

УДК 54-112 + 547.495.2 + 541.13 + 542.97

Выделение хлорида натрия из растворов минерализации экзометаболитов человека и растительных отходов применительно к замкнутым экосистемам

А. Г. БЕЛОБАБА¹, А. И. МАСЛИЙ¹, А. А. ГУСЕВ¹, А. А. ТИХОМИРОВ², Ю. А. КУДЕНКО², С. В. ТРИФОНОВ²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: belobaba@ngs.ru

²Институт биофизики Сибирского отделения РАН,
Академгородок, 50, стр. 50, Красноярск 660036 (Россия)

(Поступила 12.12.12)

Аннотация

Исследованы два варианта выделения NaCl из растворов минерализации экзометаболитов человека и растительных отходов, основанные на фракционной кристаллизации солей при выпаривании и низкой растворимости NaCl в концентрированной HCl соответственно. Установлено, что благодаря преимущественному растворению примесей в концентрированной HCl из минерализованных растворов можно извлечь 99 % содержащегося в них NaCl, который по чистоте не уступает стандартной пищевой поваренной соли. Предложенные способы обработки данных минерализованных растворов позволяют вовлечь NaCl и H₂O в массообмен замкнутых систем жизнеобеспечения.

Ключевые слова: системы жизнеобеспечения, внутрисистемный массообмен, хлорид натрия, фракционная кристаллизация, выпаривание, электродиализ

ВВЕДЕНИЕ

Для выполнения марсианской или лунной экспедиции, предусматривающей длительное пребывание человека на поверхности планеты, необходимо создание замкнутой биологической системы жизнеобеспечения (БТСЖО). В Институте биофизики СО РАН (Красноярск) показана перспективность БТСЖО, которая основана на регенерации среды за счет культивирования высших растений в интеграции с окислением экзометаболитов человека и отходов растений в среде H₂O₂, активированной переменным электрическим полем [1, 2]. В процессе конвейерного выращивания культурных растений в БТСЖО [3] с использованием несменяемого питательного раствора, приготовленного на основе эк-

зометаболитов человека, возникает проблема роста концентрации NaCl в этом растворе, что отрицательно сказывается на продуктивности растений, а при достаточно высоких концентрациях NaCl приводит к их гибели. Для решения данной проблемы могут быть предложены два альтернативных подхода.

Первый подход основан на выделении NaCl из раствора минерализованных отходов или из питательной среды растений, чтобы не допустить превышения предельно допустимой концентрации этой соли для растений. В этом случае степень извлечения и чистота полученного NaCl не имеют принципиального значения, поскольку растворы хлорида натрия с примесью других солей можно использовать для выращивания галофитов внутри системы, таких как, например, солеросы, которые мо-

гут быть использованы в пищу человека [4, 5]. Таким образом достигается включение NaCl во внутрисистемный круговорот.

Цель второго подхода – не только снижение концентрации хлорида натрия в минерализованных растворах, но и получение пищевой соли, которую мог бы употреблять экипаж БТСЖО, что также позволяет вовлечь NaCl во внутрисистемный массообмен. В этом случае необходимо разработать метод, позволяющий осуществить наиболее полное и чистое выделение NaCl из раствора для непосредственного использования человеком.

Цель настоящей работы – разработка указанных подходов для выделения NaCl из растворов, получаемых при минерализации органических отходов, и для последующего вовлечения всех элементов в круговоротный процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выделении из минерализованного раствора NaCl могут происходить потери элементов, необходимых для выращивания высших растений внутри системы. В частности, возникает проблема сохранения калия в растворе, так как ионы этого металла имеют практически ту же активность, что и Na^+ . Поэтому необходимо разработать такой метод, который позволял бы не только снижать концентрацию NaCl в растворе, но и исключать высокие потери остальных минеральных элементов. Для отдельного (фракционного) извлечения NaCl и других солей можно использовать процесс испарения растворов, поскольку соли имеют разную растворимость в воде при различных температурах [6, 7]. Так, например, при 90 °C соотношение растворимостей NaCl/KCl равно 0.72, следовательно, при выпаривании в осадок будет выпадать в основном NaCl [7, с. 1129].

Эксперименты по выделению NaCl из растворов методом фракционирования проведены на лабораторной установке, состоящей из термостата и мерной стеклянной емкости с делениями для выпаривания. Осадок солей из раствора извлекали с помощью сетчатого сборника, расположенного на дне сосуда (рис. 1).

В ходе опытов измеряли изменение объема раствора и отбирали осевшие на сетке кри-

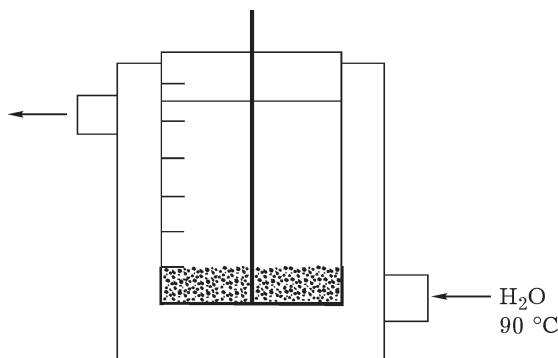


Рис. 1. Схема устройства для фракционного разделения солей.

сталлы осадка для анализа на содержание ионов Na^+ , K^+ и др. Выбор конкретных значений температуры (90 °C) обусловлен высокой скоростью испарения и преимущественным выпадением в осадок NaCl в этих условиях. Фазовый состав осадков определяли на дифрактометре ДРОН-3, массу осадков измеряли на электронных весах САУХ 220. Концентрации K, Na, Ca, Mg, Fe и P определены методом атомной абсорбции, NH_4^+ и NO_3^- – с использованием ион-селективных электродов, Cl^- – титриметрическим методом, SO_4^{2-} – гравиметрическим.

Эксперименты по извлечению NaCl из смешанных растворов проведены на модельных и реальных растворах минерализации экзометаболитов человека и растительных отходов. В качестве модельных растворов использованы двухсолевые (184 г/л NaCl + 108 г/л KCl) и трехсолевые (184 г/л NaCl + 108 г/л KCl + 82 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) системы. В этих растворах содержание солей близко по величине к пределам их растворимости при комнатной температуре. Реальные растворы минерализации экзометаболитов человека и растительных отходов имели следующий ионный состав, г/л: K^+ 1.5, Na^+ 1.9, NH_4^+ 1.4, Cl^- 3.3, SO_4^{2-} 1.5, NO_3^- 1.3, Ca^{2+} 0.01, Mg^{2+} 0.0005, Fe 0.001, P 0.3.

Для выделения NaCl из осадков, полученных при полном выпаривании растворов, использовали способ, который основан на различии растворимости солей в концентрированной соляной кислоте [5, с. 542]. Состав насыщенного раствора системы HCl – NaCl – KCl – H_2O при 25 °C был следующим, мас. %: HCl 32.78, NaCl 0.18, KCl 1.27, H_2O 65.77.

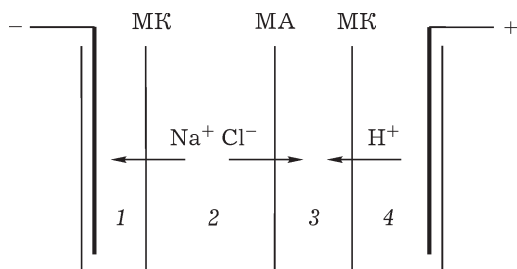


Рис. 2. Схема расположения камер в электродиализаторе: 1 – катодная камера, р-р 0.1 М NaOH; 2 – камера обессоливания; 3 – камера концентрирования, р-р 0.1 М HCl; 4 – анодная камера, р-р 0.1 М HNO₃; индексы “–”, “+” – платиновые катод и анод соответственно; МК и МА – катионообменная (МК-40) и анионообменная (МА-40) мембраны соответственно (геометрическая площадь $S = 37 \text{ см}^2$).

В условиях замкнутых экосистем запасы расходуемых материалов ограничены, поэтому нами проверена возможность получения соляной кислоты из минерализованного раствора методом электродиализа. С этой целью использовали четырехкамерный лабораторный аппарат, обеспечивающий одновременно обессоливание исходного раствора и концентрирование HCl (рис. 2).

Обессоливание растворов, моделирующих по основным компонентам растворы минерализации (4.8 г/л NaCl, 2.8 г/л KCl и 10.3 г/л NH₄Cl), проводили в гальваностатическом режиме при силе тока 0.28–0.84 А, объемы диализата и концентрата по 0.5 л, скорость потока 6.6 л/ч.

Для получения пищевой поваренной соли из растворов минерализации необходимо наиболее полное и чистое выделение NaCl. С этой целью предложен и испытан способ, включающий выпаривание исходного раствора до сухого остатка, прокаливание остатка для удаления органики и извлечение из него NaCl с использованием концентрированной HCl. Сухой остаток получали выпариванием 3 л от-

фильтрованного реального раствора минерализации, состав которого приведен выше. Остаток высушивали до постоянной массы при 100–110 °С, затем прокаливали в электропечи ПВК-1,4-8 в потоке воздуха при температурах 400–700 °С для удаления органических примесей. Длительность термообработки составляла 75 мин, точность поддержания температуры – 5 °С, скорость нагрева – 20 °С/мин. Эффективность термообработки оценивали по таким показателям, как содержание общего органического углерода, фазовый состав, содержание NaCl и KCl, масса образца. Содержание общего органического углерода определяли методом Прегля [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение NaCl методом фракционной кристаллизации

Исследование фракционного выделения солей из модельных и реальных растворов минерализованных экзометаболитов человека показало, что при обработке модельного двухсолевого чисто хлоридного раствора в осадок выпадает в основном NaCl (по данным РФА, не менее 99 %), соотношение K^+/Na^+ в нем практически не зависит от степени выпаривания и находится на уровне 0.1 (табл. 1).

Выпаривание более сложного трехсолевого хлоридно-сульфатного раствора сопровождается образованием двух типов осадков. При низкой степени выпаривания (почти 20 %) выпадает осадок, обогащенный калием. При дальнейшем испарении раствора доля калия в осадке снижается, и при степени выпаривания 50–60 % соотношение K^+/Na^+ остается на уровне 0.3. Основные компоненты осадка, по данным РФА, – NaCl (60 мас. %), K₃Na(SO₄)₂ (36 мас. %) и KCl (4 мас. %) [9].

ТАБЛИЦА 1

Соотношение K^+/Na^+ в осадках, полученных при выпаривании модельных растворов

Исходные растворы	Соотношение K^+/Na^+ в осадках, %, при степени упаривания				
	20	25	40	50	60
184 г/л NaCl + 108 г/л KCl	0.12	–	0.093	0.085	–
184 г/л NaCl + 108 г/л KCl + 82 г/л (NH ₄) ₂ SO ₄	1.17	1.02	0.54	0.33	0.30

Реальные растворы минерализации предельно упаривались примерно в 40 раз, т. е. до состояния, близкого к насыщенному при комнатной температуре. В ходе их дальнейшего выпаривания при 90 °С образуются осадки, которые по составу и соотношению K^+/Na^+ (0.25–0.35) близки к осадкам из модельных трехсолевых растворов. По данным РФА, осадок, кристаллизирующийся из реального минерального раствора при степени выпаривания 60 %, имеет следующий состав, мас. %: NaCl 59, $K_3Na(SO_4)_2$ 37, KCl 4. Это свидетельствует о практической идентичности составов осадков, полученных из модельных и реальных растворов минерализации.

Для выделения более чистого NaCl из полученных фракционной кристаллизацией осадков необходимо удалить примеси $K_3Na(SO_4)_2$ и KCl. С этой целью использовали способ, основанный на различии растворимости солей в концентрированной HCl. Установлено, что при обработке соляной кислотой сухих остатков, полученных фракционной кристаллизацией при выпаривании модельных и реальных растворов минерализации, из них практически полностью удаляются двойной сульфат $K_3Na(SO_4)_2$ и KCl. По данным РФА, очищенный осадок содержит практически чистый NaCl (≥ 99 %) (табл. 2), благодаря чему полученную соль можно использовать в пищу человека.

Таким образом, методом фракционной кристаллизации солей из реальных растворов минерализации может быть получен NaCl, который после очистки в соляной кислоте близок по составу к пищевой соли (ГОСТ Р 58574–2000) [10]. К недостаткам этого способа получения пищевой соли нужно отнести довольно низкий выход твердой продукции на

стадии фракционной кристаллизации (почти 16 % от общей массы) из-за высокой растворимости солей при 90 °С. Это означает, что реальный выход NaCl для метода фракционной кристаллизации составляет примерно 10 % от ее исходного содержания в растворе минерализованных экзосметаболитов человека и растительных отходов. По этой причине данный метод целесообразно использовать только для снижения концентрации NaCl в минерализованном растворе. Такие растворы (с высоким содержанием NaCl и других солей) могут применяться для питания растений, например солероса, который в дальнейшем может быть использован в пищу человека.

Нагревая осадок и надосадочный раствор и улавливая пары [11], можно регенерировать HCl и повторно использовать ее в следующем цикле извлечения NaCl. В силу ограниченных возможностей создания в замкнутых экосистемах больших запасов расходных материалов, в том числе и реагентов,

ТАБЛИЦА 2

Фазовый состав осадков солей до и после обработки в HCl (расход 20 мл на 1 г соли)

Растворы	Остаток	Массовая доля, %		
		NaCl	KCl	$K_3Na(SO_4)_2$
Модельный	Исходный	60	4	36
	После обработки	≥ 99	≤ 1	отс.
Реальный	Исходный	67	6	27
	После обработки	≥ 99	≤ 1	отс.

Примечание. Здесь и в табл. 3: отс. – отсутствует.

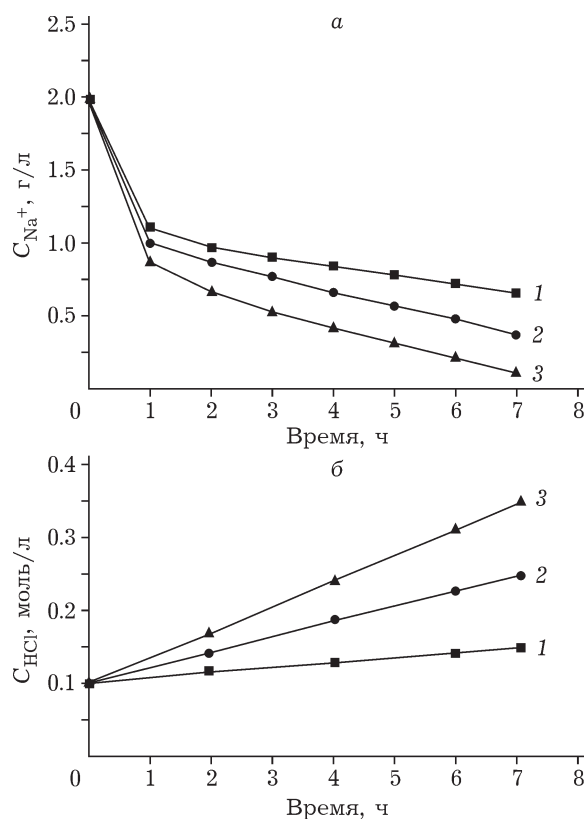


Рис. 3. Динамика извлечения ионов натрия из диализата (а) и накопления HCl в концентрате (б) в зависимости от силы тока, А: 0.28 (1), 0.56 (2), 0.84 (3).

исследована возможность получения HCl из минерализованных растворов методом электродиализа. На рис. 3 приведена динамика извлечения ионов Na⁺ и накопления HCl в процессе электродиализа, из которой следует, что можно одновременно получать концентрированную HCl (0.35 M) и значительно обессоленный раствор (50 мг/л по Na⁺ и 20–30 мг/л по K⁺ и NH₄⁺). Более глубокое извлечение солей нецелесообразно из-за резкого роста напряжения и, следовательно, повышения энергозатрат на электродиализ (примерно в 2.5 раза). Обессоленный раствор (pH ≈ 2) после нейтрализации, например, полученным католитом (pH ≈ 13), можно использовать для полива растений, а раствор HCl после доукрепления – для финишной очистки хлорида натрия, полученного из минерализованных растворов.

Выделение NaCl из суммарного осадка солей

Для более полного использования солей, содержащихся в растворах минерализации, и повышения выхода NaCl предложен и опробован способ, включающий выпаривание исходного раствора до сухого остатка, прокаливание остатка для удаления органики и его обработку в концентрированной HCl для извлечения NaCl.

По данным РФА, исходный сухой остаток содержал 65.8 об. % NaCl, 5.4 об. % KCl и 28.7 об. % двойной соли сульфата натрия-калия переменного состава – от K₃Na(SO₄)₂ до KNaSO₄ (рис. 4).

Содержание органики в исходном осадке солей, характеризующееся общим органическим углеродом, составляло 1.8 мас. %. В процессе термической обработки солей при различных температурах наблюдалось небольшое (10–15 %) уменьшение массы образца, изменение его фазового состава (см. рис. 4) и резкое снижение общего органического углерода. Так, при температуре 20 °C оно составляло 1.8 мас. %, при 400 °C – 0.39 мас. %, а при 500 °C углерод не обнаружен.

Установлено, что при температуре 400 °C в исходном образце начинают образовываться твердые растворы NaCl–KCl, изменяться состав и количество сульфатсодержащей

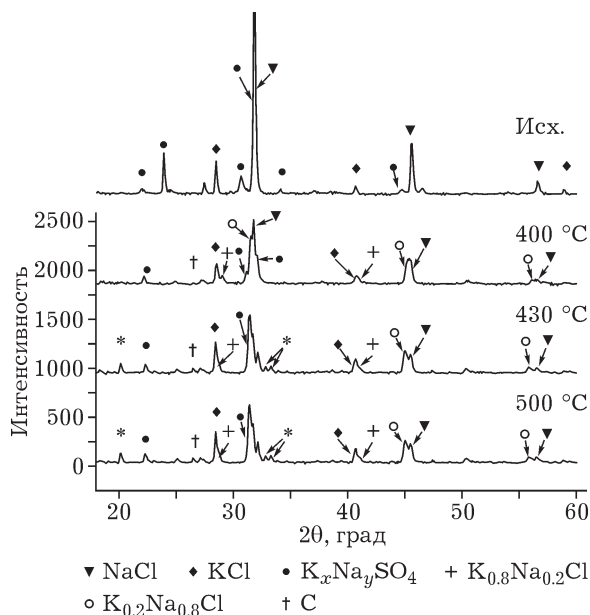


Рис. 4. Дифрактограммы исходного сухого остатка солей и после его термической обработки при различных температурах. Звездочкой отмечена неустановленная фаза.

фазы. В частности, появляется фаза, состав которой близок к составу K_{0.67}Na_{1.33}SO₄. При увеличении температуры нагрева эта фаза становится хорошо окристаллизованной, а ее количество в дальнейшем остается практически неизменным, поскольку оно, скорее всего, ограничено исходным содержанием сульфата. Напротив, содержание фаз NaCl и KCl в осадке с ростом температуры уменьшается в результате их взаимодействия и образования твердых растворов переменного состава.

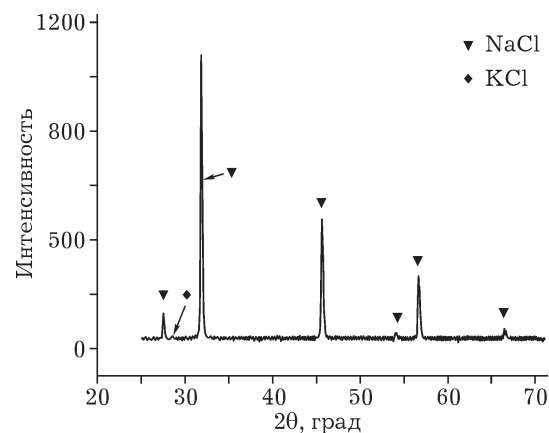


Рис. 5. Дифрактограмма образца, очищенного от органики, сульфатов и хлорида калия. Для NaCl и KCl приведено положение рефлекса [200] с интенсивностью 100 %.

ТАБЛИЦА 3

Химический состав стандартной пищевой поваренной и профилактической соли, а также осадков, полученных из растворов минерализации методом фракционной кристаллизации и выпаривания, до и после обработки в HCl, мас. %

Компоненты	Соль из растворов минерализации				Соль пищевая	
	Фракционная кристаллизация		Выпаривание и термообработка		Поваренная	Профилактическая
	Исходная	После обработки	Исходная	После обработки		
NaCl	67	≥99	77.0	≥99	97	65
KCl	6	≤1	23.0	≤1	0.38	30
K ₃ Na(SO ₄) ₂	27	отс.	21.7	отс.	–	–

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

После отжига при температуре 430 °С (см. рис. 4) на дифрактограммах удается уверенно идентифицировать углерод гексагональной модификации, рефлекс которого при 400 °С соизмерим с уровнем фона. Количество этой фазы с ростом температуры отжига также практически не изменяется, и лишь после отжига при 700 °С ее становится заметно меньше. При этой температуре частично формируется расплав, который взаимодействует с материалом муллитового тигля и образует соединения переменного состава по натрию и калию типа $K_{0.65}Na_{0.35}AlSi_3O_8$, при этом NaCl и KCl в чистом виде практически нет.

После растворения осадка, отожженного при 400 °С, фильтрации и повторного выпаривания раствора из образца полностью удаляется углерод и остается четырехфазная система, состоящая из NaCl, KCl, твердого раствора калия в хлориде натрия и двойного сульфата состава $K_{0.67}Na_{1.33}SO_4$. В данном случае количество сульфатной фазы составляет 21.7 об. %, NaCl – 70, KCl – 8.3 об. %.

Для получения чистого NaCl из этого осадка необходимо удалить двойной сульфат и KCl, поэтому также использовали концентрированную HCl (20 мл на 1 г соли). После кислотной обработки, по данным РФА, в осадке оставался практически чистый хлорид натрия, содержание KCl не превышало 1 об. %, а фаза двойного K,Na-сульфата не обнаружена (рис. 5).

Полученная очищенная соль по своему составу близка к пищевой поваренной (ГОСТ Р 58574–2000) (табл. 3).

Таким образом, метод полного выпаривания растворов минерализации экзометаболи-

тов человека, последующей термической обработки осадка и его селективной очистки в HCl позволяет выделить практически весь NaCl с чистотой, не уступающей чистоте пищевой поваренной соли. В результате достигается практически полная интеграция метода минерализации органических отходов в замкнутую систему жизнеобеспечения. Хлорид натрия может быть возвращен для употребления в пищу человека, а оставшиеся элементы минерализованных продуктов направлены в питательный раствор звена высших растений. Газы, образующиеся при прокаливании осадка, могут быть очищены от органических примесей с помощью каталитической установки, использовавшейся в экспериментах с БИОС-3 [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены два варианта обработки растворов минерализации экзометаболитов человека и растительных отходов, обеспечивающие различную глубину извлечения из них NaCl. По первому варианту, основанному на фракционной кристаллизации солей при выпаривании растворов, извлекается почти 16 % NaCl, а обработанный раствор можно использовать для выращивания галофитов внутри системы, например солеросов, которые могут быть использованы в пищу человека. Второй вариант обработки, использующий низкую растворимость NaCl в концентрированной HCl, позволяет извлечь 99 % NaCl, который по чистоте не уступает стандартной пищевой поваренной соли. Полученные про-

дукты обработки (NaCl и H_2O) можно включить во внутрисистемный массообмен в замкнутых системах жизнеобеспечения. Показана эффективность метода электродиализа для получения HCl , необходимой для финишной очистки NaCl .

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН в рамках заказного проекта № 5 (блок № 4 “Компактное устройство для физико-химической утилизации отходов жизнедеятельности человека в замкнутых экосистемах”).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН Т. П. Александровой и С. С. Шацкой за проведение химического анализа растворов, а также сотруднику НИОХ СО РАН В. П. Фадеевой за определение общего органического углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Zolotukhin I. G., Tikhomirov A. A., Kudenko Yu. A., Gribovskaya I. V. // *Adv. Space Res.* 2005. Vol. 35. P. 1559–1562.
- 2 Ушакова С. А., Тихомирова Н. А., Куденко Ю. А., Анищенко О. В. // *Авиакосмическая и экологическая медицина.* 2009. Т. 43, № 2. С. 61–63.
- 3 Gitelson J. I., Lisovsky G. M., Tikhomirov A. A. // *Plant Production in Closed Ecosystems* / E. Goto, K. Kurata, M. Hayashi, S. Sase (Eds.). Kluwer Acad. Publ., 1997. P. 297–304.
- 4 Tikhomirova N. A., Ushakova S. A., Tikhomirov A. A., Kudenko Y. A., Barsukova O. V., Balnokin Y. V., Gros J.-B., Lasseur C. *Salicornia Europaea Use for NaCl Involvement in the BLSS Intrasystem Mass Transfer* // 17th IAA Humans in Space Symposium, 2009. P. 133–134.
- 5 Ushakova S. A., Kovaleva N. P., Gribovskaya I. V., Dolgushev V. A. and Tikhomirova N. A. // *Adv. Space Res.* 2005. Vol. 36, No. 7. P. 1349–1353.
- 6 Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии.* изд. 6-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1989.
- 7 *Справочник по растворимости.* Т. III. Кн. 1. Л.: Наука, 1969.
- 8 Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М., Кипаренко Л. М., Резл В. *Методы количественного органического элементного микроанализа* / Под ред. Н. Э. Гельмана. М.: Химия, 1987.
- 9 Белобаба А. Г., Маслий А. И., Гусев А. А. // *Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности: Сб. тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф., Томск, 2010.* С. 169.
- 10 ГОСТ Р 58574–2000. Соль поваренная пищевая. Технические условия.
- 11 *Химическая энциклопедия.* В 5 т. / Гл. ред. Н. С. Зефирова. М.: Большая Рос. энцикл., 1995. Т. 4. С. 381–383.
- 12 *Замкнутая система: человек – высшие растения* / Под ред. Г. М. Лисовского. Новосибирск: Наука, 1979.