

УДК 544.622 + 542.943-92

Перспективы использования “мокрого” сжигания органических отходов в перексиде водорода для замкнутых систем жизнеобеспечения

С. В. ТРИФОНОВ^{1,2}, Ю. А. КУДЕНКО¹, А. А. ТИХОМИРОВ^{1,2}, В. В. КЛЕВЕЦ³

¹Институт биофизики Сибирского отделения РАН,
Академгородок, 50, стр. 50, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: trifonov_sergey@inbox.ru

²Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М. Ф. Решетнева,
проспект им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск 660014 (Россия)

³Сибирский государственный технологический университет,
проспект Мира, 82, Красноярск 660049 (Россия)

(Поступила 19.06.13; после доработки 27.09.13)

Аннотация

Описана динамика процессов минерализации основных типов органических отходов биолого-технических систем жизнеобеспечения в среде, содержащей пероксид водорода, под действием переменного электрического тока. Проведена оценка затрат времени и электроэнергии, а также степени минерализации отходов при режиме окисления, соответствующем максимально эффективному переводу минеральных элементов в доступную для растений форму. Установлена обратная зависимость между интенсивностью процесса минерализации и такими параметрами, как степень минерализации отходов, эффективность использования H_2O_2 и энергопотребление.

Ключевые слова: система жизнеобеспечения, минерализация органических отходов, пероксид водорода

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические методы утилизации отходов выгодно отличаются от биологических методов малыми временами переработки и простотой управления процессом. В основе “мокрого” метода сжигания в водной среде пероксида водорода под действием переменного электрического тока лежит тот факт, что молекула H_2O_2 представляет собой диполь, и при наложении переменного электромагнитного поля она начинает колебаться и активироваться. Данный метод активации пероксида водорода избавляет от необходимости использовать повышенные температуры и отличные от атмосферного давления для инициации и поддержания процесса окисления отходов. Это дает

ему неоспоримые преимущества перед другими физико-химическими методами, такими как суперкритическое водное окисление, процесс Зимпро или сухое сжигание при пониженном давлении [1, 2].

В многолетних исследованиях [3–5] была показана возможность эффективного использования продуктов минерализации органических отходов методом “мокрого” сжигания [6] для получения приемлемого урожая высших растений в условиях биолого-технических систем жизнеобеспечения (БТСЖО). Получаемые в результате такого способа газ и минерализованный раствор некоторого состава не оказывают токсического действия на растения и могут быть вовлечены в круговоротные массообменные процессы внутри системы [7].

Вопрос о синтезе пероксида водорода внутри системы эффективно решается [8], однако для процесса окисления различных типов органических отходов до сих пор нет количественной оценки его энергопотребления, временных характеристик и динамики. Кроме того, не установлена степень окисления различных типов органических отходов. Цель данной работы – определение этих параметров для процессов минерализации двух основных для БТСЖО типов органических отходов: экзосметаболитов человека и несъедобной растительной биомассы. Полученные данные могут быть полезны при проектировании таких систем, составлении математических моделей массообменных потоков внутри системы и поиска путей совершенствования данного метода.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве минерализуемых отходов взяты экзосметаболиты человека в соотношении суточной нормы (на 1 г плотных отходов приходится 10 мл урины), солома пшеницы как модельная смесь растительной биомассы и смесь растительных отходов, близкая по составу к реально получаемым растительным отходам в БТСЖО, так называемая рабочая смесь. Солому выбрали в качестве модельной смеси исходя из соображений, что в БТСЖО до 60 % всей несъедобной растительной биомассы составляет солома пшеницы, для которой характерно самое высокое содержание целлюлозы и лигнина по сравнению с растительными отходами других культур [9]. Эти соединения трудно поддаются радикально-цепному механизму окисления пероксидом водорода. В состав рабочей смеси вошли солома и надземная часть растений редиса и чуфы в соотношении масс 5.31 : 2.25 : 1. Это соотношение выбрано на основании данных экспериментов с “Биос-3” по продуктивности различных культур [10], с учетом того, что до 50 % посевной площади в БТСЖО будет отводиться под пшеницу, 30 % – под чуфу и 20 % – под другие овощные культуры (в данном эксперименте – под растения редиса).

Всю несъедобную растительную биомассу высушивали, перемалывали и смешивали в сухом виде в определенной пропорции. Сухая

масса корней составляет незначительную долю в общей массе растений, поэтому при работе с несъедобной биомассой перемалывали только листья. Их количество соответствовало суммарной массе листьев и корней.

Экзосметаболиты человека и модельную смесь растительной биомассы смешивали с пероксидом водорода (33 %) согласно данным [6]: 4 мл H_2O_2 на 1 г плотных отходов человека, 0.5 мл на 1 мл урины и 18 мл на 1 г соломы. Плотные и жидкие отходы человека смешивались в суточном соотношении (150 г и 1500 мл соответственно); таким образом, на 1 г сухого вещества экзосметаболитов человека приходилось 15 мл H_2O_2 (33 %). При смешивании пероксида с соломой добавляли 50 мл урины на 1 л пероксида для ускорения процесса минерализации. При минерализации рабочей смеси несъедобной растительной биомассы использовали 33 % H_2O_2 в количестве 10 мл на 1 г сухой биомассы растений, а также приливали дистиллированную воду в количестве 7 мл на 1 г сухой растительной биомассы для разжижения смеси. Урину или какие-либо соли в смесь для улучшения ее электрической проводимости не добавляли. Приготовленные таким образом растворы выдерживали в течение суток и затем минерализовали.

Рабочий объем реактора, в котором проходила минерализация экзосметаболитов человека, составляет 1200 мл. Окисление модельной и рабочей смеси растительной биомассы происходило в объемах 1000 и 800 мл соответственно, что обусловлено выделением большого количества густой пены и опасностью прорыва реактора.

Предварительно проведена серия экспериментов, в результате которой выбран оптимальный режим минерализации отходов. Под оптимальностью подразумеваются время процесса и степень минерализации отходов, обеспечивающие получение приемлемых урожаев растений [3-5, 7]. Выбрано три значения напряжения для минерализации экзосметаболитов и модельной смеси (табл. 1): начальное (для инициации процесса), рабочее (для поддержания процесса) и конечное (для разложения остаточных количеств пероксида водорода). При минерализации рабочей смеси растительной биомассы напряжение составляло 200 В на протяжении всего процесса.

ТАБЛИЦА 1

Энергетические характеристики реакции минерализации органических отходов в реакторе “мокрого” сжигания

Параметры	Экзометаболиты	Растительная биомасса	
		Модельная смесь	Рабочая смесь
Время реакции, мин	150	780	748
Напряжение, В:			
начальное	100	200	200
рабочее	70	150	200
конечное	100	200	200
Средняя сила тока, А	4.50	3.96	2.66
Удельное энергопотребление, Вт · ч/л	776	7950	8450
КПД использования H_2O_2 , %	15.3	26.6	71.8

При минерализации отходов записывались напряжение и сила тока, на их основе далее рассчитывали энергопотребление процесса. Степень окисления растворов определяли по снижению общего содержания остаточных органических соединений, которое косвенно определяется по значению химического поглощения кислорода (ХПК), а также по степени минерализации органического азота (перевод в аммиачную форму). При расчете КПД использования H_2O_2 сопоставляли количество кислорода, выделяющегося с реакторной газовой смесью в результате “паразитного” разложения H_2O_2 (без окисления органического субстрата) его содержание в исходном количестве пероксида водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс минерализации отходов протекал до полного распада H_2O_2 . Окисление экзометаболитов человека длится почти 2.5 ч, процесс окисления несъедобной растительной биомассы занимает более продолжительное время (см. табл. 1). Связывать столь продолжительное время реакции только с низкой силой тока нельзя. Количество H_2O_2 (100 %) на 1 л раствора в случае минерализации модельной смеси несъедобной растительной биомассы в три раза больше, поэтому это также не может быть причиной существенных различий во времени. К тому же почти 0.1 об. % H_2O_2 остается в растворах с растительной биомассой еще за 3–4 ч до окончания процесса минерализации. Вероятно, продолжительность

процесса в данном случае обусловлена тем, что при минерализации образуются (или изначально находились) соединения, которые оказывают ингибирующее действие на реакцию окисления либо стабилизирующее действие на H_2O_2 . Ингибирование процесса окисления органических соединений H_2O_2 может осуществляться ненасыщенными мономерами и другими акцепторами свободных радикалов в растворе [11]. Стабилизаторами H_2O_2 могут быть как металлы, так и органические соединения [12]. Из данных табл. 1 видно, что при менее интенсивном процессе, т. е. при меньшей силе тока, пероксид водорода используется эффективнее. По этой причине в условиях БТСЖО необходимо выбирать между скоростью процесса минерализации и экономичностью расхода H_2O_2 . Для экономии энергии можно увеличивать электрическую проводимость растворов, добавляя соли или смешивая отходы различных типов.

Динамика изменения силы тока (рис. 1) хорошо отображает изменение электрической

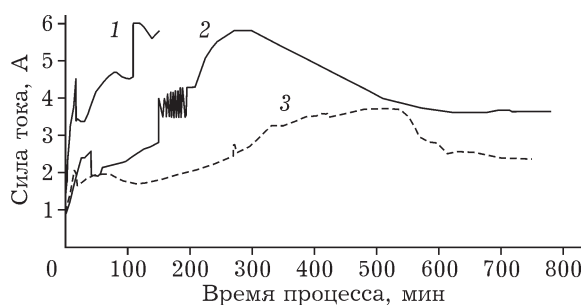


Рис. 1. Динамика изменения силы тока при окислении органических отходов в реакторе “мокрого” сжигания: 1 – экзометаболиты, 2 – модельная смесь, 3 – рабочая смесь.

кой проводимости раствора с течением времени и некоторые процессы, протекающие в реакторе. Сила тока коррелирует с показаниями напряжения: скачкообразное увеличение и уменьшение силы тока в случае минерализации экзометаболитов и модельной смеси растительной биомассы связано с переключением напряжения. Зигзагообразные колебания на графике модельной смеси вызваны сильным вспениванием раствора и переливанием его из емкости реактора в пеносборник и обратно (см. устройство реактора в [6]), в результате чего колеблется уровень раствора и сила тока. Непрерывное увеличение силы тока при постоянном напряжении связано с тем, что электрическая проводимость раствора сначала растет при нагревании (температура повышалась с 18 до почти 100 °С в течение 30–40 мин и держалась на этом уровне до конца процесса), а затем при высвобождении ионов в процессе минерализации. Очевидно, что по мере высвобождения ионов повышается доступность минеральных элементов для питания растений. С большей интенсивностью процесс минерализации протекал в растворе экзометаболитов, что связано с отсутствием таких трудноокисляемых соединений, как лигнин и целлюлоза.

С определенного момента сила тока постепенно снижается до некоторого значения и потом не изменяется. Это обусловлено ростом степени выпадения осадка и содержащихся в нем солей в результате того, что процессы перемешивания, вызванные конвекцией и образованием газа, замедляются. В реакторе эту картину можно наблюдать через кварцевый корпус. С целью установить при-

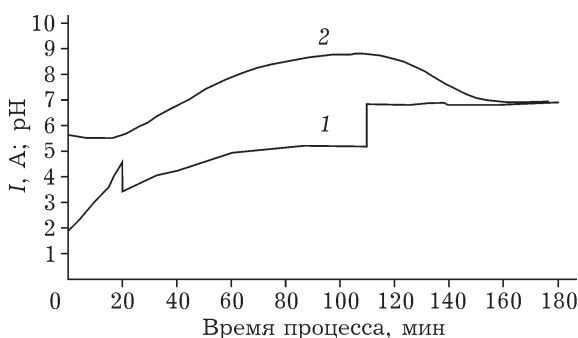


Рис. 2. Динамика изменения силы тока I (1) и pH (2) при окислении экзометаболитов.



Рис. 3. Динамика изменения силы тока I (1) и pH (2) при окислении модельной смеси растительных отходов.

чину повышения степени осаждения мы провели эксперименты, в которых определялась динамика pH. Пробы отбирали каждые 30 мин при минерализации экзометаболитов и каждый час при минерализации модельной смеси растительных отходов; объем пробы составлял почти 40 мл. Перед анализом пробы охлаждали и затем возвращали в реактор.

Установлено, что увеличение степени осаждения связано с повышением величины pH раствора (рис. 2, 3). Время минерализации экзометаболитов превышает 2.5 ч, поскольку пробы, возвращаемые в реактор, охлаждаются и тем самым снижают интенсивность процесса. С течением времени аммиак улетучивался из раствора, и значение pH снижалось до 6.9. Как следствие, степень осаждения осадка не увеличивалась и сила тока не изменялась. В контрольном варианте (минерализация экзометаболитов без измерения динамики pH) указанных выше факторов нет, и динамика силы тока не отличалась от приведенной на рис. 1. Небольшое увеличение силы тока в конце реакции, очевидно, связано с частичным выходом аммиака из раствора. Кислотность контрольного раствора составляла pH 8.3. О том, что улетучивание NH_3 влияет на величину pH, свидетельствует различие в содержании аммиака: для опытного и контрольного вариантов оно составляет 1000 и 1200 мг/л соответственно.

В случае минерализации модельного раствора растительных отходов очевидна зависимость между увеличением pH и снижением электрической проводимости с ростом степени выпадения осадка (после 350 мин).

Необходимо отметить, что динамика изменения pH при минерализации экзометабо-

ТАБЛИЦА 2

Характеристики минерализованных растворов органических отходов

Параметры	Экзометаболиты	Растительная биомасса	
		Модельная смесь	Рабочая смесь
ХПК, г/л	7.901	1.847	4.417
Степень минерализации, %	60.7	95.8	94.1
Содержание органического азота, г/л	4.0*	0.3	0.3
Степень минерализации органического азота, %	38	45	55
Содержание липидов, г/л	0.7	0.1	0.3
pH	8.6±0.1	7.2±0.1	6.6±0.1
Содержание осадка, г/л	4.7	3.7	5.8

Примечание. Относительная погрешность определения не превышает 10 %.

* 3.5 г/л в виде мочевины.

литов и растительных отходов существенно различается. При окислении растительных отходов сильнее выражено первоначальное снижение величины pH. Для объяснения этого факта все процессы, протекающие в реакторе, можно разделить на два типа: первые ведут к уменьшению pH, вторые – к его росту. К процессам первого типа можно отнести: 1) высвобождение органических кислот и неорганических кислотных остатков в раствор, которое сопровождается его перенасыщением углекислым газом по мере окисления органического вещества; 2) образование органических кислот в процессе окисления и гидролиза различных соединений. Процессы второго типа включают высвобождение ионов металлов при окислении органического вещества и дезаминирование аминокислот. Изначально преобладают процессы первого типа за счет разрушения легкоокисляемых соединений и первоначального образования органических кислот; далее постепенно улетучивается CO₂, разрушаются кислоты, в результате величина pH возрастает. Экзометаболиты человека – изначально более окисленный продукт, нежели растительные отходы, поэтому процессы образования органических кислот в этой среде и снижение pH, по-видимому, проявляются здесь слабее. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимо глубже изучить химизм процесса.

К моменту снижения силы тока в растворах еще остается почти 0.1 об. % пероксида

водорода, однако реакторный газ прекращает выделяться. Таким образом, в момент снижения электрической проводимости окислительные процессы практически прекращаются, и далее происходит только разложение остаточных количеств H₂O₂. Кислород, выделяющийся при разложении остаточного H₂O₂, по-видимому, взаимодействует с металлами в растворе, образуя основания, и потому не выделяется, что также повышает щелочную реакцию среды (см. рис. 2, 3, табл. 2) и способствует улетучиванию аммиака. Тем не менее для проверки этого предположения необходим углубленный анализ процессов, протекающих при минерализации.

Из полученных данных следует, что энергопотоки в БТСЖО необходимо устанавливать таким образом, чтобы обеспечить предварительный нагрев раствора с отходами до рабочей температуры или близкой к ней. Об интенсивности процесса минерализации можно судить по изменению силы тока и в случае необходимости добавлять H₂O₂ порциями, высвобождая ионы металлов в раствор, что, вероятно, позволит эффективнее его использовать.

Наибольшая степень окисления достигнута в случае рабочей и модельной смесей растительных отходов (см. табл. 2) благодаря тому, что интенсивность этого процесса меньше по сравнению с минерализацией экзометаболитов. Обратная зависимость степени окисления продуктов от интенсивности процесса минерализации подтверждается тем

фактом, что степень минерализации экзометаболизмов в опытах по определению динамики рН (т. е. когда процесс окисления замедлялся в результате периодического охлаждения) равна 74,3 %.

Величина ХПК (на осадок приходится 70–75 %) зависит от соотношения имеющихся в растворе классов органических соединений [13] и больше интересна в плане изучения циклов Н, С и О в системе, так как по ней нельзя судить о доступности минеральных элементов для растений. Наиболее высокое содержание липидов, практически полностью остающихся в осадке, наблюдается для минерализованных экзометаболизмов, что отчасти объясняет высокое значение ХПК. При этом степень минерализации азота в экзометаболизмах самая низкая, но 65 % изначального азота остается в составе мочевины, не менее 80 % которой сохраняется после окисления. Количество недоступного азота во всех случаях достигает около 180 мг/л, о доступности других минеральных элементов можно косвенно судить по эффективному выращиванию урожая [3–5, 7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена обратная зависимость между КПД использования H_2O_2 и энергопотреблением, с одной стороны, и интенсивностью протекания процесса, – с другой. Глубина минерализации отходов также имеет обратную зависимость от интенсивности процесса и повышается с увеличением доступности материала для окисления пероксидом водорода. Во всех случаях переработки органических отходов отработан режим минерализации, который позволяет максимально эффективно переводить минеральные соединения в доступную для растений форму. Дальнейшие попытки снизить значения ХПК отходов повлекут за собой снижение КПД использова-

ния H_2O_2 и увеличение времени процесса и энергопотребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы № 56.1.4. “Оценка устойчивости ценозов высших растений замкнутых экологических систем, включающих человека, к выращиванию на питательных средах из минерализованных органических отходов”; Раздел VI “Биологические науки”, подраздел 56 “Физиология и биохимия растений, фотосинтез, взаимодействие растений с другими организмами” Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Upadhye R. S., Wignarajah K., Wydeven T. // *Environ. Int.* 1993. Vol. 19 (4). P. 381–392.
- 2 Tsuga S., Tako Y., Endo M., Nishidate K., Fukuda S. // *Proc. of the Int. Symp. on Application of a Closed Experimental System to Modeling of ^{14}C Transfer in the Environment.* Rokkasho, Aomori, Japan, 2007. pp. 119–126.
- 3 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Manukovsky N. S., Lisovsky G. M., Kudenko Y. A., Kovalev V. S., Gribovskaya I. V., Tirrannen L. S., Zolotukhin I. G., Gros J. B., Lasseur Ch. // *Acta Astronautica.* 2003. Vol. 53. P. 249–257.
- 4 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Velichko V. V., Zolotukhin I. G., Shklavtsova E. S., Lasseur C., Golovko T. K. // *Acta Astronautica.* 2008. Vol. 63. P. 1111–1118.
- 5 Zolotukhin I. G., Tikhomirov A. A., Kudenko Yu. A., Gribovskaya I. V. // *Adv. Space Res.* 2005. Vol. 35. P. 1559–1562.
- 6 Пат. 2111939 РФ, 1998.
- 7 Tikhomirov A., Kudenko Yu., Trifonov S., Ushakova S. // *Adv. Space Res.* 2012. Vol. 49. P. 249–253.
- 8 Колягин Г. А., Корниенко В. Л., Куденко Ю. А., Тихомиров А. А., Трифонов С. В. // *Электрохимия.* 2012. Т. 49, № 10. С. 1120–1124.
- 9 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Manukovsky N. S., Lisovsky G. M., Kudenko Y. A., Kovalev V. S., Gubanov V. G., Barkhatov Y. V., Gribovskaya I. V., Zolotukhin I. G., Gros J. B., Lasseur Ch. // *Advances Space Res.* 2003. Vol. 31, Issue 7. P. 1711–1720.
- 10 Замкнутая система: человек – высшие растения / под ред. Г. М. Лисовского. Новосибирск: Наука, 1979. 160 с.
- 11 Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60, № 5. С. 949–981.
- 12 Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 579 с. [Schumb W. C., Satterfield S. N., Wentworth R. L. *Hydrogen Peroxide* // *American Chemical Society. Monograph Series.* NY: Reinhold Publ. Corp., 1955.
- 13 Volk T., Rummel J. D. // *Adv. Space Res.* 1987. Vol. 7. No. 4. P. 141–148.