

На правах рукописи



Бояркин Денис Викторович

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ
СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОБОВЫХ КУЛЬТУР**

25.00.36 – Геоэкология

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нижний Новгород – 2005

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор **Губанов Леонид Никандрович**

Официальные оппоненты:

доктор биологических наук, профессор **Гелашвили Давид Бежанович**,

кандидат химических наук **Соколов Николай Георгиевич**

Ведущая организация

ОАО «НИЖЕГОРОДСКИЙ САНТЕХПРОЕКТ»

Защита состоится «28» октября 2005 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.162.02 при Нижегородском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65, корпус V, аудитория 202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «26» сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Е.В. Копосов

2006-4
11254

2166149

1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В процессе функционирования станций биологической очистки сточных вод населенных пунктов основная масса загрязнений аккумулируется и выделяется из сточных вод в виде токсичных, опасных в санитарном отношении осадков. Количество влажных осадков, в зависимости от технологии очистки и обработки, колеблется от 0,4 до 0,8% от объема подвергаемых обработке сточных вод. Осадки городских сточных вод (ОГСВ) являются опасным отходом, относящимся к 3-4 классам опасности. Они содержат в своем составе токсичные вещества (соли тяжелых металлов, токсичную органику и др.) и различные виды представителей микрофлоры, в том числе патогенных. Таким образом, ОГСВ представляются опасным в санитарно-гигиеническом и экологическом отношении отходом, требующим специальной обработки или захоронения, с целью предотвращения неконтролируемых загрязнений окружающей среды.

Основная масса осадков, выделяемых в процессе очистки, направляется на обезвоживание, длительное хранение на иловые поля, шламонакопители, полигоны, отвалы и т.д. При обезвоживании и хранении осадка фильтрат поступает на поверхностные и подземные источники, осадок распространяется на большие расстояния с помощью животных (птицы, грызуны), под иловые площадки отчуждаются значительные площади земли. Таким образом, данный способ обращения с осадками приводит к загрязнению окружающей среды и нарушению значительных территорий. Ежегодно территория, используемая под складирование осадка, продолжает увеличиваться, что сопряжено с изъятием из окружающей среды дополнительных земельных ресурсов. В дальнейшем эти земли должны подвергаться рекультивации, что связано со значительными материальными затратами.

Вместе с тем, ОГСВ являются ценным органоминеральным веществом. Твердая фаза осадков включает значительное количество органических веществ (более 50%), комплексы азота, фосфора и калия, что определяет целесообразность утилизации осадков в качестве удобрения. Удобрительная ценность осадка сравнима с навозом или перегноем, при внесении осадка в грунт в качестве удобрения значительно увеличивается урожайность сельхозкультур. Опыт показывает, что повторное вовлечение отходов очистных сооружений в промышленный и сельскохозяйственный оборот позволяет расширить сырьевую базу страны и на этой основе увеличить масштабы производства. Кроме того, утилизация отходов позволяет частично заменить первичное сырье, эффективнее использовать природные богатства.

Анализ состояния вопроса показывает, что одним из перспективных направлений утилизации ОГСВ является использование их в качестве удобрения в сельском и городском хозяйстве, в «зеленом строительстве» и при рекультивации нарушенных земель, свалок и т.п. Однако токсичность и неблагоприятные санитарно-гигиенические показатели осадков не позволяют напрямую использовать их в качестве органоминерального удобрения. Применяемые в настоящее время методы обезвреживания осадка как правило не обеспечивают требуемой степени детоксикации и обеззараживания и требуют больших затрат.

РОСНАЦИОНАЛЬНОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
С.Петербург
09 300 21686

Таким образом, данная работа позволит решить актуальную проблему обезвреживания и утилизации ОГСВ.

На кафедре «Экологии и природопользования» ННГАСУ, совместно с ГосНИИОХТ и ИФПБ РАН (г. Пушкино), начиная с 2002 г. проводятся всесторонние исследования по обезвреживанию ОГСВ с целью их последующей утилизации. Настоящая работа является дальнейшим развитием данных исследований и выполнялась в рамках подпрограммы «Возрождение Волги» ФЦП «Экология и природные ресурсы России (2002-2010 гг..)» по базовому проекту ВВ-9 «Разработка новых технологий и средств защиты водных объектов и населения от антропогенного воздействия предприятий и производственных систем и оценка экологического риска производств, разработка технологий переработки и утилизации экологически вредных промышленных отходов, сокращения удельного водопотребления и водоотведения», утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации от 07 декабря 2001 г. № 860.

Основанием для проведения работ являются итоги конкурса на размещение заказов на поставки научно-технической продукции (работ и услуг) для государственных нужд за счет выделенных МПР России средств федерального бюджета на НИОКР в области водохозяйственной деятельности (Протокол № 4 заседания конкурсной подкомиссии по НИОКР в области водохозяйственной деятельности МПР России от 06.09.2002 г., приказ МПР России от 14.10.2002 г. № 650).

Задачей настоящих исследований являлась разработка эффективных, простых, дешевых и надежных технологий обезвреживания и утилизации ОГСВ с использованием растительности с высоким содержанием белка, в частности бобовых культур, выращиваемых на токсичном, экологически опасном осадке или смеси осадка с почвой. Разработка и внедрение таких технологий позволит исключить экологическую и санитарно-гигиеническую опасность ОГСВ, сократить затраты на их утилизацию и одновременно сохранить их ценные агрохимические свойства.

Автор выражает искреннюю благодарность за научную, практическую и консультативную помощь проф. В.В.Найденко, Ф.И.Хакимову, В.Н.Новосельцеву, Б.К.Нефедову, С.М.Севастьянову и другим.

Цель и задачи исследований

Целью диссертационной работы являлось исследование, разработка и внедрение высокоэффективной технологии обезвреживания (антибактериальной обработки, дегельминтизации и детоксикации) и утилизации обезвоженных осадков и осадков иловых карт с использованием растительности с высоким содержанием белка, в частности бобовых культур.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- изучение состава и свойств обезвоженных и складированных на иловых картах ОГСВ;
- проведение анализа и систематизация теоретических, экспериментальных и производственных данных по переработке и утилизации ОГСВ с использованием аминокислотных реагентов;
- изучение кинетики изъятия растениями тяжелых металлов из ОГСВ;

- обоснование возможности и целесообразности обезвреживания ОГСВ с использованием растительности с высоким содержанием белка, в частности бобовых культур;

- разработка технологии получения аминокислотных реагентов из растительного сырья;

- изучение параметров процесса обезвреживания ОГСВ с использованием бобовых культур;

- исследование санитарно-гигиенических и токсикологических свойств обезвреженных ОГСВ;

- разработка технологии обеззараживания и детоксикации ОГСВ с использованием бобовых культур.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и целесообразность решения важной эколого-экономической задачи – обезвреживания и утилизации токсичных ОГСВ путем их обработки с использованием растительности с высоким содержанием белка;

- разработана принципиально новая экологически безопасная технология детоксикации и обеззараживания ОГСВ и их последующей утилизации с использованием растительности – бобовых культур;

- разработана технология получения аминокислотных реагентов из растительного сырья;

- получены оптимальные параметры процесса обезвреживания ОГСВ с использованием растительности с высоким содержанием белка;

- получены зависимости эффективности обезвреживания ОГСВ от основных параметров процесса (количества растительной биомассы, температуры и времени);

- осуществлено многофакторное планирование эксперимента по обезвреживанию ОГСВ; получена математическая модель процесса;

- изучены санитарно-гигиенические и токсикологические свойства ОГСВ, обработанных с помощью бобовых культур;

- разработаны обобщенные рекомендации по обезвреживанию ОГСВ, обезвоженных и/или складированных на иловых площадках.

Практическое значение работы

В результате исследований установлена целесообразность обезвреживания ОГСВ путем выращивания на осадках или их смеси с почвой растительности с высоким содержанием белка. Разработанная технология позволяет осуществлять рекультивацию иловых площадок станций биологической очистки городских сточных вод, свалок и других техногенно-нарушенных территорий, перерабатывать ОГСВ в органо-минеральную композицию, позволяющую использовать её в качестве почвоулучшающей добавки в сельском и городском хозяйстве, «зеленом строительстве» и при рекультивации нарушенных земель, свалок и т.п. Данная технология может быть использована проектными организациями, экологическими службами, обслуживающим персоналом очистных сооружений.

Вовлечение обработанного осадка в сельскохозяйственный оборот позволит сохранить плодородие земель, повысить урожайность сельхозкультур, увеличить

масштабы производства и вместе с тем обеспечит возможность вывода из нерациональной эксплуатации больших площадей, занимаемых иловыми площадками и другими техногенно-нарушенными территориями.

Разработаны рекомендации по обезвреживанию обезвоженных и складированных на иловых площадках осадков, которые могут быть применимы практически для любых централизованных сооружений биологической очистки населенных пунктов страны.

Реализация результатов исследований

Результаты диссертационной работы использованы при разработке проектов систем обезвреживания ОГСВ станции биологической очистки сточных вод г. Нижнего Новгорода, г. Сергача и переданы для практического использования в Министерство науки и промышленных технологий РФ; ОАО «Нижегородский Сантехпроект», МП «Нижегородский Водоканал», Комитет охраны природы и управления природопользованием Нижегородской обл., СЭС Нижегородской обл. и Горзеленхоз г.Н.Новгорода.

Апробация работы

Результаты работы были доложены и получили положительную оценку на научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, докторантов, аспирантов и студентов «Архитектура и строительство» в ННГАСУ в 2003 г.; на 9-й Нижегородской сессии молодых ученых (технические науки), г. Дзержинск, 2004; на второй международной седьмой межвузовской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и докторантов «Строительство – формирование среды жизнедеятельности», г. Москва, 2004; на Международных форумах «Великие реки 2003, 2004, 2005», г. Н.Новгород, 2003, 2004, 2005.

На защиту выносятся:

- технология обезвреживания и утилизации ОГСВ путем выращивания на них или на их смеси с почвой бобовых культур;
- технология производства аминокислотных реагентов из растительного сырья;
- результаты теоретических и экспериментальных исследований по обезвреживанию ОГСВ, складированных на иловых площадках;
- методика обезвреживания ОГСВ с использованием бобовых культур;
- результаты исследований основных санитарно-гигиенических и токсикологических свойств ОГСВ до и после обезвреживания;
- графо-аналитические зависимости, описывающие процессы обеззараживания и детоксикации ОГСВ.

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 15 печатных работ, в том числе 7 статей, 6 материалов в виде тезисов докладов. Подготовлены методические указания и учебное пособие, использующиеся в учебном процессе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа имеет общий объем – 151 страницу машинописного текста, содержит 20 таблиц, 16 рисунков, библиографический список из 138 наименований и 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, ее научная новизна и практическая значимость, определены цель и задачи исследований.

Первая глава посвящена анализу современного состояния обработки, обезвреживания и утилизации осадков сточных вод городских очистных сооружений. Дана агроэкологическая характеристика осадков, образующихся на различных стадиях формирования. Особое внимание при этом уделяется анализу хозяйственной ценности и одновременно экологической опасности осадков сточных вод, а также воздействию ОГСВ на человека и окружающую среду и способам минимизации такого воздействия.

С учетом содержания в ОГСВ целого ряда ценных компонентов как органического, так и неорганического происхождения определено наиболее целесообразное направление утилизации ОГСВ – использование осадков в качестве удобрения в сельском хозяйстве и для рекультивации техногенно-нарушенных грунтов.

Выявлены основные факторы, препятствующие утилизации ОГСВ в качестве удобрения – это наличие в ОГСВ токсичных тяжелых металлов (ТМ), а также патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов. Таким образом, основными задачами обезвреживания ОГСВ с целью их дальнейшей утилизации являются детоксификация ТМ, антибактериальная обработка и дегельминтизация осадков.

Рассмотрены наиболее распространенные на сегодняшний день методы обработки ОГСВ, направленные на снижение их экологической и санитарно-гигиенической опасности, а также на подготовку осадков к дальнейшему использованию или хранению.

Отмечено, что способы обработки ОГСВ, практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков как с экологической, так и с технологической точки зрения. Большинство технологий направлено либо только на уменьшение объема ОГСВ, либо на безутилизационную ликвидацию осадков.

Показана необходимость создания рациональных экологически безопасных технологий обезвреживания ОГСВ с сохранением их агрохимической ценности и получением на их основе высокоэффективной органо-минеральной композиции.

Описана эффективная технология обезвреживания осадков, разработанная в ННГАСУ совместно с ГосНИИОХТ и ИФПБ РАН, основанная на использовании аминокислотных композиций – ММЭ-Т и АК-ЗЭ.

Использование аминокислотных композиций позволяет перевести осадок из токсичного экологически опасного отхода в безопасное сырье – органо-минеральные композиции, перспективные для создания широкого ассортимента продукции: органо-минеральных удобрений и почвоулучшающих добавок для обогащения и рекультивации почв в городском и лесном хозяйстве.

Однако, данная технология, несмотря на многочисленные достоинства, имеет ряд недостатков. В частности, она требует финансовых вложений на покупку и монтаж установок по обезвреживанию ОГСВ и довольно высоких эксплуатационных затрат на аминокислотные реагенты. Несмотря на то, что эти расходы намного ниже, чем при использовании аналогичных методов, в

сегодняшних условиях городские очистные сооружения не всегда располагают необходимыми средствами.

В результате, возникает необходимость дальнейшего развития данной технологии по пути удешевления при сохранении ее основополагающих методологических принципов.

В этой связи, перспективным методом детоксикации и дегельминтизации ОГСВ может стать технология, основанная на использовании в качестве источника аминокислот растительности.

Во **второй главе** проанализирован баланс ТМ в системе «почва-растение», приведено обоснование выбора применяемых для обезвреживания ОГСВ сельхозкультур, приведены их характеристики.

Использование ОГСВ в качестве органико-минеральных удобрений и почвоулучшающих добавок делает необходимым тщательное изучение механизмов закрепления и форм нахождения металлов в обрабатываемых почвах. Большинство ТМ являются необходимыми микроэлементами для нормального роста и развития растений. Недостаток их в почве приводит к нарушению роста растения и, как следствие, к снижению урожайности. В то же время, избыток ТМ в почве оказывает токсичное действие на растения, что также приводит к снижению урожайности. Поэтому, необходимо поддерживать определенный баланс между поступлением ТМ в почву и использованием их растениями, избегая как недостатка, так и накопления избыточных концентраций этих микроэлементов. Применение нетрадиционных удобрений, таких как ОГСВ, требует повышенного контроля за их составом и нормированием.

В целом, анализируя баланс ТМ, можно отметить, что основной поток ТМ циркулирует в направлении «почва-растение». Именно вынос ТМ с сельскохозяйственной продукцией является основным путем удаления их из почвы.

В работе изучена кинетика поглощения ТМ растениями. Выявлен ряд механизмов, обеспечивающих детоксикацию ионов ТМ растениями. В процессе роста растения способны в различных формах аккумулировать и связывать ТМ. Показана важная роль в детоксикации ТМ аминокислот, входящих в состав белков, в особенности серосодержащих аминокислот, как наиболее активных при связывании ионов ТМ и переводе их в неопасные для живых организмов формы.

Данные исследования позволили предположить, что запашка в ОГСВ или в их смесь с почвой растений с высоким содержанием белка обеспечит связывание ТМ. В результате естественного ферментативного гидролиза растительной биомассы почвенными аммонификаторами будут образовываться аминокислоты, взаимодействующие с содержащимися в осадке ТМ. При этом возможно образование гидроксоаминокислотных комплексов металлов – нерастворимых в воде хелатных соединений, не токсичных для окружающей среды и не представляющих опасность для человека и животных.

Гидроксоаминокислотные комплексы металлов, в свою очередь, будут играть роль дегельминтизирующих и антибактериальных реагентов. Основу процесса дегельминтизации составит взаимодействие гидроксоаминокислотных комплексов

металлов с аминокарбоксильными группировками белков оболочки патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов. Связывание аминокарбоксильных группировок белков оболочки клетки будет приводить к нарушению многих жизненных функций, вплоть до гибели. Реакция комплексов универсальна, поэтому они обладают широким спектром действия, способны подавлять микрофлору в цистированном состоянии. Жизнедеятельность яиц гельминтов не будет возобновляться даже при добавлении питательной среды.

Таким образом, при выращивании и последующей запашке белковосодержащей растительности на иловых картах или на почвах с внесенным осадком одновременно будет достигаться эффект детоксикации и обеззараживания ОГСВ.

Наиболее эффективно детоксикацию ТМ будут производить те культурные растения, которые содержат максимальное количество белка. В этом случае некоторое количество ТМ будет эффективно связано уже на стадии роста и созревания растений. Кроме того, при последующей заделке растений в почву для протекания процессов детоксикации большое количество белка будет способствовать образованию большого количества свободных аминокислот, а значит и более эффективному связыванию ТМ.

Литературный анализ показывает, что среди растений наибольшим содержанием белка отличаются бобовые культуры (табл. 1). Таким образом, в рамках разрабатываемой технологии именно бобовые культуры будут наиболее эффективно обеспечивать детоксикацию ТМ и обезвреживание ОГСВ.

Таблица 1

Содержание белка в некоторых культурах

Культура	Белки сырые		Серосодержащие аминокислоты	
	содержание, %	кг/га	доля в САВ*, %	кг/га
Пшеница озимая	11,0	550	4,3	24,0
Ячмень яровой	11,5	510	3,2	16,3
Ячмень озимый	10,5	580	3,2	18,5
Кукуруза с орошением	10,0	720	3,1	22,3
Рапс	20,0	440	5,0	22,0
Конские бобы	28,0	960	2,5	24,0
Горох	24,0	860	2,9	25,0
Подсолнечник	18,0	414	4,2	17,4
Соя	40,0	880	3,25	28,6
Люцерна (в сухой массе)	20,0	2000	2,6	52,0

* САВ – сумма азотсодержащих веществ.

Однако для наиболее эффективной реализации предлагаемой технологии необходимо выбрать представителя семейства бобовых, наиболее подходящего

по агротехническим условиям данной территории – наименее требовательного по почвенным и климатическим условиям, стойкого к сорнякам и т.д.

Анализ имеющегося литературного материала показывает, что наибольшую эффективность предлагаемой технологии в Нечерноземной зоне должно обеспечить выращивание люпина.

Люпин имеет ряд несомненных преимуществ перед другими бобовыми культурами. Это позволяет рекомендовать к выращиванию в рамках разрабатываемой технологии именно данную культуру. Хотя необходимо отметить, что в каждом конкретном случае выбор выращиваемой культуры должен определяться с учетом местных почвенных и климатических условий, поэтому использоваться могут и другие представители семейства бобовых. Поэтому, в дальнейшем в практических исследованиях помимо люпина использовался ряд других культур.

Для исследования явления образования свободных аминокислот в почве при разложении растительной массы и связывания ионов ТМ в нетоксичные комплексы были проведены лабораторные исследования на модельных системах и на ОГСВ Нижегородской станции азрации (НСА).

Производственные исследования по детоксикации ОГСВ проводились на иловых картах НСА – типичном представителе станции азрации крупного промышленного города. Для исследований использовались пробы осадков с иловых карт влажностью 80%. В исследованиях использовали методики, принятые в опытах по растениеводству, земледелию, почвоведению и агрохимии.

Концентрации ТМ в почве и ОГСВ определяли атомно-абсорбционным методом в лаборатории АНО «Тест – Пушино», в физико-химической лаборатории ННГУ им. Лобачевского и в аналитической лаборатории НСА.

Бактериологический анализ осадков осуществлялся в соответствии с МУ 2.1.5.800-99 «Организация Госсанэпиднадзора за обеззараживанием сточных вод», МУК 4.2.796-99 «Методы санитарно-паразитологических исследований» и «Оценочные показатели санитарного состояния почвы населенных мест» №173/9-77, М., 1977. Исследования проводились в бактериологической лаборатории НСА.

Исследования токсичности исходных и обработанных ОГСВ (на биотестах) проводились по стандартным методикам в лаборатории экологической и промышленной токсикологии ННГУ им. Лобачевского; в группе цитогенетической безопасности лаборатории радиационной экологии ИТЭБ РАН. Эксперименты по выращиванию растительной продукции проводились в стеллаже оранжереи ИФПБ РАН, а также на опытных площадках, расположенных на территории НСА.

Для построения математической модели и выбора оптимальных условий процесса обезвреживания ОГСВ применялось планирование полнофакторного эксперимента.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по использованию бобовых культур для обезвреживания ОГСВ, представлены методики экспериментальных исследований.

В соответствии с поставленными задачами были проведены следующие

исследования: изучена возможность использования растительного сырья для получения аминокислотных реагентов; изучены процессы образования свободных аминокислот при разложении растительной биомассы; изучены процессы появления комплексных соединений ТМ с аминокислотами, образовавшимися при разложении растительной биомассы; определено влияние ТМ в ОГСВ станции аэрации города Нижнего Новгорода на выращиваемые бобовые культуры; установлены оптимальные параметры процесса обезвреживания ОГСВ; изучены санитарно-гигиенические и токсикологические характеристики обезвреженных ОГСВ; установлена возможность и эффективность использования обезвреженных ОГСВ в качестве почвоулучшающей добавки при рекультивации нарушенных грунтов, в «зеленом строительстве» и в сельском хозяйстве.

Как отмечалось, одним из эффективных способов снижения санитарно-гигиенической и экологической опасности ОГСВ является технология их обезвреживания аминокислотными композициями. В качестве аминокислотных композиций применяются реагенты, получаемые из белоксодержащих отходов животного происхождения (кожа, пух, перо и т.д.) по технологии ГосНИИОХТ (проф. Фридман А.Я.). Однако данные реагенты производятся централизованно (в г. Москва), небольшими партиями. Развивая данную технологию, целесообразно было организовать производство подобных реагентов на локальных установках непосредственно на месте их потребления. С этой целью были проведены исследования по изучению возможности производства реагентов из растительного сырья.

На основании проведенных исследований ННГАСУ была разработана установка для производства аминокислотных реагентов из растительного сырья по следующей схеме (рис. 1.): растительную биомассу измельчают в дробилке и помещают в автоклав. Туда же вводят 0,1N раствор NaOH. Далее смесь подвергают гидролизу в течение 20-30 минут при температуре 100-130°C. Гидролизат, содержащий натриевые соли аминокислот (1-1,5 моль/л), по своим химическим свойствам подобен реагенту с торговым названием АК-3Э. При добавлении в гидролизат раствора аммиакатной меди в виде отработанного раствора травления печатных плат получают 0,6-0,8 молярный раствор бактерицидного реагента, аналогичного состава ММЭ-Т.

Как видим, в данном случае скорость протекания процесса гидролиза оказывается выше, чем в случае использования животного сырья. Кроме того, температура протекания процесса гидролиза оказывается на 20-50°C ниже, чем в схеме, предложенной ГосНИИОХТ, что позволяет сократить затраты на проведение процесса гидролиза.

Данный метод получения реагента является более дешевым, за счет меньшей стоимости сырья (растительной биомассы). Однако, поскольку молярность полученного реагента несколько ниже, чем молярность реагента, получаемого из животного сырья, то, соответственно, для обезвреживания одного и того же количества ОГСВ требуется большее количество реагента, а, следовательно, требуется и большее количество исходного сырья.

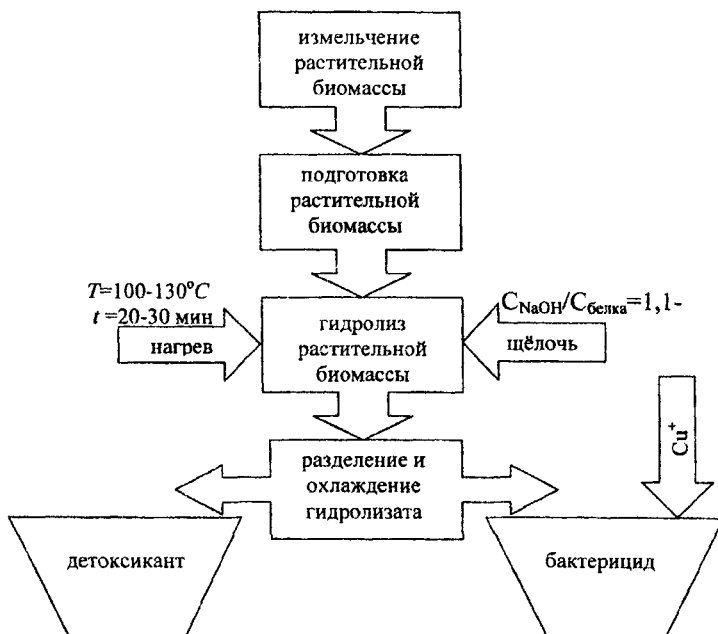


Рис. 1. Схема производства аминокислотных реагентов из растительного сырья (ННГАСУ, г. Н. Новгород)

Таким образом, данная схема получения аминокислотных реагентов может быть рекомендована для очистных сооружений малых населенных пунктов, для которых характерны небольшие объемы образующихся осадков и которые имеют возможность получать требуемое количество растительного сырья от находящихся вблизи сельхозпредприятий.

Дальнейшие этапы исследований были посвящены изучению возможности и эффективности осуществления процесса обезвреживания ОГСВ путем их обработки растительностью с высоким содержанием белка (бобовых культур), выращиваемой на складированных ОГСВ или на почвах с внесенными ОГСВ.

Для изучения механизма образования свободных аминокислот в почве при разложении растительной массы и связывания ионов ТМ в нетоксичные комплексы были проведены лабораторные эксперименты, моделирующие процесс разложения растительных остатков при их заделке в почву с ТМ.

Установлено, что в результате разложения зеленой массы (клевера и бобов) в почве образуются определенное количество свободных аминокислот (рис. 2). В вариантах «почва + клевер» и «почва + бобы» без ТМ свободные аминокислоты обнаружены в очень небольших количествах (в основном следы), что свидетельствует о быстрой их минерализации.

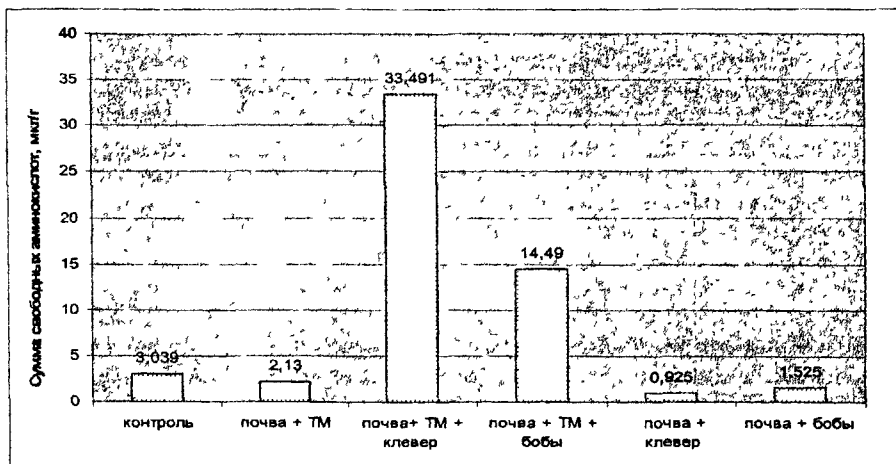


Рис.2. Содержание свободных аминокислот в образцах по вариантам эксперимента

В вариантах «почва + клевер +ТМ» и «почва + бобы + ТМ» в почвах свободных аминокислот значительно больше, произошло их накопление. При этом наблюдается прямая связь между количеством аминокислот и массой внесенных растительных остатков (в варианте с клевером содержание аминокислот в два раза выше, чем в варианте с бобами, как и их внесенное количество в пересчете на абсолютно сухую массу).

Выявлено, что в вариантах «почва + клевер +ТМ» и «почва + бобы + ТМ» произошло пропорциональное увеличение содержания всех связанных аминокислот – гидролизата (соответственно 5,181 мг/г и 5,143 мг/г), почти в два раза больше, чем в варианте «почва + ТМ» (2,758 мг/г). В вариантах «почва + клевер» и «почва + бобы» также обнаружены связанные аминокислоты, но на 20-25 % меньше, чем в вариантах с растительной массой и ТМ (табл. 2). Это свидетельствует об образовании в процессе разложения растительной массы комплексных соединений аминокислот с металлами.

Для оценки возможного изменения концентраций ТМ после внесения зеленой массы, по окончании опыта был проведен химический анализ почв каждого варианта. Были определены водорастворимые формы ТМ. Для этого была подготовлена водная вытяжка из образцов вариантов «почва+ТМ», «почва +ТМ + клевер», «почва +ТМ + бобы». Полученные результаты в вытяжке пересчитаны на содержание водорастворимых солей ТМ на килограмм почвы.

Определено, что содержание водорастворимых соединений ТМ в почвах отличается. Водорастворимых соединений свинца практически нет, разница концентраций во всех трех вариантах очень мала. В вариантах «почва+ТМ+клевер» и «почва+ТМ+бобы» содержание водорастворимого никеля меньше, чем в варианте «почва+ТМ», в 4,4 и 3,08 раза соответственно.

Среднее содержание гидролизатов (связанных аминокислот) в почвах по вариантам эксперимента, %

Аминокислота	Вариант					
	контроль	почва + ТМ	почва + ТМ + клевер	почва + ТМ + бобы	почва + клевер	почва + бобы
лиз	0,016	0,017	0,029	0,031	0,024	0,026
гис	0,007	0,007	0,014	0,014	0,011	0,012
арг	0,01	0,009	0,021	0,022	0,015	0,017
асп+асн	0,039	0,036	0,061	0,062	0,045	0,049
тре	0,018	0,016	0,028	0,027	0,02	0,023
сер	0,015	0,013	0,025	0,024	0,021	0,02
глу+глы	0,045	0,044	0,081	0,08	0,067	0,071
гли	0,028	0,026	0,047	0,048	0,039	0,04
про	присутствует, но не разделился с глутаминовой кислотой					
ала	0,028	0,027	0,05	0,048	0,041	0,044
цис	0,01	0,008	0,012	0,012	0,008	0,009
вал	0,021	0,019	0,044	0,039	0,033	0,031
мет	0,003	0,004	0,004	0,006	0,004	0,004
иле	0,013	0,013	0,022	0,022	0,019	0,018
лей	0,017	0,017	0,037	0,039	0,028	0,028
тир	0,007	0,006	0,014	0,014	0,008	0,009
фен	0,015	0,013	0,026	0,025	0,02	0,021
Сумма	0,292	0,275	0,515	0,513	0,403	0,422

Почва в вариантах «почва+ТМ+клевер» и «почва +ТМ + бобы» содержат водорастворимые соли цинка в 5,2 и 3,4 раза меньше, чем в варианте «почва + ТМ» Это свидетельствует о связывании зеленой массой клевера и бобов части металлов в нерастворимые соединения (рис. 3).

Целью следующего этапа исследований было определение эффективности детоксикации ОГСВ с использованием бобовых культур в лабораторных условиях на реальных системах.

В процессе исследований осадок смешивался с измельченными бобами сорта «Русские черные» в различных массовых соотношениях: ОГСВ + 5% бобов; ОГСВ + 10% бобов. В контрольном варианте бобы к ОГСВ не добавлялись. После этого все образцы заливались водой для создания анаэробных условий и выдерживались длительное время, достаточное для протекания реакций гидролиза растительных белков до аминокислот и образования гидроксоаминокислотных комплексов металлов.

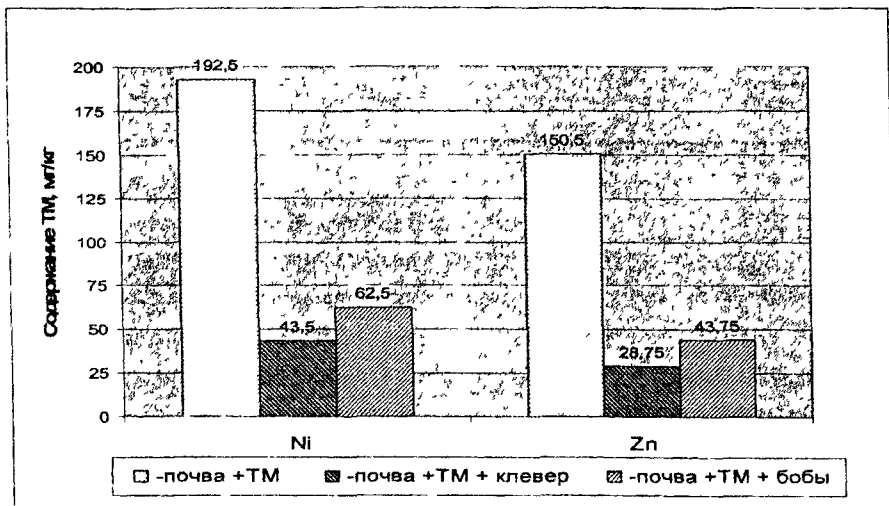


Рис. 3. Содержание водорастворимых солей ТМ в образцах почв по вариантам эксперимента

После завершения данного процесса, определяли валовое содержание ТМ, и содержание подвижных форм ТМ (водная вытяжка и фосфатно-ацетатный буфер). Содержание ТМ в пробах определяли по стандартной методике на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Результаты подтверждают снижение подвижности в фосфатно-ацетатном буфере аминокислотных комплексов по сравнению с подвижностью ионов металлов в необработанном осадке: при добавлении к ОГСВ 5% бобов происходит снижение содержания цинка с 0,71 до 0,59 г/л (на 16,9%), при добавлении 10% бобов – с 0,71 до 0,51 г/л (на 28,2%). Снижение содержания меди более значительное: при добавлении 5% бобов – с 0,17 г/л до 0,1 г/л (на 41,2%), при добавлении 10% бобов – с 0,17 г/л до 0,06 г/л (на 64,7%), т.е. почти в 3 раза.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о снижении содержания подвижных форм ТМ в ОГСВ при использовании бобовых культур.

Для построения математической модели процесса обезвреживания ОГСВ, а также для определения влияния температуры и длительности процесса проводилось планирование полнофакторного эксперимента $2^{(3-0)}$. В качестве зависимой переменной выступала суммарная остаточная концентрация подвижных форм ионов ТМ в ОГСВ (Y). Полученные результаты представлены в виде математической модели процесса, которая описывается уравнением

$$Y = 684,38 - 37,38 \cdot L - 50,13 \cdot \tau - 5,625 \cdot t - 21,88 \cdot L \cdot \tau,$$

где L – количество растительной биомассы, масс. %; τ – время протекания процесса, сут.; t – температура процесса, °С.

На следующем этапе исследований проводилось выращивание бобовых культур в производственных условиях непосредственно на иловых картах городских очистных сооружений г. Нижнего Новгорода (Нижегородской станции аэрации).

Целью данных исследований является экспериментальное определение эффективности детоксикации ионов ТМ в осадке с использованием бобовых культур; выбор культуры, оптимальной для выращивания на иловых картах, а также определение наиболее эффективных параметров обработки ОГСВ.

Исследования проводились в следующих вариантах:

- контроль (почва без внесения ОГСВ);
- смесь почвы и необработанных ОГСВ в соотношении 1:1;
- необработанные ОГСВ.

Для исследований были заложены опытные площадки размером 2х0,5 м каждая, на которых выращивались бобы сорта «Русские черные» и люпин. С каждой площадки были отобраны пробы почвы для анализа на наличие яиц гельминтов и содержание подвижных форм ТМ. Как показали результаты анализа, в контрольном варианте (почва) содержание жизнеспособных яиц гельминтов составляло 63 экз./кг, в ОГСВ – ок. 200 экз./кг.

В процессе выращивания растений проводились регулярные наблюдения за ростом и развитием растений. В процессе наблюдений отмечено, что растения люпина и бобов на контроле заметно отстают в росте от двух других вариантов, и данное различие сохранялось до окончания опыта. Наилучшие результаты по продуктивности растений были получены в случае площадок со смесью почвы и необработанных ОГСВ, наиболее низкие – на площадках без внесения ОГСВ. Это обусловлено высокими удобрительными свойствами ОГСВ при одновременном снижении их токсического эффекта в результате смешивания с почвой. В дальнейшем, именно на площадках, сформированных смесью почвы и необработанных ОГСВ, эффективность детоксикации ТМ была максимальна.

Таким образом, внесение ОГСВ способствует довольно быстрому нарастанию зеленой массы бобовых культур и обеспечивает их высокую урожайность (табл. 3).

Таблица 3

Влияние ОГСВ на рост растений (полевой опыт – прямое действие)

Варианты опыта	Люпин		Бобы	
	Высота, см	Отклонение, %	Высота, см	Отклонение, %
Контроль (без ОГСВ)	64,3±3,2	–	52,4±2,1	–
ОГСВ + почва (1:1)	83,7±3,1	30,1	62,7±2,5	19,7
Необработанные ОГСВ	80,5±2,8	25,2	60,6±2,4	15,6
* Среднее квадратичное отклонение (σ)				

После получения урожая были отобраны пробы почвы для анализа на содержание ТМ. Затем растения были измельчены и запаханы в почву для

обеспечения процесса обезвреживания ОГСВ. По завершению периода, достаточного для обезвреживания ОГСВ со всех площадок были взяты пробы и проанализированы на содержание подвижных форм ТМ (рис. 4 и 5), а также на наличие яиц гельминтов.

Согласно результатам исследований произошло снижение содержания подвижных форм металлов в ОГСВ по сравнению с контролем как за время выращивания растений на опытных площадках, так и после запахивания их в почву и протекания процесса обезвреживания ОГСВ. Так, в пробах, отобранных непосредственно после выращивания урожая перед запахиванием растений, установлено снижение содержания подвижных форм ТМ на 10-12%. Это связано с тем, что часть ТМ поглощается растениями и, по ряду описанных в работе механизмов, связывается внутри растения.

Однако наибольшее снижение концентраций подвижных форм ТМ происходит после протекания процессов разложения растительной биомассы и образования гидроксоаминокислотных комплексов металлов. Об этом однозначно свидетельствуют полученные результаты: содержание цинка снижается на 40,8 и 37,6 % для люпина и 36,5 и 33,6 % для бобов (в вариантах с почвой и ОГСВ и только ОГСВ соответственно); содержание меди снижается на 55,2 и 53,4 % для люпина и 51,9 и 49,7 % для бобов (в вариантах с почвой и ОГСВ и только ОГСВ соответственно).

Как и предполагалось, во всех случаях эффективность детоксикации в вариантах с люпином оказалась выше, чем в вариантах с бобами. Это связано, по всей видимости, с тем, что люпин из-за своей неприхотливости и меньшей потребности в обработке во всех вариантах образовывал большую биомассу, чем бобы, а значит и большее количество аминокислот, способных образовывать комплексные соединения с ТМ.

Во всех вариантах, где производилось выращивание бобовых культур, по завершению процесса обработки ОГСВ жизнеспособные яйца гельминтов не обнаруживались. В контрольном варианте (почва) содержание яиц гельминтов практически не изменилось и составило 59 экз./кг.

Эффективность детоксикации ионов ТМ подтверждена методами биотестирования, которые позволяют получить оценку токсичности вещества и косвенную оценку его влияния на элементы естественных экосистем. Для определения эффекта детоксикации ТМ была проведена оценка токсического воздействия почвы, загрязненной ТМ и смешанной с растительной массой клевера и бобов, после моделирования их разложения в почвенных условиях (на дафниях и проростках). Варианты для тестирования использовались те же, что и в модельном опыте.

Также тестировалась и дистиллированная вода, использованная для приготовления вытяжек и суспензий (нулевой вариант).

Проведены два опыта по тестированию почвенных образцов:

- а) опыт 1 – сразу после увлажнения воздушно-сухой почвы;
- б) опыт 2 – после дополнительной ферментации (стабилизации) – увлажнения и выдерживания в течение 10 дней.

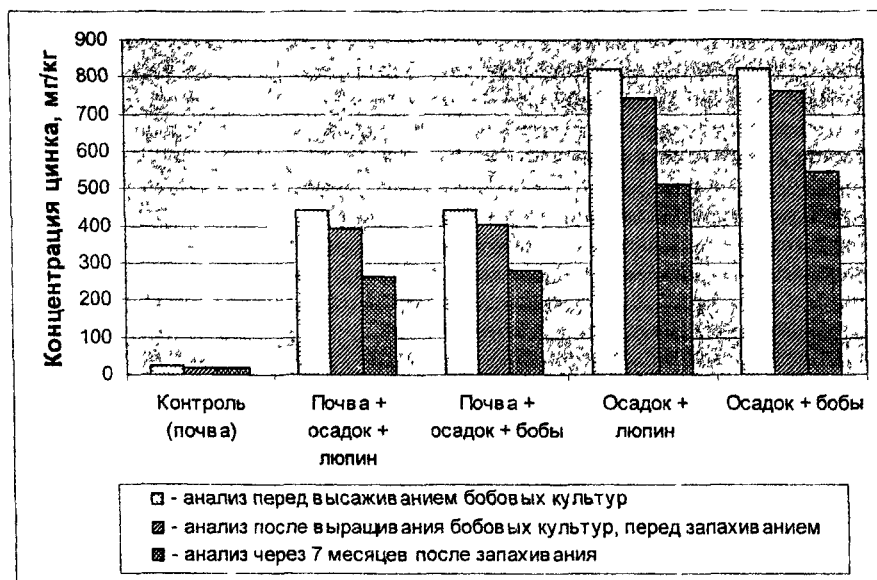


Рис. 4. Содержание водорастворимых солей цинка в образцах почв по вариантам эксперимента

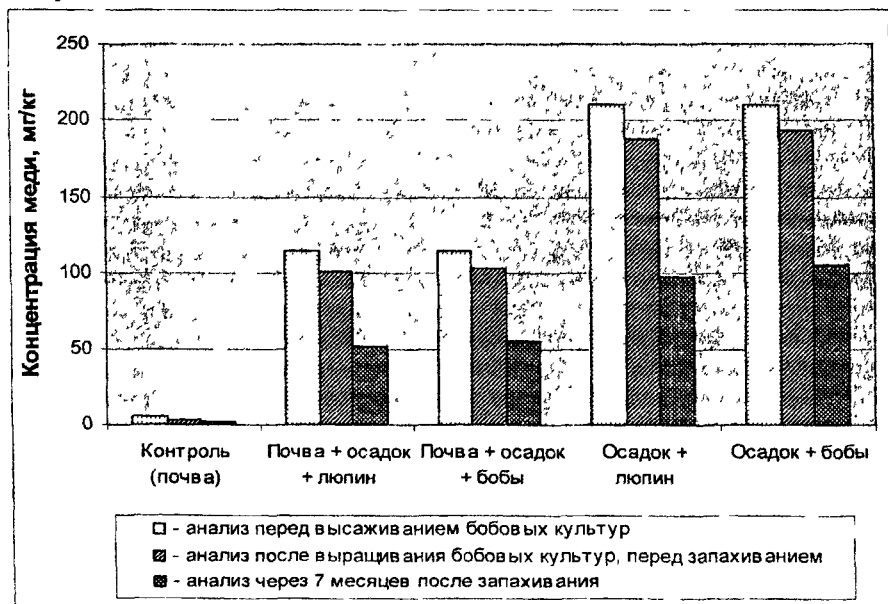


Рис. 5. Содержание водорастворимых солей меди в образцах почв по вариантам эксперимента

Оценку связывания ТМ в нетоксичные комплексы проводили биотестированием на дафниях (*Daphnia magna*). Дафнии оптимальны в качестве объекта для токсикологических испытаний, поскольку являются организмами с коротким циклом развития, что позволяет довольно быстро получить данные по суммарной токсичности загрязняющих веществ.

Тестирование осуществлялось в условиях кратковременного опыта, при котором дафний не кормят. Учет выживаемости проводили через 1, 6, 24, 48, 72, 96 часов. Тестирование можно прекращать, если в любой учитываемый период времени гибнет 50 и более процентов дафний.

Оценка токсичности полученных образцов для растений была проведена одним из простых, но чётких методов – проращиванием семян быстрорастущего высшего растения – кресс-салата (может быть использована белая горчица и др.). Данный тест позволяет оценить способность подавлять рост и развитие высших растений, и является качественным показателем фитотоксичности тестируемых сред.

Результаты тестирования представлены на рис.6 и 7.

Для гидробионтов (дафний) вытяжки образцов с растительными остатками и металлами сохранили токсичность в обоих опытах, при этом она была меньше в варианте с внесением бобов. После дополнительной ферментации субстратов их токсичность заметно снизилась и выровнялась. Фактором гибели дафний могли стать также анионы использованных солей, для растений являющихся элементами питания (за исключением хлора).

Выявлено, что после внесения зеленой массы в вариантах «почва + клевер + ТМ», «почва + бобы + ТМ» токсичность почвы для проростков кресс-салата стала меньше, чем в варианте «почва + ТМ», где они полностью погибли.

В отношении результатов биотестирования следует отметить, что дозы ТМ в почвах в эксперименте были в десятки, в водных вытяжках в сотни раз выше предельно допустимых концентраций.

В **четвертой главе** приводятся рекомендации по использованию бобовых культур для обезвреживания ОГСВ.

Данные рекомендации разработаны с целью защиты населения и окружающей природной среды, снижения рисков, а также вовлечения в повторный оборот отходов народно-хозяйственной деятельности.

Рекомендации регламентируют порядок внесения осадков в почву, технологию посадки и выращивания бобовых культур с целью получения нетоксичного осадка – органо-минеральной композиции.

При нормальном ведении технологического процесса без нарушения технологического режима процесс переработки осадка безотходен и не сопровождается выбросами вредных веществ в атмосферу, образованием твёрдых и жидких отходов.

Для обработки ОГСВ используются сельскохозяйственные культуры семейства бобовых, т.к. именно они содержат в своем составе максимальное количество белка, что повышает эффективность процесса обработки.

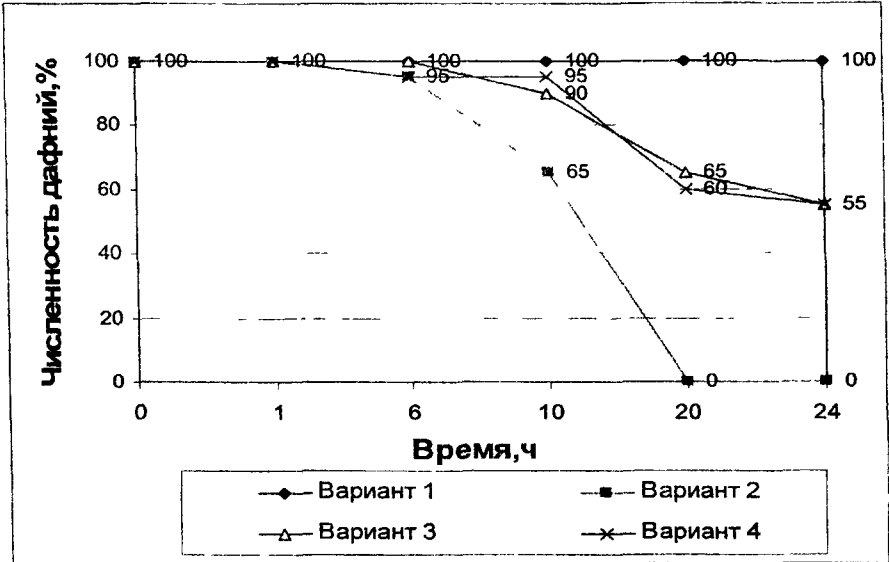


Рис. 6. Результаты биотестирования на дафниях при оценке токсичности растворов солей ИМ после дополнительной ферментации (стабилизации): вариант 1 – почва (контроль), вариант 2 – почва + ТМ; вариант 3 – почва + ТМ + зеленая масса клевера, вариант 4 – почва + ТМ + зеленая масса бобов

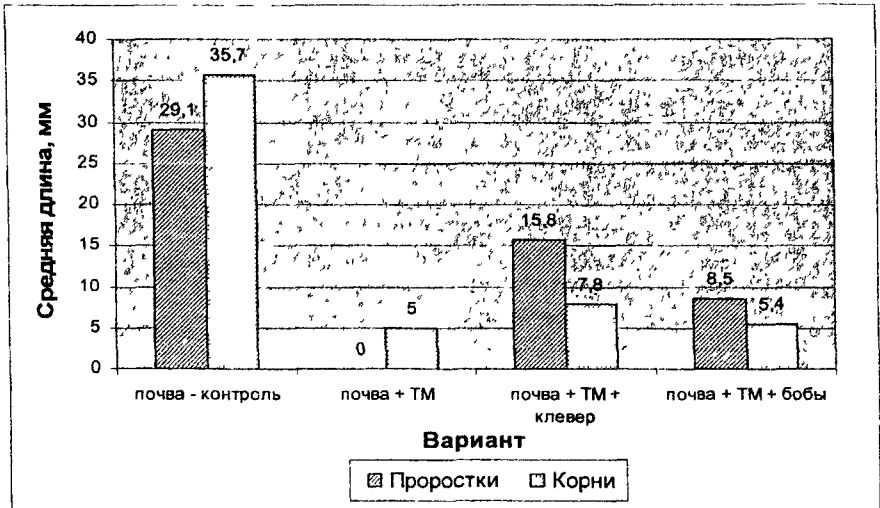


Рис. 7. Результаты биотестирования на проростках кресс-салата при оценке токсичности растворов солей тяжелых металлов после дополнительной ферментации (стабилизации)

Для условий Нечерноземья по агроэкологическим свойствам рекомендуется выращивание люпина узколистного.

Предлагаемая технология может быть реализована по нижеследующим схемам:

1. По первой схеме (рис.8) выращивание бобовых культур производится непосредственно на иловых картах с хранящимся осадком. Дальнейшая обработка осадка проводится по разработанной методике.

Контроль обеззараживающей и обезвреживающей обработки проводится путем определения содержания ТМ и проведения микробиологического анализа проб осадка, взятых из различных участков и разной глубины иловой карты в соответствии с утвержденной схемой отбора проб.

Эта схема может быть предложена для рекультивации иловых карт или их перевода в площадки депонирования с возможностью последующей утилизации обезвреженного осадка в качестве почвоулучшающей добавки.

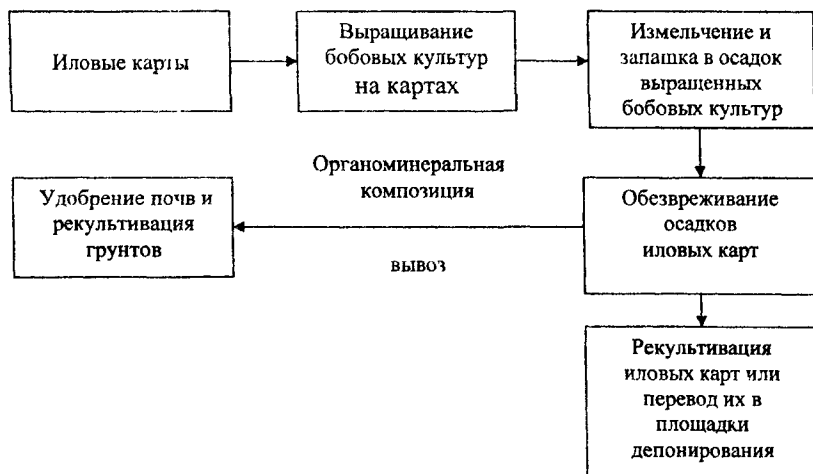


Рис 8. Принципиальная схема реализации технологии обезвреживания осадков на иловых картах

2. Другим вариантом (рис. 9) является выращивание бобовых культур непосредственно на почвах с необработанным ОГСВ, внесенным в различных соотношениях. Схема дальнейшей обработки аналогична первой схеме.

Количество необходимых циклов выращивания бобовых определяется экспериментально, отдельно для каждого конкретного случая. Выращивание бобовых культур и их обработка на этих участках могут быть продлены и на следующий год до полной детоксикации и дегельминтизации. И только после этого участок включается в севооборот.

Данная схема позволяет в полной мере использовать высокие удобрительные свойства ОГСВ, одновременно решая проблему утилизации ОГСВ без ущерба окружающей среде

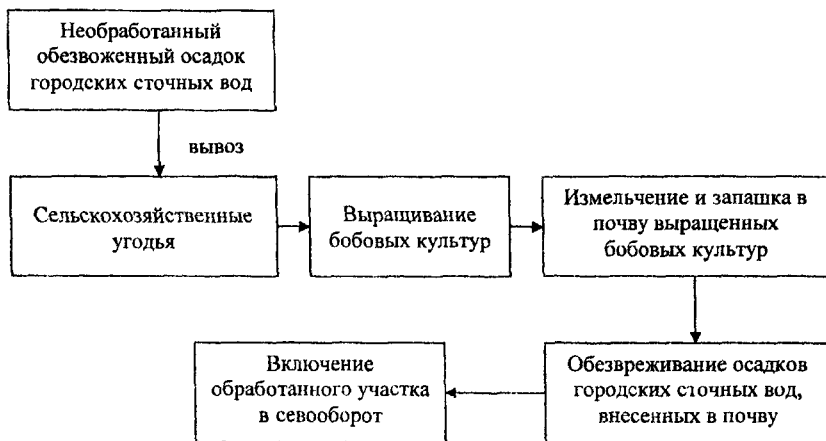


Рис. 9. Принципиальная схема реализации технологии обезвреживания осадков, внесенных в почву сельхозугодий

Таким образом, данная технология позволит обезвредить накопленный на иловых площадках осадок, сочетая в себе оптимальный уровень технической сложности и экономических затрат при минимальном экологическом ущербе. Другим достоинством данной схемы является проведение обезвреживания осадка на территории сельскохозяйственных предприятий, уже имеющих всю необходимую для обработки почвы и посадки бобовых культур технику, что значительно снижает затраты на реализацию технологии

В результате обработки растительностью с высоким содержанием белка осадок превращается из токсичного отхода 3-4-го класса опасности в безопасное сырье – органико-минеральную композицию, перспективную для создания широкого ассортимента продукции

Приведен расчет технологических параметров и затрат на процесс обезвреживания и утилизации ценных компонентов ОГСВ по разработанным схемам.

Себестоимость 1 т полученного из осадка органико-минерального удобрения даже при ежегодно обрабатываемой площади иловых площадок в 10 га составляет всего 7,65 руб., т.е. предлагаемая технология окупится уже в течение одного года.

Экономическая эффективность применения ОГСВ согласно второй разработанной схеме оценивалась по нескольким вариантам севооборота. Наиболее эффективным вариантом севооборота, исходя из проведенной оценки, представляется следующий: 1-й год – внесение на поле ОГСВ и выращивание люпина с целью обезвреживания ОГСВ; 2-й год – выращивание картофеля.

Общая величина предотвращенного экологического ущерба окружающей

среде при внедрении предлагаемой технологии составит до 49 374 тыс. руб./год (при обработке 50 га иловых карт).

Важным вопросом в условиях современного состояния вопроса очистки городских сточных вод и обработки осадков является реконструкция существующих систем и сооружений. Анализ существующих схем показал, что предлагаемая технология обезвреживания ОГСВ может быть легко адаптирована к действующим очистным сооружениям.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Осадки городских сточных вод являются сложной многокомпонентной системой, содержащей в своем составе значительное количество органических веществ, азот, фосфор и калий, что определяет целесообразность утилизации осадков в качестве удобрения. В то же время осадки являются экологически опасным отходом 3-4 класса опасности, содержат тяжелые металлы, патогенные микроорганизмы и яйца гельминтов, что вызывает необходимость обезвреживания (обеззараживания, дегельминтизации и детоксикации) осадков перед их утилизацией. Наиболее рациональным методом обезвреживания ОГСВ с одновременным сохранением их ценных агрохимических свойств является переработка осадка в почвоулучшающую композицию, путем использования растительности с высоким содержанием белка, в частности бобовых культур.

2. Разработана принципиально новая экологически безопасная технология обезвреживания и утилизации ОГСВ, основанная на использовании бобовых культур, определены оптимальные параметры процесса обезвреживания ОГСВ.

3. Разработана технология производства аминокислотных реагентов из растительного сырья. Процесс производства осуществляется при следующих параметрах: время обработки – 20-30 минут; давление – 0,02-0,2 МПа; температура – 100-130°C.

4. Анализ физико-химических, санитарно-гигиенических и токсикологических свойств обезвреженного с использованием бобовых культур осадка показал:

- подвижность ионов тяжелых металлов в обработанных бобовыми культурами осадках снижается в среднем на 35-50% (в зависимости от исходной концентрации и вида металла);
- в обработанных бобовыми культурами осадках жизнеспособных яиц гельминтов не обнаруживается;
- токсичность осадка, обработанного бобовыми культурами, снижается по сравнению с исходным осадком: на 45 % - при использовании тест-объекта *Daphnia magna*; в 1,5-2 раза – при использовании в качестве тест-объекта проростков кресс-салата.

5. В результате обработки с помощью посева бобовых культур осадок превращается из экологически опасного отхода в безопасный продукт – органо-минеральную композицию, которая может использоваться в качестве сырья для производства органо-минеральных удобрений и в качестве почвоулучшающих добавок для обогащения и рекультивации почв в городском, лесном и сельском хозяйстве.

6. Разработаны рекомендации по обезвреживанию обезвоженных и складируемых на иловых площадках осадков с использованием бобовых культур. Предложены различные схемы обезвреживания ОГСВ.

7. Себестоимость органо-минерального удобрения, полученного из ОГСВ по предлагаемой технологии, составляет не более 7,65 руб./т. Срок окупаемости разработанной технологии обработки ОГСВ составляет менее 1 года. Величина предотвращенного экологического ущерба окружающей среде при обработке 50 га иловых карт составит 49 374 тыс. руб./год.

8. Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе. По материалам диссертационной работы подготовлено учебное пособие.

Список публикаций по теме диссертации

1. Бояркин, Д. В. Перспективный метод овицидной дегельминтизации осадков сточных вод / Д. В. Бояркин // *Архитектура. Геоэкология. Экономика* : сб. тр. аспирантов и магистрантов. – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2003. – С. 51-54.
2. Бояркин, Д. В. Обезвреживание осадков городских сточных вод с использованием бобовых культур / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, Д. Н. Федоровский // *Вода и экология : проблемы и решения*. – 2003. – № 4. – С. 55-58.
3. Бояркин, Д. В. Контроль за работой сооружений по механической очистке сточных вод : метод. указания / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, В. И. Зверева, Д. Н. Федоровский – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2003. – 34 с.
4. Бояркин, Д. В. Обезвреживание осадков городских сточных вод с использованием бобовых культур / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, Д. Н. Федоровский // *Архитектура и строительство-2003* : тез. докл. науч.-техн. конф. профессорско-преподават. состава, докторантов, аспирантов и студентов. – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2004. – С. 166-168.
5. Бояркин, Д. В. Дегельминтизация осадков городских сточных вод / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов // *Тез. ген. докл. Междунар. конгр. «Великие реки 2003»*. – Н. Новгород, Изд-во ННГАСУ, 2004. – С. 398-400.
6. Бояркин, Д. В. Обезвреживание осадков городских сточных вод с использованием бобовых культур / Д. В. Бояркин // *Архитектура. Геоэкология. Экономика* : сб. тр. аспирантов и магистрантов. – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2004. – С. 71-74.
7. Бояркин, Д. В. Особенности использования осадков городских сточных вод в качестве почвоулучшающей добавки / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, В. А. Филин, А. В. Котов // *Вода и экология : проблемы и решения*. – 2004. – № 1. – С. 39-45.
8. Бояркин, Д. В. Обезвреживание осадков городских сточных вод с использованием бобовых культур / Д. В. Бояркин // *IX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины* : тез. докл. – Н. Новгород : Изд. Гладкова О. В., 2004. – С. 264-265.
9. Бояркин, Д. В. Технология обезвреживания осадков городских сточных вод с использованием бобовых культур / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов // *Строительство – формирование среды жизнедеятельности* : материалы второй междунар., седьмой межвуз. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и

докторантов. Кн. 1. - М. . Изд-во МГСУ, 2004. - С 201-204.

10. Бояркин, Д. В. Обезвреживание металлосодержащих органических отходов с использованием высшей растительности / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, Д. Н. Федоровский // Тез. генер. докл. Междунар. конгр. «Великие реки 2004». – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2004. – С. 171-172.

11. Бояркин, Д. В. О проблемах использования осадков городских сточных вод в качестве удобрений / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, В. А. Филин, А. В. Котов // Тез. ген. докл. Междунар. конгр. «Великие реки 2004». – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2004. – С. 172-174.

12. Бояркин, Д. В. Опыт внедрения технологии обезвреживания осадков сточных вод на очистных сооружениях малых населенных пунктов / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, А. В. Котов, О. А. Добрынский // Вода и экология : проблемы и решения. – 2004. – № 3. – С. 61-65.

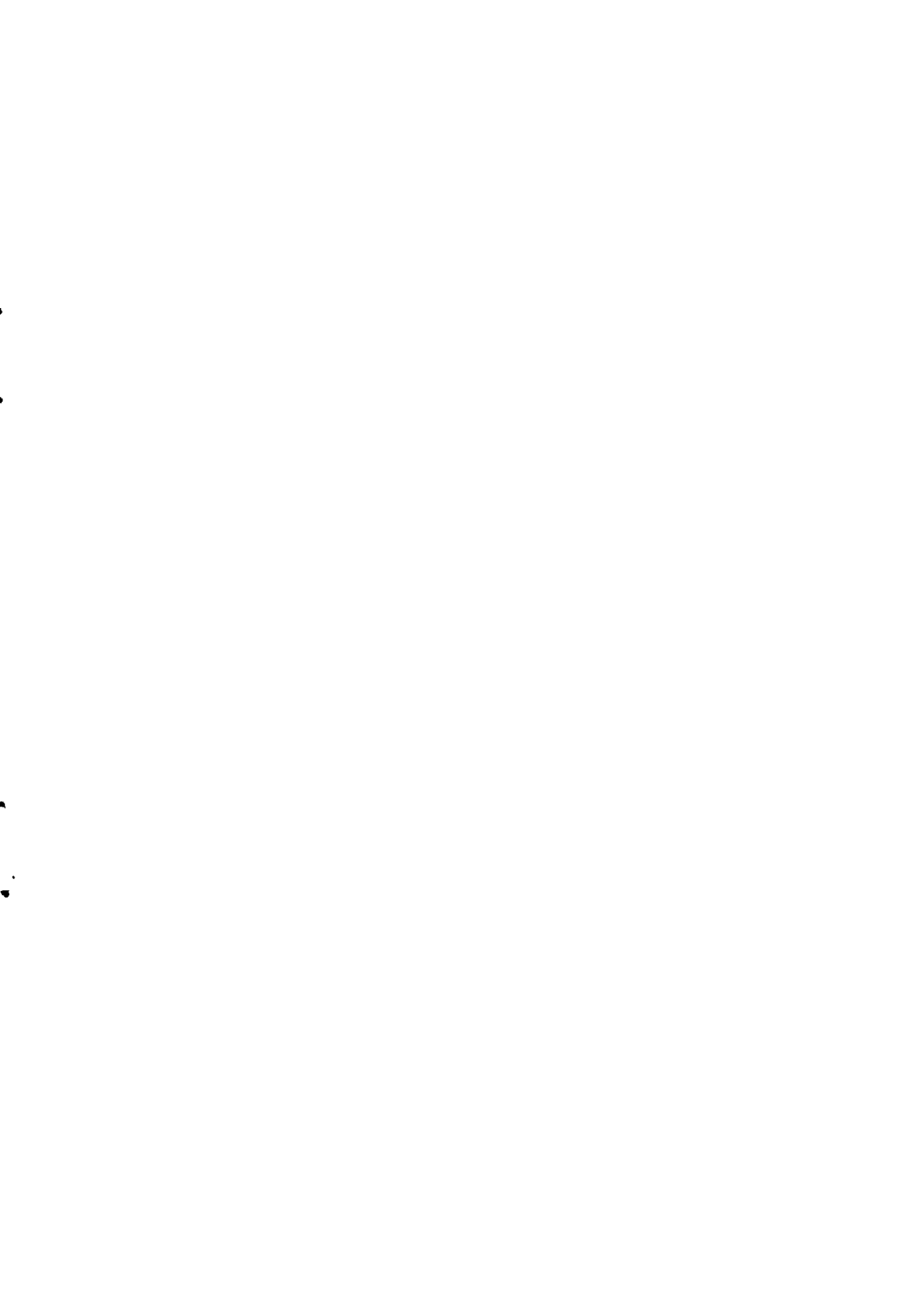
13. Бояркин, Д. В. Использование осадков городских сточных вод Нижнего Новгорода для повышения плодородия почв / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, А. В. Котов // Проблемы регион. экологии. – 2005. – № 1. – С. 66-69.

14. Бояркин, Д. В. Использование осадков городских очистных сооружений в качестве почвоулучшающей композиции : учеб. пособие / Д. В. Бояркин, Л. Н. Губанов, В. А. Филин, А. В. Котов. – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2005. – 80 с.

15. Бояркин, Д. В. Использование осадков городских сточных вод в городском хозяйстве / Д. В. Бояркин // Архитектура. Геоэкология. Экономика : сб. тр. аспирантов и магистрантов. – Н. Новгород : Изд-во ННГАСУ, 2005. – С. 303-305.

Подписано в печать 05.09.05 г. Формат 60×90 ¹/₁₆
Бумага газетная. Печать трафаретная. Объем 1 печ.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 268

Нижегородский государственный архитектурно-строительный
университет, 603950, Н.Новгород, Ильинская, 65
Полиграфический центр ННГАСУ, 603950, Н.Новгород, Ильинская, 65



№ 17 3 30

РНБ Русский фонд

2006-4

11254