частиц и более технологичны в использовании[13, 17].

Для очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов наиболее перспективными являются природные сорбенты. Для биосорбционного фильтра выбираем ионообменную смолу, яичную скорлупу и лигнин.

В состав цеолита входят оксиды кремния и алюминия, а также хлорит, кальцит, гидроксиды железа, оксиды кальция, калия, натрия, магния, железа, титана и фосфора. Кристаллическая структура цеолита позволяет ему сорбировать ионы растворенных в воде металлов, а для воспроизведения обратного процесса необходимо химическое воздействие.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ЛОС С БИОСОРБЦИОННЫМ МОДУЛЕМ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД АВТОМОЙКИ

3.1 Разработка биосорбционного модуля для автомойки

На основе анализа существующих технологий, методов и систем локальной очистки вод нами предложены решения для эффективной очистки вод от различных загрязнений. В основу разработанной нами системы очистки мы взяли комбинацию модульных блоков наиболее эффективных при очистке воды от нефтепродуктов и тяжелых металлов.

Анализ состава сточных вод автомоечной станции показал преобладание в них нефтепродуктов и тяжелых металлов. Для проведения эффективной очистки от нефтепродуктов мы разработали модуль очистки на основе применения биологических методов. В качестве адсорбентов было предложено использовать альтернативу используемым в промышленности сорбентам в виде природных адсорбентов. Для загрузки в биосорбер предлагается использовать следующие адсорбенты: керамзит, модифицированные древесные опилки, цеолиты, шунгит, имеющие высокую сорбционную способность к нефтепродуктам. В качестве адсорбента селективного к тяжелым металлам предлагается использовать доломит, торф, различные виды глин и их модификаций.

Сложность состава сточных вод автопредприятий и наличие сопутствующих загрязнений, таких как фенолы, тяжёлые металлы, ПАВ, взвешенные дисперсные вещества, обуславливают сложность процесса очистки промышленных стоков. Если грубодисперсные включения могут быть удалены из воды механическими методами, то для разрушения микроэмульсий, извлечения водорастворимых компонентов наилучший эффект дает процесс сорбции.

В качестве решений нами предлагается использовать в сорбционном модуле ЛОС разработанные комплексы сорбентов на основе

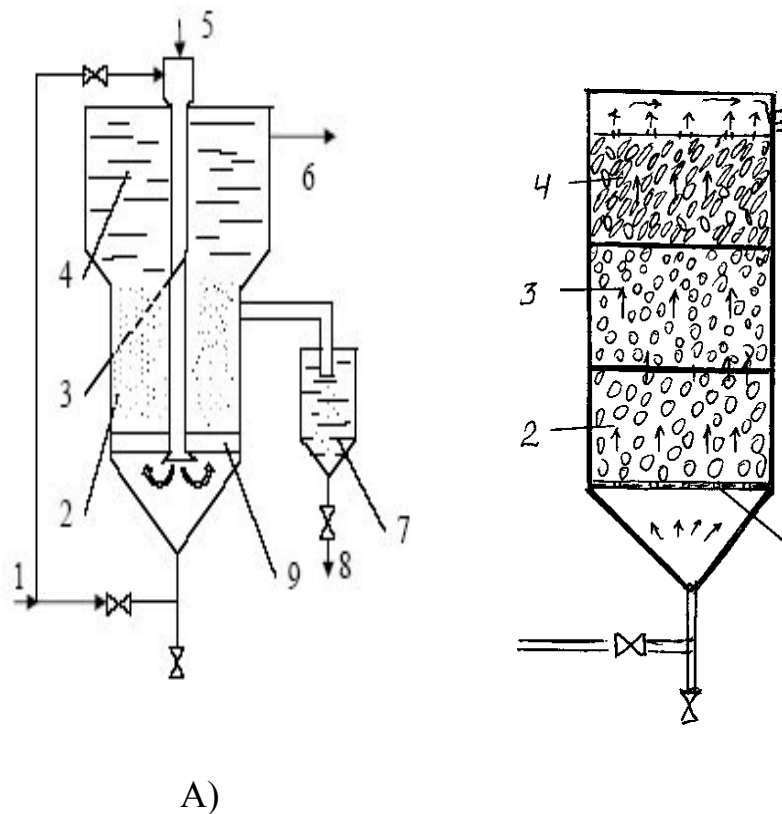
модифицированных опилок и глины для эффективной очистки вод как от органических загрязняющих веществ (нефтепродуктов, фенолов), так и от ионов тяжёлых металлов.

Разработанная нами модель ЛОС отличается

- простотой конструкции;
- эффективностью очистки от различных загрязняющих веществ, особенно от нефтепродуктов и тяжёлых металлов,
- экономичностью,
- надёжностью;
- экологичностью;
- отработанные сорбенты можно утилизировать методом компостирования с предварительным обезвреживанием от тяжёлых металлов методом электродиализа и возвращать в биогенный круговорот.

В зависимости от состава сточных вод, вида и крупности сорбента, области применения метода сорбционной очистки, места расположения адсорберов в общем комплексе очистных сооружений применяют тот или иной тип адсорбера и схему сорбционной очистки. Так, наиболее простым является насыпной фильтр, который представляет собой колонну с сорбентом в неподвижном слое, через который пропускается сточная вода. Наиболее целесообразное направление фильтрования пробы - снизу вверх - таким образом, осуществляется заполнение колонны по всему сечению равномерно. Так же, попадающих в слой сорбента вместе со сточной водой, легко вытесняются пузырьки газов. Типичная схема установки приведена на рисунке 7.

Такая установка представляет собой колонну высотой 4 м. К верхней части присоединен цилиндр диаметром в 2,5 раза больше диаметра основной колонны. Центральный угол конического днища зависит от радиуса колонны ($30^\circ - 60^\circ$).



А) Цилиндрический одноярусный адсорбер: 1 – подача воды, 2 – цилиндрическая колонна, 3 – центральная труба с диффузором, 4 – царга, 5 – подача сорбента, 6 – выпуск обработанной сточной воды, 7 – сгуститель сорбента, 8 – выпуск отработанного сорбента, 9 – распределительная решетка [10];

Б) Цилиндрический многоярусный (модульный) адсорбер: 1 – подача воды; 2 – модуль с гранулированным новым комплексом сорбентов на основе глины № 1; 3 – модуль с комплексом сорбентов № 2; 4 – модуль с комплексом сорбентов № 3; 5 – выпуск очищенной сточной воды; 6 – распределительная решётка

Рисунок 7 - Цилиндрический одноярусный многоярусный адсорбер

Под коническим днищем расположена распределительная решетка с отверстиями 5 – 10 мм и шагом отверстий около 10 мм. Непосредственно на нее загружается активированный уголь, размер частиц которого составляет

0,25 – 1 мм. Высота неподвижного слоя составляет 2,5 – 2,7 м. В нижнюю часть установки либо через боковой патрубок тройника, подсоединенного к коническому днищу, либо через центральную трубу, которая заканчивается диффузором под решеткой, поступает сточная вода со скоростью, обеспечивающей относительное расширение слоя 1,5 – 1,6. В аппарат из бункера сорбент равномерно подается автоматическим дозатором в виде суспензии. В расширенную часть центральной трубы в колонну адсорбера подается сточная вода, в которой она смешивается с сорбентом. Через диффузор под решетку поступает образовавшаяся суспензия, продавливается через ее отверстия и задерживается. В верхней части кольцевого желоба цилиндра отводится обработанная сточная вода [16].

На основе анализа существующих технологий, методов и систем локальной очистки вод нами предложены решения по созданию сорбционных модулей для эффективной очистки вод от различных загрязнений. В основу разработанной нами системы очистки был взят адсорбер в виде многоярусной цилиндрической колонны с модулями (катриджами), заполненными полученными экспериментально гранулированными комплексами новых сорбентов на основе опилок и глины и различных активных добавок, улучшающих сорбционные свойства сорбентов. В отличие от существующего простого цилиндрического адсорбера мы предлагаем усилить сорбционную очистку за счёт применения 3-х модульных блоков с сорбентами наиболее эффективными и селективными при очистке вод как от органических загрязняющих веществ (фенолов, нефтепродуктов), так и от неорганических загрязнителей – в особенности от ионов тяжёлых металлов.

Предлагаемая нами конструкция биосорбционного модуля включает в себя три модуля с различной засыпкой селективных сорбентов в зависимости от состава загрязнённых вод (рисунок 15). Функциональным

ядром установки являются используемые новые сорбенты, полученные нами экспериментально на основе модифицированных опилок и глины.

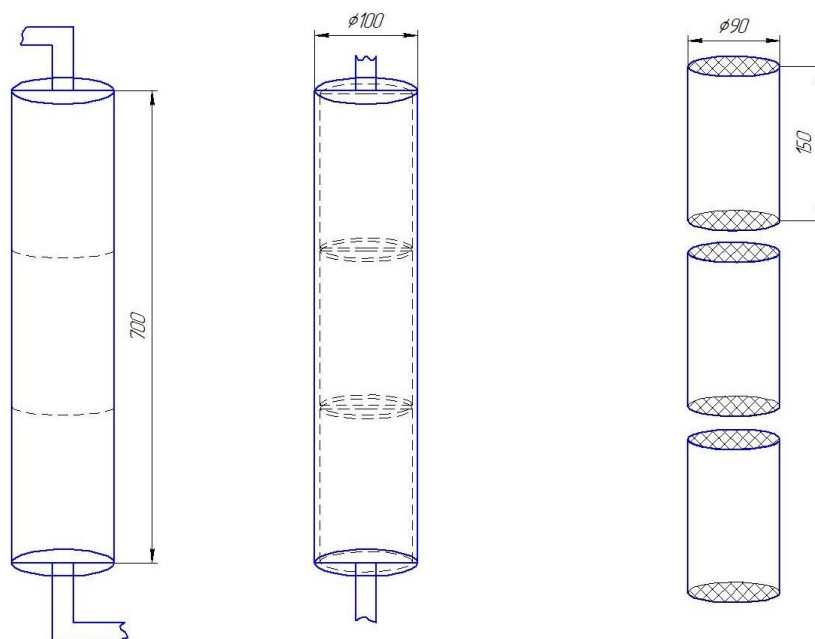


Рисунок 8 - Биосорбционный модуль для очистки сточных вод автопредприятий

3.2 Экспериментальное получение и исследования сорбентов для биофильтра

Для улучшения сорбционной очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений были разработаны и экспериментально апробированы новые, эффективные и дешевые сорбенты на основе растительных отходов (древесных опилок и лузги подсолнечника) и глин, путем модифицирования структуры природных сорбентов и создания новых композиций с улучшенными сорбционными свойствами.

В настоящее время использование древесных опилок для сорбции фенолов, ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из сточных вод является объектом многих исследований. Это природный материал, образующийся в большом количестве в качестве отхода и имеющий низкую стоимость.

Возможность использования древесных опилок в качестве сорбента обусловлена в значительной степени наличием в его составе лигнина. В его структуре присутствуют гидроксильные, карбоксильные и фенольные группы, связывающие катионы металлов. В результате получения нефтепоглощающих сорбентов на основе древесных опилок, показано, что наилучшими эксплуатационными качествами обладают сорбенты на основе опилок из еловых и сосновых пород древесины [12].

Непосредственное применение опилок в качестве сорбентов ограничивается в силу их невысоких сорбционных характеристик.

С целью увеличения сорбционной емкости опилки модифицировались термической обработкой и 5 %-ым раствором ортофосфорной кислоты.

Исследуемый сорбент засыпали в делительную воронку ВД-1-125. Диаметр воронки 40 мм, высота 160 мм, масса загрузки 60 г. Раствор при фильтрации пропускали в направлении снизу вверх. Для того, чтобы скомпенсировать небольшой объем загрузки, фильтрацию модельного раствора проводили по циркулирующему механизму через сорбент в течении 1 часа. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74).



А.



Б.

Рисунок 9 – Исследования эффективности сорбционной очистки модельных растворов: А) на адсорбционной колонне (динамическая); Б) на мешалках (статическая сорбция)

По конечным и начальным концентрациям определяли эффективность (Э) очистки модельного раствора фенола:

$$\text{Э} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрации раствора, мг/л.

Анализ эффективности (Э) очистки модельного раствора фенола разными модификациями сорбентов, полученных на основе природных материалов и отходов, показал наиболее высокую эффективность сорбента созданного на основе модификации опилок – 76 % (таблица 1). Эффективность очистки воды от фенола этого сорбента в 3 раза превышала эффективность очистки известным сорбентом – активированным углём БАУ – А, взятого в качестве эталонного для сравнения. Модифицированная лузга подсолнечника показала сравнительно меньшую эффективность в сорбции фенолов при пропускании модельного раствора через сорбционную колонку (рисунок 9).

Таблица 8 – Экспериментальное определение эффективности очистки модельного раствора от фенола при пропускании через модифицированные сорбенты на сорбционной колонне

№ образца	Вид сорбента	Масса загрузки, г	Исходная концентрация фенола, мг/л	Остаточная концентрация фенола, мг/л	Эффективность (Э) очистки модельного раствора от фенола, %
1	Модифицированные опилки (H_3PO_4)	1	225	53	76,4
2	Модифицированная лузга подсолнечника (H_3PO_4)	1	225	185	17,8
3	Модифицированная лузга ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{ZnCl}_2$)	1	215	175,8	18,2

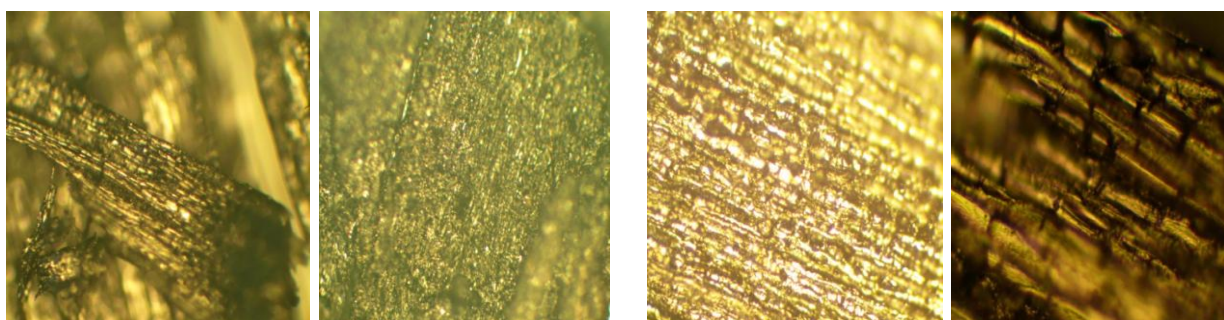
Продолжение таблицы 8

4	Модифицированные опилки (H ₃ PO ₄)+сухие опилки+доломит+белая глина+вода	1	207	175,5	15,2
5	Уголь БАУ-А	1	215	166	22,8

Объем раствора, пропускаемый через колонну 10 мл
 Структуру, особенности морфологии исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000). Анализ сорбции фенола определяли на спектрофлуориметре (RF-6000 Shimadzu).

Для увеличения пористости и лучшего закрепления частиц глины опилки предварительно подвергались модификации. В качестве модификатора использовались растворы: 5 %-ый раствор ортофосфорной кислоты.

Поверхность материалов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера на рисунке 3 представлена микрофотография поверхности материала на основе лузги подсолнечника и опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой и термической обработкой (рисунок 10).



А)

Б)

Рисунок 10 – Модификации сорбентов А)лузги подсолнечника и Б) опилок

На микрофотографиях структуры сорбентов видно, что адсорбент лузги обладает нерегулярной и мелкопористой поверхностью. Причём после модификации количество мелких пор заметно увеличилось. Микрофотографии опилок до и после модификации показали наличие крупных продолговатых пор и увеличение размеров пор после модификации опилок. Такие изменения структуры сорбентов после модификации могут привести к более эффективной адсорбции фенолов за счет более развитой внутренней поверхности и большей пористости модифицированных материалов.

Таблица 9 - Исследования на магнитной мешалке эффективности очистки модельного раствора фенола с помощью сорбционных комплексов

Комплекс сорбентов	Масса загрузки, г	Исходная концентрация фенола, мг/л	Остаточная концентрация фенола, мг/л	Эффективность (Э) очистки модельного раствора от фенола, %
Модифицированные опилки (H ₃ PO ₄)+сухие опилки+доломит+белая глина+вода	1	207	148,6	28,2
(H ₃ PO ₄)(2х)+сухие опилки(2х) +белая глина+вода	1	200.6	72.3	63,9
(H ₃ PO ₄)(3х)+сухие опилки(3х)+белая глина+вода	1	200	64	68
(H ₃ PO ₄)(4х)+сухие опилки(4х) +белая глина+вода	1	200	69	65,5

Продолжение таблицы 9

(H ₃ PO ₄)(2x)+сухие опилки +белая глина(2x)+вода	1	200	110	45
(H ₃ PO ₄)(3x)+сухие опилки +белая глина(3x)+вода	1	200	118	41
(H ₃ PO ₄)(2x)+сухие опилки +белая глина(2x)+вода	1	200	119	40,5
(H ₃ PO ₄) +сухие опилки +белая глина+вода+кокос. волокно	1	200	70,5	65

Объем раствора, заливаемый в колбу 20 мл.

Полученная смесь подвергалась высушиванию, измельчению и последующей термической обработке. Таким образом, нами были получены новые фильтровально-сорбционные материалы на основе древесных опилок и глин, обладающих выраженными сорбционно-ионообменными свойствами.

В работе использовали глину из месторождений Самарского региона и еловые опилки. Исходную глину предварительно измельчали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100 со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут.

Далее, для улучшения характеристик исходной глины ее обогащали путем просеивания через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм.

Предлагаемые сорбенты, при сохранении качества очистки воды состоят из более дешевого и распространенного сырья, чем существующие аналоги в виде активированных углей и силикагелей.

На основании проведенных исследований выявлено, что сорбент на основе глины и модифицированных древесных опилок может применяться для очистки воды от фенолов.

Для создания сорбционного материала селективного к тяжёлым металлам использовали глину из месторождений Самарского региона. Исходную глину предварительно измельчали сначала в фарфоровой ступке, а затем в шаровой мельнице Retsch PM 100 со скоростью вращения 3000 об/мин в течении 30 минут. Таким же образом были подготовлены другие материалы: торф, древесная зола, доломит. Далее, для улучшения характеристик исходной глины ее обогащали путем просеивания через стальное сито с диаметром ячейки 40 мкм. После измельчения торф подвергали пирролитическому отжигу без доступа кислорода при 600 °С в течении 15 минут в муфельной печи Snol 8,2/1100. Подготовленные компоненты смешивали в определенном составе, указанном в таблице 1 в качестве связующего материала добавляли эмульсию поливинилацетата в воде или дистиллированную воду. Полученную массу формировали в кубическую форму с размером ребра 3-5 мм, и отправляли на сушку при 100 °С в течении 2-4 часов и отжиг в муфельную печь в кислородсодержащую среду при 800-1100 °С в течении 2-4 часов с охлаждением в муфельной печи.

Анализ эффективности работы сорбентов оценивали по степени очистки модельного раствора, который содержал растворенные соли металлов в концентрации: Al - 15,85 мг/л, Cu – 1,6 мг/л, Mo – 2,31 мг/л, Pb – 5,36 мг/л, Zn – 22,72 мг/л, а так же фенолов в концентрации 1250 мкг/л. Эти концентрации близки к средним после стадии биологической очистки на нефтеперерабатывающих предприятиях [2].

Гранулированный сорбент засыпали в делительную воронку ВД-1-125. Диаметр воронки 40 мм, высота 160 мм, масса загрузки 60 г. Раствор при фильтрации пропускали в направлении снизу вверх. Для того, чтобы

скомпенсировать небольшой объем загрузки, фильтрацию модельного раствора проводили по циркулирующему механизму через сорбент в течении 1 часа. В качестве эталонного сорбента был взят активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74).

Структуру, особенности морфологии исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000), удельную поверхность определяли методом газо-адсорбционной порозиметрии (Thermo Scientific Surfer), плотность методом гидростатического взвешивания (на весах НТ 224RCE с помощью комплекта НТR-DK). Химический состав поверхности образцов определяли ИК-спектрометрией (IRTracer-100 Shimadzu), химический состав исходной глины - рентгенофлуоресцентной спектроскопией (EDX 8000 Shimadzu), анализ размера частиц исходной глины исследовали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц (SALD-2300 Shimadzu), анализ сорбции металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA 7000, сорбционную емкость определяли по метиленовому синему на УФ-спектрофотометре (ПЭ-5400УФ), анализ сорбции фенола определяли на спектрофлуориметре (RF-6000 Shimadzu).

Состав исходных глин, определенный методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии показал (таблица 9), что химический состав используемых образцов отличается, однако, в основном в состав входят одинаковые компоненты, но разной концентрацией.

Таблица 10 – Результаты анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре химического состава исходных глин

Химический состав глины №1			Химический состав глины №2		
Элемент	Концентрация, (%)	3σ, (%)	Элемент	Концентрация, (%)	3σ, (%)
SiO ₂	53,94	0,97	SiO ₂	52,89	0,73

Продолжение таблицы 10

Fe ₂ O ₃	22,17	0,06	Al ₂ O ₃	31,42	1,01
CaO	10,58	0,08	Fe ₂ O ₃	8,09	0,03
Al ₂ O ₃	5,17	0,92	TiO ₂	3,13	0,04
K ₂ O	3,12	0,03	K ₂ O	1,93	0,02
TiO ₂	1,54	0,04	ZrO ₂	0,84	0,03
ZrO ₂	1,26	0,05	CaO	0,43	0,01

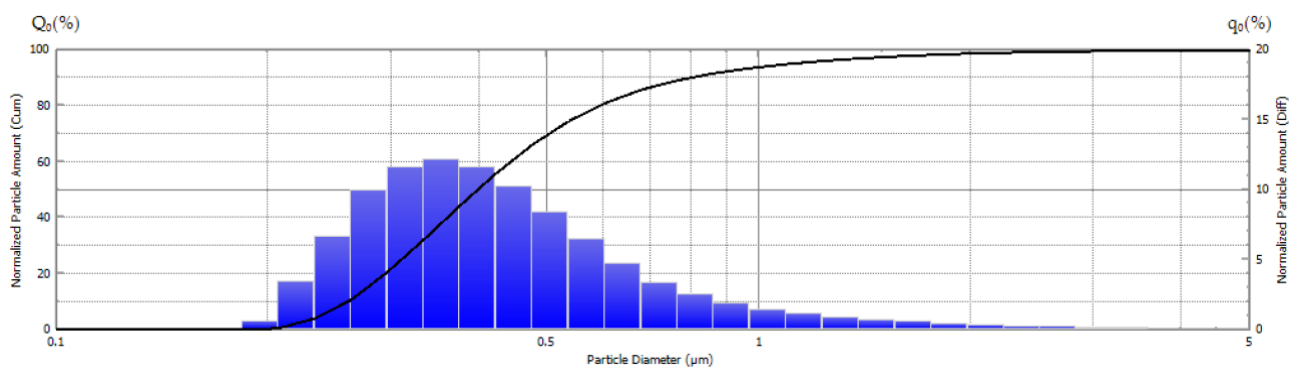
Таким образом, варьируя соотношение глин в сорбенте можно контролировать концентрацию таких. При этом, размер исходных частиц глин, определенный методом лазерной дифракции, составляет 397 нм и 392 нм для глины 1 и 2 соответственно (рисунок 1). компонентов как: окись кремния, железа кальция, алюминия и т. д. Это означает, что мостиковые связи сорбента образуются в месте соединения частиц глины, т. е. в районе 400 нм.

Так как, в результате термообработки происходит выгорание органических компонентов, добавленных в смесь на стадии формирования гранул, то в сорбенте образуется пористая структура. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает наличие развитого рельефа и макропор размером около 1 мкм (рисунок 2).

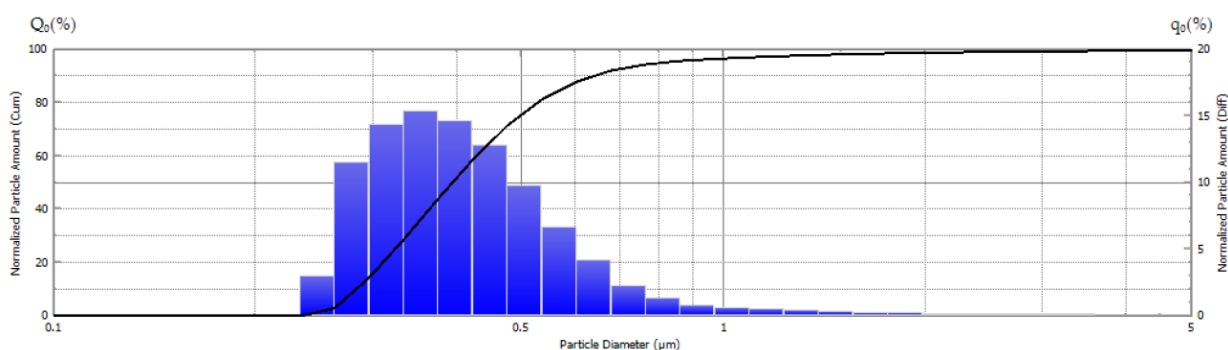
Для определения удельной поверхности образцы сорбента предварительно дегазировали при 350 °С 4 часа. В качестве адсорбата использовали газ азот, температура адсорбции 77 К. График изотермы адсорбции/десорбции представленный на рисунке 3, является типичным для макропористых образцов. Удельная поверхность образцов порядка 2 м²/г.

Полученный сорбент имеет форму кубических гранул со средней фракцией 5 мм. Значение плотности сорбентов, определенная методом гидростатического взвешивания, представлены в таблице 3.

ИК-спектры поверхности полученных образцов представлены на рисунке 4. Форма полос и интенсивность свидетельствует о наличии определенных силикатных и алюмосиликатных молекулярных группировок в различных состояниях. Полосу 1373 см^{-1} можно интерпретировать как ассиметричные колебания внешних Si-O-связей. Очень слабые полосы на 692 и 797 см^{-1} в образцах можно объяснить связями Si-O-Si (Al) с искажением тетраэдрических и октаэдрических слоев. В частности, колебаниям Si-O-Si, включающим мостиковый кислород, а полоса 792 см^{-1} – к валентным симметричным колебаниям Si-O-Si, характерных для кремния в тетраэдре SiO_4 . Появление слабой полосы поглощения при 606 см^{-1} может соответствовать колебаниям связи Fe-OH в FeOOH. Из гидроокиси железа в процессе термообработки формируется α -фаза гематита. Полосы в районе 3455 и 1842 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям Н-О-Н.



а)

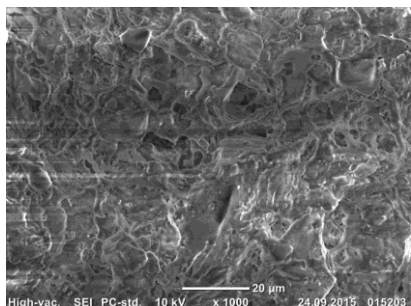


б)

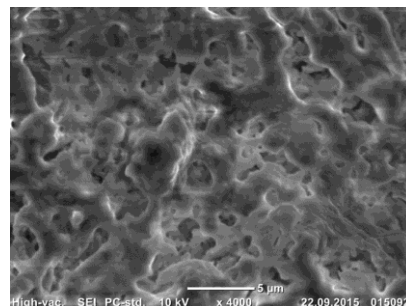
Рисунок 11 – Результаты измерения распределения частиц глины №1 (а)

и глины №2 (б) по размерам

Анализ фильтрата на содержание металлов проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии, путем атомизации образца в графитовой печи. Концентрацию металлов определяли путем построения градуировочной зависимости известного образца от интенсивности абсорбции.



а)



б)

Рисунок12 – Морфология поверхности образцов сорбентов

Результаты анализа полученных растворов приведены на рисунке 5, концентрация анализируемых растворов приведена в процентном количестве. Как видно из полученных данных разработанные сорбенты практически все металлы очищают с эффективностью близкой к эталонному, а в некоторых случаях даже и лучше, например, медь, молибден, цинк.

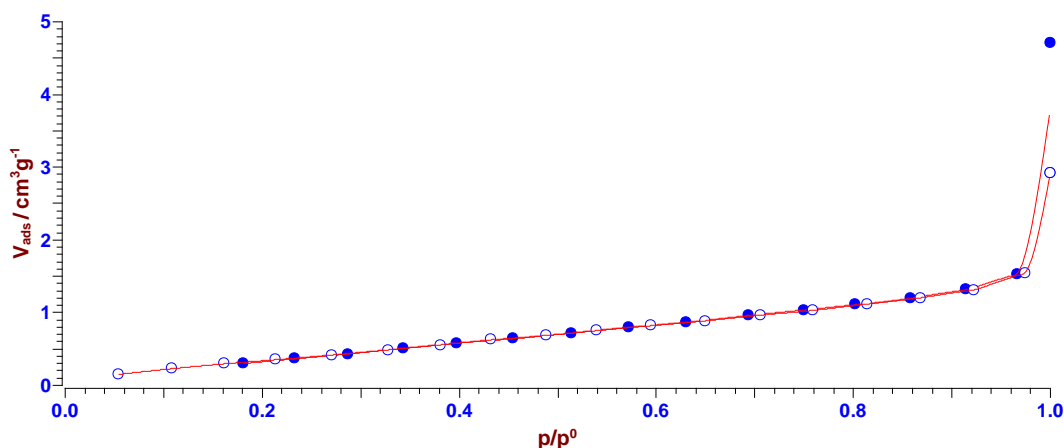


Рисунок 13 - График изотермы адсорбции/десорбции образцов

Определение сорбционной емкости по метиленовому синему (МС) проводилось методом УФ-спектрофотометрии и выявлено высокое значение для образца №3 (рис.13).

Определение сорбции фенола проводилось методом спектрофлуориметрии. Результаты представлены на рисунке 7. При этом образец №3 показал наилучшую сорбционную способность на фенол.

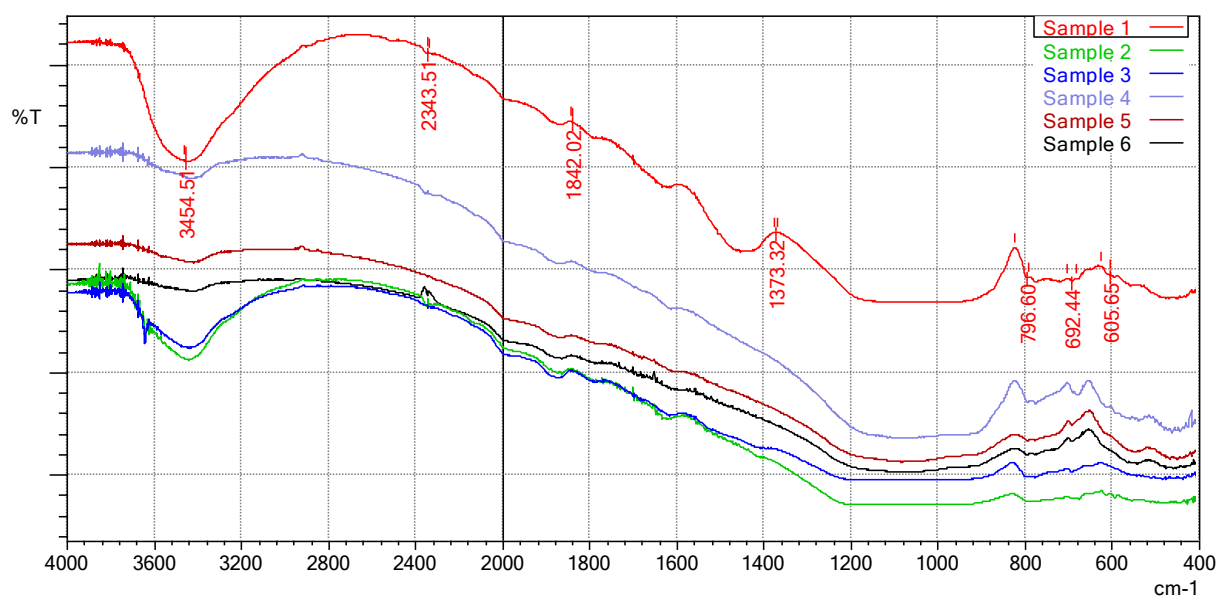


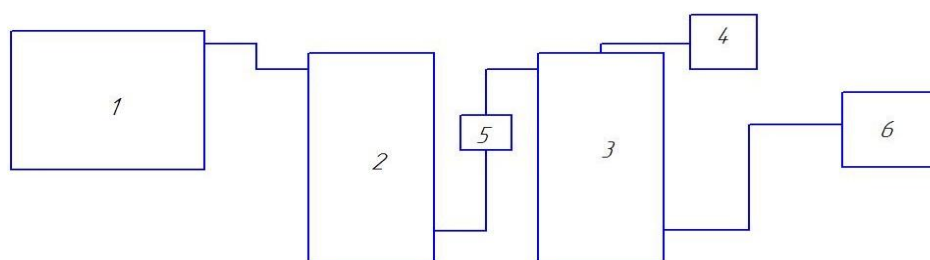
Рисунок 14 – ИК-спектры поверхности образцов сорбентов

Показано, что модификация глины способствует развитию пористости и удельной поверхности. Представленные результаты подтверждают эффективность сорбции метиленового синего, фенола и ионов металлов из водных растворов.

Предлагаемые сорбенты, при сохранении качества очистки воды состоят из более дешевого и распространенного сырья, чем существующие аналоги в виде активированных углей и силикагелей. Данный сорбент можно рекомендовать для доочистки сточных вод малых автопредприятий, а также нефтеперерабатывающих заводов от фенолов и тяжелых металлов и текстильных предприятий от органических красителей.

3.3 Разработка технологической схемы ЛОС замкнутого типа для автомойки

Одним из перспективных направлений в области охраны водных источников от загрязнений является не только разработка эффективных систем очистки, а также повторное или многократное использование сточных вод в системах водоснабжения предприятия. Мы решили усилить эффект очистки сточных вод автомойки, предлагая не только эффективную ЛОС с биосорбционным модулем для эффективной и экономичной очистки вод от нефтепродуктов, тяжёлых металлов и других загрязняющих веществ автомойки, но и вторично использовать воду в замкнутом водооборотном водоснабжении. В предлагаемой нами схеме ЛОС вода после очистки поступает в приёмник очищенной воды и возвращается на автопредприятие для автопредприятие для вторичного использования. Таким образом, достигается максимальное снижение токсической нагрузки сточных вод автомойки на окружающую среду и осуществляется экономия используемой воды на автопредприятии, а также сокращается объём потребляемой воды автопредприятием. Достижимый двойной эффект от предлагаемых решений является реальной перспективой перехода малого автопредприятия на экологичную деятельность, снижает риски воздействия на окружающую среду и необходимости внесения платы на несоответствие нормативным показателям ПДК загрязняющих веществ в сточных водах автопредприятий.



1-приемный отстойник, 2-фильтр с послойной загрузкой, 3-биосорбер, 4-аэратор, 5-насос для перекачивания жидкости, 6- приемник очищенной воды

Рисунок 15 - Схема технологических элементов ЛОС

Таким образом, использование оборотного водоснабжения с системой биосорбционной очистки позволят не только уменьшить количество сбрасываемых в окружающую среду загрязнённых сточных вод, но и сократить объем потребляемой воды. Кроме того, отходы сорбентов после использования в биосорбционном модуле подлежат полной дальнейшей утилизации с использованием технологий компостирования и избирательного извлечения тяжёлых металлов.

ГЛАВА 4. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Оценка ущерба от загрязнений автопредприятиями без ЛОС на примере автомойки

На основании Федерального закона от 10.01.2002 №7-ФЗ «Об охране окружающей среды» все предприятия, оказывающие на окружающую среду негативное воздействие, обязаны платить экологические платежи. К этому числу так же относятся и автопредприятия [1]. В Самарской области более четырех тысяч обслуживающих автотранспорт предприятий. Из них услугами мойки занимается пятая часть, что составляет более пятисот предприятий.

Обоснование данных для расчета. По нормам МГСН для ориентировочных расчетов расходуемой воды, на мойку одной машины рекомендуется принимать 200 л на один автомобиль, из которых 180 л это оборотная вода на мойку кузова и низа автомобиля, 20 л свежей воды из системы хозяйственно-питьевого водопровода для ополаскивания кузова автомобиля. Пропускаемая способность одного участка мойки 4 машины в час. В Самарской области на 2013 год насчитывается более 940 тысяч автомобилей [3]. Данные по количеству загрязняющих веществ в воде берем из анализа сбрасываемой воды на автомойке «ОРИЕНТ-МОТОРС» (Таблица 10).

Для расчета берем один участок с максимальной загруженностью и 8 часовым рабочим днём. При использовании системы замкнутого водоснабжения количество затрачиваемой воды в год равно 299 300 л, без использования водооборотного цикла расходуется 2 336 000 л.

Автотранспортные предприятие (мойка) ежегодно сбрасывает в водный бассейн города следующее количество загрязняющих веществ:

Таблица 11 - Общая масса годового сброса q-компонента и показатель относительной агрессивности примеси компонентов стоков автомойки

Наименование вещества	m_q^1 , т/год с водооборотной системой водоснабжения и очистными сооружениями	m_q^2 , т/год без водооборотной системы водоснабжения	A_q , усл. т/год
1	2	3	4
Аммиак	0,0003	0,002	$20 \cdot 10^9$
Нитриты	0,000004	0,00003	$0,3 \cdot 10^9$
Нитраты	0,002	0,012	$0,067 \cdot 10^9$
Хлориды	0,002	0,012	$0,003 \cdot 10^9$
Сульфаты	0,006	0,047	$0,002 \cdot 10^9$
СПАВ	0,0015	0,012	$2 \cdot 10^9$
Нефтепродукты	0,006	0,047	$20 \cdot 10^9$
Железо	0,0004	0,003	$2 \cdot 10^9$
Марганец	0,000003	0,000025	$100 \cdot 10^9$

Расчет экономической оценки ущерба от сброса загрязняющих примесей в реку Волгу от автомоечной станции осуществляем по формуле:

$$Y = \gamma \times \sigma_k \times M_c, \quad (4.1)$$

где Y – оценка ущерба (руб./год);

γ – множитель, численное значение которого измеряется как руб./усл. т, $\gamma = 3000$;

σ_k – коэффициент относительной опасности загрязнения различных водохозяйственных участков, $\sigma_k = 0,7$;

M_c – приведенная масса годового сброса примесей данным источником в k -й водохозяйственный участок (усл. т/год).

$$M_c = \sum A_q m_q, \quad (4.2)$$

где q - вид загрязняющего вещества ($q = 1, 2, 3 \dots n$);

A_q – показатель относительной опасности сброса q -го вещества в водоемы (усл. т/т);

m_q – общая масса годового сброса q -го загрязняющего вещества в водоем, т.

Показатели σ_k и A_q – задаются таблично для разных ситуаций, а γ – определяется как скалярная величина.

Рассчитаем количество экологического ущерба без оборотной системы водоснабжения Y_1 :

$$M_{C1} = 0,002 \cdot 20 \cdot 10^9 + 0,00003 \cdot 0,3 \cdot 10^9 + 0,012 \cdot 0,067 \cdot 10^9 + 0,012 \cdot 0,003 \cdot 10^9 + 0,047 \cdot 0,002 \cdot 10^9 + 0,012 \cdot 2 \cdot 10^9 + 0,047 \cdot 20 \cdot 10^9 + 0,003 \cdot 2 \cdot 10^9 + 0,000025 \cdot 100 \cdot 10^9 = 1\,013\,000\,000 \text{ т / год} \quad ,$$

$$Y_1 = 3000 \times 0,7 \times 1\,013\,000\,000 = 2\,127\,000\,000 \text{ тыс. руб / год.}$$

Расчет экологического ущерба с оборотным водоснабжением Y_2 :

$$M_{C1} = 0,0003 \cdot 20 \cdot 10^9 + 0,0000004 \cdot 0,3 \cdot 10^9 + 0,002 \cdot 0,067 \cdot 10^9 + 0,002 \cdot 0,003 \cdot 10^9 + 0,006 \cdot 0,002 \cdot 10^9 + 0,0015 \cdot 2 \cdot 10^9 + 0,006 \cdot 20 \cdot 10^9 + 0,0004 \cdot 2 \cdot 10^9 + 0,000003 \cdot 100 \cdot 10^9 = 130\,000\,000 \text{ т / год} \quad ,$$

$$Y_2 = 3000 \times 0,7 \times 130\,000\,000 = 273\,000\,000 \text{ тыс. руб / год.}$$

$$\Delta Y = 1\,854\,000\,000 \text{ тыс. руб / год.}$$

Эколого-экономический расчёт показал, что разница между экологическим ущербом оказываемым станцией мойки автомобилей с водооборотным использованием воды и разработанной системой ЛОС и автостанцией, не применяющей возобновляемую циркуляцию воды, без ЛОС составляет 1 854 000 000 тысяч рублей. Это достаточно весомая сумма в малом бизнесе автомоечных предприятий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной бакалаврской работе проведён анализ ЛОС Самарской области. Проанализированы основные методы и способы очистки сточных вод малых автопредприятий. В результате анализа выявлено, что наиболее эффективным способом очистки сточных вод является комплексная очистка различными методами.

Сравнительный анализ сорбционных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов с применением различных модификаций сорбентов показал, что в качестве сорбентов наиболее выгодно и эффективно использовать природные материалы и отходы.

Получены модификации сорбентов для биосорбционного комплекса, эффективные в очистке воды от нефтепродуктов и тяжёлых металлов.

Наиболее эффективным в очистке воды от нефтепродуктов, фенолов и тяжёлых металлов оказался комплекс модифицированных сорбентов на основе глины и опилок с применением добавок.

Разработана схема локальной системы очистки сточных вод с использованием биосорбционного модуля для эффективной очистки сточных вод автомоек от нефтепродуктов, фенолов, ПАВ и тяжёлых металлов.

Разработанные и полученные на основе глины сорбенты состоят из более дешевого и распространенного сырья, чем существующие аналоги в виде активированных углей. Данные сорбенты с улучшенными свойствами можно рекомендовать для сорбционной очистки сточных вод малых автопредприятий до допустимых уровней ПДК и для доочистки сточных вод, например, нефтеперерабатывающих заводов от фенолов и тяжелых металлов, и текстильных предприятий от органических красителей.

Применение эффективных и доступных систем локальной очистки сточных вод позволит промышленным предприятиям очищать воду до ПДК, вторично использовать водные ресурсы и снизит загрязнение окружающей

среды. Уменьшение антропогенной нагрузки на водоёмы будет способствовать их самоочищению и самовосстановлению

В результате работы созданы и экспериментально апробированы новые эффективные сорбенты на основе глины для сорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических соединений (фенолов) и предложены технологические и технические решения для использования новых материалов в сорбционной установке по очистке вод малых автопредприятий (на примере автомойки).

Эколого-экономический расчёт показал, что разница между экологическим ущербом оказываемым станцией мойки автомобилей с водооборотным использованием воды и разработанной системой ЛОС и автостанцией, не применяющей возобновляемую циркуляцию воды, без ЛОС составляет 1 854 000 000 тысяч рублей. Это достаточно весомая сумма в малом бизнесе автомоечных предприятий. В целом экологический ущерб от автомойки с водооборотным водоснабжением в комплексе с очистными сооружениями уменьшается в 7 раз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Eva-Lou Gustafsson and Kaj Rolf. Heavy metals in surface water are retained by sand filters / Swedish Research for Sustainability, Formas, the Swedish Council for Environment, Agricultural Sciences and Spatial Planning. - 2001. - № 2.
2. Grieves, C.G. Powdered versus granular carbon for oil rafmery wastewater treatment / C.G. Grieves, L.W. Crame, D.G. Verandos, Wei-Chi-Ying // Water Pollution Control Federation, – 1980. – № 3. – P. 483–497.
3. Woolard, C. D. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams / C. D. Woolard, J. Strong, C.R. Erasmus // Applied Geochemistry, – 2002. – V. 17. – № 8. – P. 1159–1164.
4. Xiaobing, L., Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism / L. Xiaobing, Z. Chunjuan, L. Jiongtian // Mining Science and Technology, – 2010. – V. 20. – P. 778–781.
5. Алыков, Н.М. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов / Н.М. Алыков, А.В. Павлова, К.З. Нгуэн // Безопасность жизнедеятельности, – 2010. – № 4. – С. 17–20.
6. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №1. С. 1 – 7.
7. Боковинова, Т.Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т.Н. Боковинова, Л.А. Марченко, А.С. Шабанов // Успехи современного естествознания, – 2001. – № 9. – С. 88.
8. Бочкарев, Г.Р. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, А.И. Маслий, А.Г. Белобаба // Цветные металлы, – 2008. – № 1. – С. 19–22.
9. Варламова, С.И. Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы) / С.И.

Варламова, Е.С. Климов // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, – 2005. –№ 2. – С. 163–168.

10. Васильев А.П., Дингес Э.В. Ремонт и содержание автомобильных дорог: Справочная энциклопедия дорожника (СЭД) // Под ред. А.П. Васильева. – М.: Информавтод, 2004.-507 с.

11. Даутова С.Н. Очистка сточных вод автомойки с оборотным водоснабжением // Вестник магистратуры 2013, № 5(20).- г. Йошкар-Ола. С. 24-25.

12. Елин, Е.С. Фенольные соединения в биосфере / Е.С. Елин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. - 392с.

13. Ильин С.В. Разработка технологических решений по очистке промышленных сточных вод до предельно допустимых концентраций / В.И. Ильин // Экология промышленного производства, - 2011. – С. 66-68.

14. Ильина А.А. Очистные сооружения на автомобильных дорогах // Автомобили, дороги и мосты: Обзорн. информ. / Информавтодор: 2004, Вып. 3. М.-80 с.

15. Инженерная экология / Под. ред. В.Т. Медведева. - М.: Гардарики, 2002. -688 с.

16. Инженерная экология и экологический менеджмент / Под. ред. Н.И. Иванова и И.М. Фадиной. М.: Логос, 2003. - 528 с.

17. Катраева И.В. Применение погружных керамических модулей для биомембранных аппаратов / И.В. Катраева, М.В. Колпаков, Ю.С. Кузина // Известия КГАСУ; 2012. - №3 (21). – С. 127-132.

18. Катраева, И.В. Современные анаэробные аппараты для очистки концентрированных сточных вод / И.В. Катраева // Известия КазГАСУ, - 2011. - №2 (16). – С. 179-184.

19. Каталог с описанием. Фильтры для очистки воды. Адрес ссылки: <http://argosam.ru/shop/zdorove-bez-lekarstv/filtry-dlja-ochistki-vody>

20. Клячко В. А. Очистка природных вод, 2012 г.
21. Когановский А. М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении, 2012 г.
22. Кожинов В. Ф. Очистка питьевой и технической воды, 2012 г.
23. Козменко Г.Г. Экология городской среды. – Майкоп: 2009г.
24. Константинов В. М. Рациональное использование природных ресурсов и охрана природы, Изд.: Академия, 2009 г.
25. Коробкин В. И. Экология и охрана окружающей среды, Изд.: Кнорус, 2013 г.
26. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: Аналит. Обзор / СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. – Новосибирск, 1992.- С.13.
27. Макарова, Ю.А. Новые сорбционные материалы на основе отходов производств / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, Т.В. Никитина // Пятый Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций: сб.: в 2 ч. Ч. 2. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 6.
28. Минаков, В.В. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений / В.В. Минаков, С.М.Кривенко, Т.О. Никитина // Экология и промышленность России, – 2002. – № 5. – С. 7–9.
29. Пат. 2345834 РФ, МПК51 В01J20/16, В01D39/06. Способ получения фильтровально-сорбционного материала / Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Лебедев И.А., Сомин В.А.; заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009
30. Пат. 2394628 РФ МПК51 В01D 39/14 Способ получения сорбционно-ионообменного материала / Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Кондратюк Е.В., Лебедев И.А. Куртукова Л.В.; заявл. 17.03.2009, опубл. 20.07.2010

31. Пашаян, А.А. Проблемы очистки акваторий от нефтяного загрязнения и перспективы применения сорбционных методов. / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров // Технологии нефти и газа. – 2007. – №5. – С. 25-29.
32. Практикум «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» /Под редакцией д.х.н., проф. Глебова А.Н. – Казань: «Экоцентр», 2009. –С. 31-32.
33. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. Т.2 /А.Е. Кузнецов [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 485 с.
34. Пушкарев В.В., Южанинов А.Г., Мэн С.К. Очистка маслосодержащих вод. М.: Metallurgia, 1980. –С. 200.
35. Розенберг Г.С., Евланов И.А., Паутова В.Н., Селезнёв В.А. Мониторинг качества поверхностных и питьевых вод и состояние рыбного хозяйства Волги/ Сб. Региональный экологический мониторинг в целях управления биологическими ресурсами / Под. Ред. чл.-корр. РАН, профессора Г.С. Розенберга, доктора биологических наук С.В.Саксонова. Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. - 200с
36. СанПиН 2.1.5.980–00. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов.
37. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов – Л: Химия, 1982. – 168 с.
38. Суханов, П.Т. Концентрирование и определение фенолов / П.Т. Суханов, ЯМ. Коренман. Воронеж: ВГТА, 2005. - 359 с.
39. Терновцев В.Е., Пухачев В.М. Очистка промышленных сточных вод. – К.: Будевельник, 1986. – 120 с.
40. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.1-4. – Калуга:Изд-во Н. Бочкаревой, 2003.

41. Ульрих Е.В., Берлинтейгер Е.С. К вопросу об очистке нефтесодержащих сточных вод физико-химическими методами // Экология и промышленность России 2014, № 3.-г.М. С. 40-43.
42. Фогель А.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф., Роберта Дел Соле Исследование свойств и структуры сорбента на основе древесных опилок и бентонитовых глин / Ползуновский вестник № 4-2 2011 С.184 -186
43. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 171–176.
44. Шмидт Б.Б. Совершенствование процессов отстаивания нефтепромысловых сточных вод // Химия и технология воды. 1990. Т. 12, № 8. С. 745–747.
45. Юмагулов Н.И., Файзуллин И.И, Системы очистки и оборотного использования воды в отделении мойки автотранспортных средств // Современные проблемы науки и образования в техническом вузе, Материалы II Международной научно-практической конференции. –Уфа: Изд-во ГОУ ВПО "Уфимский государственный авиационный технический университет" , 2015. -С. 260-264.
46. Емкость парка легковых автомобилей выросла за год на 6 % // [Электронные ресурс]. 26.05.2015, <http://www.avtostat-info.com>
<http://www.avtostat-info.com/Home/ShowNewsDetail?identifier=569>
47. Мэрия городского округа Тольятти // [Электронный ресурс]. 2015,
<http://www.tgl.ru/tgl-in-figures>
48. Поиск компаний и услуг в Тольятти // [Электронный ресурс].
<http://www.yell.ru>
49. Автомойка // [Электронный ресурс]. 2013,
<http://ru.wikipedia.org/wiki/Автомойка>.

50. Статья. Тяжелые металлы в водоеме. Адрес статьи: [o8ode.ru > article/planetwa/mere/heavy.htm](http://o8ode.ru/article/planetwa/mere/heavy.htm)

51. Статья. Тяжелые металлы. Адрес статьи: [biology.krc.karelia.ru > misc/hydro/mon5.html](http://biology.krc.karelia.ru/misc/hydro/mon5.html)

52. Статья. Целебные свойства шунгита. Адрес статьи: <http://www.shungit-ki.ru/>

53. Статья. Цианобактерии отравляют водоемы. Адрес статьи: <http://www.yar.aif.ru/health/article/29330>

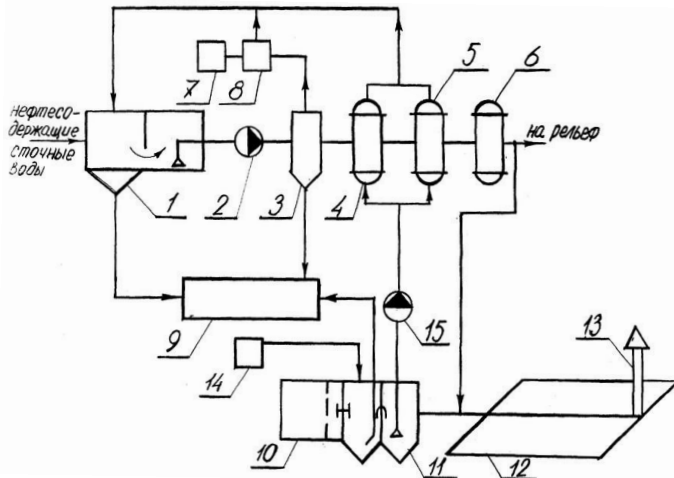
54. Статья. Шунгит. Адрес статьи: <http://ru.wikipedia.org/wiki/шунгит>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

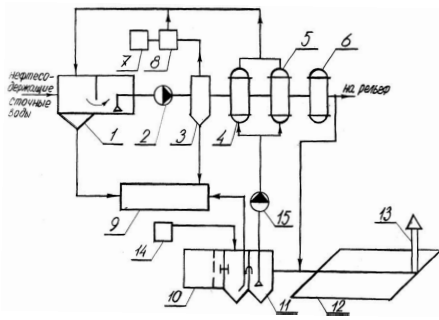
Таблица А.1- Патентный поиск ЛОС

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Наименование изобретения, сущность технического решения, технологический результат (формула)
1	2	3	4
Способ очистки нефтесодержащих вод автомоек	Россия, № 2156740 МПК C02F1/40 C02F3/02	Назаров В.Д., НПФ «Экотех» подача заявки: 1999-01-05 публикация патента: 27.09.2000	1. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод, включающий последовательную обработку путем отстоя в накопителе-усреднителе, после которого сточные воды подвергают обработке с применением центробежных сил для выделения концентрата нефтепродуктов и концентрата взвешенных веществ, и сорбцию в сорбционном фильтре, отличающийся тем, что после обработки с применением центробежных сил осуществляют очистку в фильтре с полимерной загрузкой и дополнительную электрохимическую очистку путем пропускания воды сверху вниз сквозь смесь гранул алюминия и железа в соотношении по массе 30:70 - 70:30%, минеральный зернистый фильтрующий материал и углеродсодержащий материал с соотношением высот из слоев 1 : 7 - 10 : 1 - 2, а концентрат нефтепродуктов после обработки в центробежном поле сил в количестве 1 - 10% объема очищаемой воды обезвоживают путем жидкостной фильтрации в гидрофобном фильтре, концентрат взвешенных веществ в количестве 1 - 10% от объема очищаемой воды и осадок из накопителя-усреднителя обезвоживают на иловых площадках.

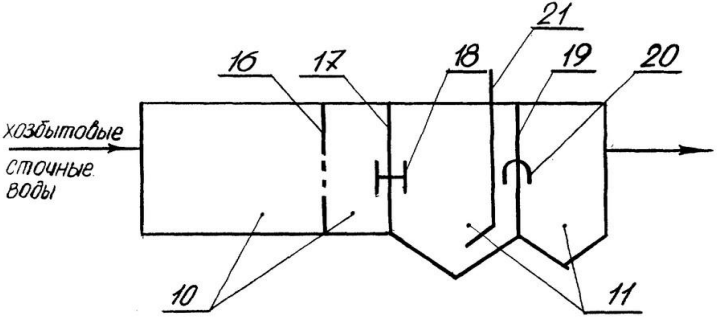
Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			<p>2. Способ по п.1, отличающийся тем, что очистку с применением центробежных сил осуществляют в трехпродуктовом гидроциклоне.</p> <p>3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полимерной загрузки используют пенополиуретан.</p> <p>4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сорбционном фильтре в качестве фильтрующей загрузки используют активированный уголь марки АГ-3.</p> <p>5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве минерального зернистого фильтрующего материала в электрохимическом фильтре используют силицированный кальцит, а в качестве углеродсодержащего материала - уголь марки АГ-3.</p>  <p>1-накопитель-усреднитель, 2-переключающий насос, 3-трехпродуктовый гидроциклон, 4-фильтр с полимерной загрузкой, 5-электрохимический фильтр,</p>

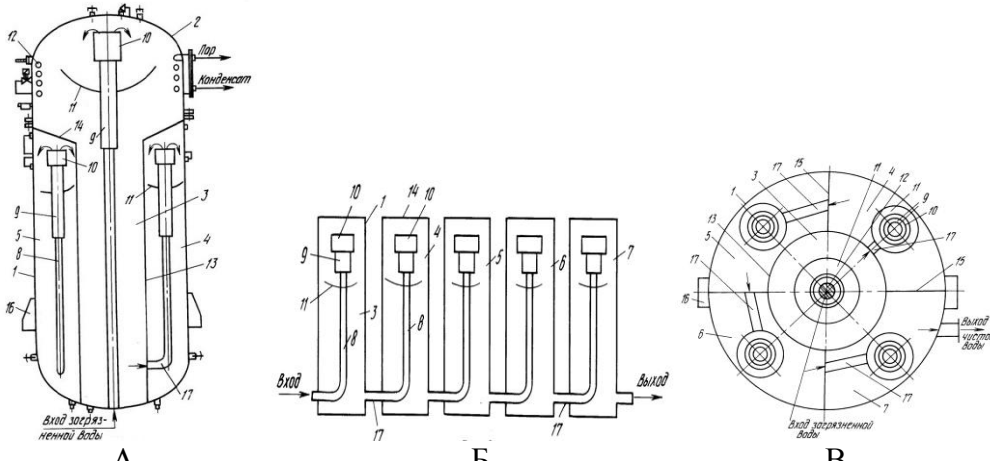
Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			<p>6- сорбционный фильтр, 3- верхний патрубок гидроциклона, 7- гидрофобный фильтр, 8- накопитель нефтепродуктов, 3- нижние патрубки гидроциклона, 1- накопитель-усреднитель, 9- иловая площадка</p> <p>Рисунок - А.1 Технологическая схема для комплексной очистки нефтесодержащих и хозяйственных сточных вод</p> <p>2. Способ по п.1, отличающийся тем, что очистку с применением центробежных сил осуществляют в трехпродуктовом гидроциклоне.</p> <p>3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полимерной загрузки используют пенополиуретан.</p> <p>4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в сорбционном фильтре в качестве фильтрующей загрузки используют активированный уголь марки АГ-3.</p> <p>5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве минерального зернистого фильтрующего материала в электрохимическом фильтре используют силицированный кальцит, а в качестве углеродсодержащего материала - уголь марки АГ-3.</p>  <p>1-накопитель-усреднитель, 2-переключающий насос, 3-трехпродуктовый гидроциклон, 4-фильтр с полимерной загрузкой, 5-электрохимический фильтр, 6-сорбционный фильтр, 3- верхний патрубок гидроциклона, 7- гидрофобный</p>

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			<p>фильтр, 8- накопитель нефтепродуктов, 3-нижние патрубки гидроциклона, 1- накопитель-усреднитель, 9- иловая площадка</p> <p>Рисунок А.1-Технологическая схема для комплексной очистки нефтесодержащих и хозяйственных сточных вод</p>  <p>Рисунок А.2 - Комбинированное сооружение для очистки хозяйственных сточных вод, включающее септик-перегниватель и отстойник. Схема включает в себя: 10-септик-перегниватель, 11- отстойник, 12- фильтрующие траншеи, 13-систему вентиляции, 14-систему подачи обеззараживающего реагента, 15-промывной насос</p>

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
<p>Способ очистки нефтесодержащих вод автомоек</p>	<p>Россия, № 2080147 МПК В01D17/02 8</p>	<p>Понаморев Г.В., Акционерное общество «Мурманское морское пароходство» подача заявки: 1993-08-6 публикация патента: 27.05.1997</p>	<p>Устройство для очистки нефтесодержащих вод, содержащее корпус, в котором коаксиально размещена центральная камера с диффузорным патрубком подвода воды, патрубки отвода воды и отделенной нефти, отличающееся тем, что оно снабжено вертикальными перегородками, разделяющими пространство между корпусом и центральной камерой на герметичные камеры, соединенные с центральной камерой и друг с другом последовательно посредством дополнительных патрубков отвода воды, дополнительными диффузорными патрубками подвода воды, размещенными в каждой герметичной камере, причем патрубок отвода воды каждой предыдущей камеры соединен с патрубком подвода воды последующей камеры, а диффузорные патрубки подвода воды выполнены ступенчатыми и снабжены сегментообразными завихряющими щитами.</p>  <p>А) изображено устройство в разрезе; Б) развернутая схема устройства; В) вид сверху со снятой крышкой и верхними пластинами.</p>

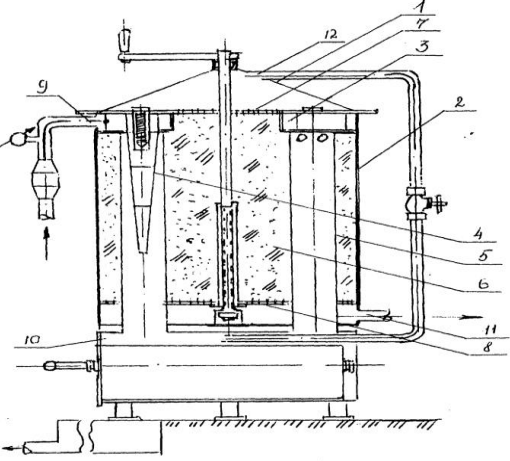
Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			<p>чТехнологическая схема включает в себя: 1- наружный цилиндрический корпус,2- крышку,3- центральную вакуумную камеру, от 4 до 7 - периферические вакуумные камеры, 8-приемный трубопровод, 9-диффузорный патрубок среднего диаметра, 10-диффузорный патрубок большого диаметра,11- сегментообразный завихряющий щит, 12- змеевик обогрева нефтесборника, 13- внутренний цилиндрический корпус, 14-верхние герметичные пластины вакуумных камер, 15-вертикальные герметичные перегородки, 16-лапы крепления устройства, 17-приемные трубопроводы периферийных камер</p> <p align="center">Рисунок А.3 –Установка для очистки нефтесодержащих вод</p>
Способ очистки нефтесодержащих вод автомоек	Россия, № 2120411 МПК C02F1/40 C02F1/46	Домницкий В.В., Абросимов подача заявки: 1998-01-27 публикация патента: 20.10.1998	1. Способ очистки нефтесодержащих сточных вод, включающий операцию электрокоагуляции с последующим пропусканием воды через сорбент, отличающийся тем, что процесс ведут под вакуумом при абсолютном давлении над поверхностью воды от 10 до 50 кПа, а в качестве сорбента используют полиакриламидное волокно. 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пропущенную через сорбент воду подвергают озонированию.

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
Способ очистки нефтесодержащих вод автомоек	Россия, № 2010008 МПК C02F1/28	Алексеев М.И., Светашова Е.С., Панов С.Н. подача заявки: 1992-05-19 публикация патента: 30.03.1994	Способ очистки сточных вод от нефтепродуктов, включающий предварительную механическую очистку и доочистку фильтрованием через слой неподвижного сорбента, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют измельченный природный апатит.
Способ очистки нефтесодержащих вод автомоек	Россия, № 2123977 МПК C02F1/40	Галузинский А.Б., Гвоздева Г.Б. подача заявки: 1997-10-06 публикация патента: 27.12.1998	<p>1. Устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод, включающее камеру для разделения легкой и тяжелой фракций, фильтрующий элемент, подводящие и отводящие трубопроводы, отличающееся тем, что устройство выполнено в виде единого цилиндроконического корпуса с тангенциальным входным патрубком в верхней цилиндрической части корпуса, сообщающимся с камерой разделения легкой и тяжелой фракций, представленной кольцевым коллектором с подходящими раструбами гидроциклонов, расположенных коаксиально в неподвижных направляющих трубах, проходящих насквозь упруго-волокнистого элемента, занимающего всю внутреннюю цилиндрическую часть корпуса и ограниченного сверху неподвижной, а снизу подвижной перфорированными шайбами с механизмом отжима, с цилиндрическим шламосборником в донной части корпуса, патрубком для отвода осветленной воды в нижней цилиндрической части корпуса и патрубком для отвода нефтепродуктов, расположенным в верхней конической части корпуса и сообщающимся со шламосборником.</p> <p>2. Устройство по п.1, отличающееся тем, что упруго-волокнистый элемент представлен смесью пенополиэтилена и лавсанового волокна в соотношении 1:1</p>

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			 <p>Рисунок А.4 – Устройства для очистки нефтесодержащих вод</p>
<p>Компактная установка для очистки сточных вод</p>	<p>Россия, № 2123977 МПК C02F1/40</p>	<p>Галузинский А.Б., Гвоздева Г.Б. подача заявки: 1997-10-06 публикация патента: 27.12.1998</p>	<p>Компактная установка для очистки сточных вод, содержащая двухъярусный отстойник с осадочным желобом, биореактор с затопленной загрузкой и аэрирующим устройством, вторичный отстойник, отличающаяся тем, что она выполнена в виде двух изолированных и коаксиально расположенных основных емкостей, при этом по внешней емкости размещен двухъярусный отстойник, осадочный желоб которого выполнен кольцевым, а во внутренней емкости размещены биореактор с затопленной загрузкой и вторичный отстойник. Установка по п.1, отличающаяся тем, что она снабжена фильтром, размещенном во вторичном отстойнике. Компактная установка для очистки сточных вод Установка по пп. 1 и 2, отличающаяся тем, что перегородка между основными</p>

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
			<p>емкостями соединена с верхним перекрытием установки.</p> <p>Установка по пп. 1 - 3, отличающаяся тем, что аэрирующее устройство выполнено в виде погружного насоса с эжектором.</p> <p>Установка по пп. 1 - 4, отличающаяся тем, что она снабжена камерой со съемной решеткой.</p> <p>Установка по пп. 1 - 5, отличающаяся тем, что вторичный отстойник оборудован тонкослойным модулем.</p> <p>Установка по пп. 1 - 6, отличающаяся тем, что осадочный желоб снабжен по меньшей мере двумя полупогружными перегородками, размещенными в конце и начале желоба.</p> <p>Рисунок А.5-Компактная установка для очистки сточных вод</p>

