

УДК 54–112 + 547.495.2 + 541.13 + 542.97

Физико-химическая переработка экзометаболитов человека для замкнутых систем жизнеобеспечения

Е. Ф. СУТОРМИНА¹, С. В. ТРИФОНОВ², Ю. А. КУДЕНКО², Ю. А. ИВАНОВА¹, Л. Г. ПИНАЕВА¹, А. А. ТИХОМИРОВ², Л. А. ИСУПОВА¹

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: selena@catalysis.ru

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

(Поступила 14.09.10)

Аннотация

Определен состав газовых смесей, образующихся при электрохимическом (в присутствии H_2O_2) окислении отходов жизнедеятельности человека и последующем разложении мочевины, остающейся в растворе после окисления метаболитов. Показана принципиальная возможность каталитического селективного окисления выделяющегося при разложении мочевины аммиака до оксидов азота с целью последующего получения солей азотной кислоты, которые хорошо усваиваются растениями.

Ключевые слова: система жизнеобеспечения, переработка экзометаболитов, каталитическое окисление аммиака, оксиды азота

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достигнуты значительные успехи в разработке систем жизнеобеспечения (СЖО) для длительного пребывания человека на околоземных космических станциях. Однако такие системы предполагают наличие большого количества неперерабатываемых отходов жизнедеятельности, что может создавать большие проблемы, связанные с их консервацией и хранением. Использование биологических методов окисления для ряда отходов неприемлемо из-за неспособности скоростей их накопления и переработки в ограниченном пространстве станции. Интеграция физико-химических и биологических методов переработки отходов с их последующим вовлечением в массообменный процесс в значительной степени обеспечит замкнутость такой биологического-технической системы.

Известные физико-химические способы окисления отходов жизнедеятельности человека (сухая и мокрая минерализация) трудно поддаются интеграции в биологические СЖО.

Это связано как с несоответствием параметров проведения процессов утилизации отходов (температура, давление, агрессивность среды) условиям естественной среды обитания человека, так и с невозможностью включения ряда продуктов физико-химической переработки в биологические круговороты. Так, при сухой минерализации, которая включает сжигание высущенных отходов при 800–1250 К, помимо CO_2 образуются топочные газы, содержащие вредные для человека и растений компоненты (CO , SO_2 , NO_2 , диоксин) [1]. При мокрой минерализации, основанной на нагревании отходов в атмосфере кислорода под высоким давлением, идет образование осадков солей на стенках и внутренних устройствах оборудования, а также выщелачивание ионов тяжелых металлов (Cr^{3+} , Cr^{6+}), которые опасны для человека даже в низких концентрациях. Другие физико-химические способы утилизации отходов с использованием в качестве окислителей озона, гидроксильных радикалов, ультрафиолетового излучения пока не получили практического

применения и представляют лишь теоретический интерес.

Принципиально новый физико-химический метод переработки растительных отходов и экзометаболитов человека, заключающийся в их окислении в среде 30 % раствора H_2O_2 под воздействием электрического тока, был разработан в ИБФ СО РАН [2–4]. Экспериментальные исследования показали возможность использования данного метода для вовлечения продуктов переработки во внутренний массообмен биологической СЖО [5–7]. При такой обработке в растворе после электрохимического окисления остаются мочевина (в процессе окисления до 20 % мочевины может разлагаться) и ряд минеральных солей, пригодных для выращивания растений [8]. Кроме того, выделяется газ, химический состав которого еще не определен.

Оставшуюся в растворе мочевину необходимо разложить, так как ее присутствие в замкнутых СЖО способствует появлению и распространению патогенных уробактерий. В свою очередь, нельзя допустить, чтобы в атмосферу СЖО, включающей человека, попали аммиачные формы азота и другие токсичные соединения, которые могут образоваться при электрохимическом окислении экзометаболитов и последующем разложении мочевины. Аммиак может быть окислен с использованием различных гетерогенных катализаторов до оксидов азота с последующим получением солей азотной кислоты, которые хорошо усваиваются растениями. Платиновые сетки – наиболее активный катализатор окисления аммиака в промышленных условиях – стабильно работают при высоких температуре и скорости подачи аммиачно-воздушной смеси, а также при концентрации аммиака выше 3 % [9]. В исследуемой системе газоизделие происходит непостоянно, концентрация аммиака в газовой смеси варьируется. В этой связи очевидна потребность в катализаторах селективного окисления аммиака, способных работать в широком интервале условий и концентрации примесей. В качестве таких катализаторов могут быть использованы, например, массивные оксидные и нанесенные катализаторы, разработанные в Институте катализа СО РАН [10–12].

Цель данной работы – определение химического состава газовой смеси, образующейся на различных стадиях переработки отходов СЖО (электрохимическое окисление, разложение мочевины) на предмет наличия возможных токсичных (нежелательных) соединений в продуктах реакции и разработка способов их переработки с вовлечением во внутрисистемный круговорот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление органических отходов

Схема установки “мокрого” сжигания органических отходов представлена на рис. 1. Взвесь измельченных твердых и жидкых экзометаболитов человека в среде 30 % H_2O_2 подвергали действию переменного электрического поля через угольные электроды. В среднем на окисление 1 г сухой соломы, клетчатки, лигнина расходовалось 16–18 мл 30 % раствора H_2O_2 , на 1 г плотных отходов человека – 4 мл, на 1 мл урины – 0,5 мл 30 % H_2O_2 . Выделяющийся газ по системе трубок направляли в уловитель NH_3 , представляющий собой колбу с раствором угольной кислоты, наполненную обрезками стеклянных трубок, для увеличения времени прохождения газа через раствор. Температура уловителя составляла 4 °C. Благодаря использованию H_2CO_3 , аммиак связывался в виде кар-

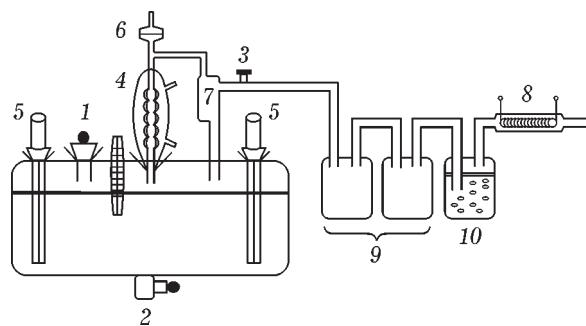


Рис. 1. Схема установки “мокрого” сжигания органических отходов в среде H_2O_2 под действием переменного электрического поля: 1 – крышка для залива H_2O_2 и отходов, 2 – сливной клапан, 3 – вентиль, 4 – змеевик охлаждения газов, 5 – электроды, 6 – мембрана сбивания пены, 7 – емкость для сброса излишков пены, 8 – платиновый катализатор окисления водорода, 9 – сосуды сбора газов, 10 – сосуд с раствором H_2CO_3 .

боната аммония с целью его легкого выделения для последующей нитрификации. После поглощения аммиака газ дополнительно пропускали через платиновый катализатор, нагретый до 200 °C. При этом водород, образующийся при электрохимическом разложении экзометаболитов, окислялся кислородом газовой фазы до образования воды и отбирался в газгольдеры. Об окончании реакции судили по осветлению раствора и прекращению выделения газа, время реакции составляло 2.5–3 ч. Используемая методика и состав образующегося раствора подробно описаны в работе [2].

Разложение мочевины

Для определения кинетики разложения мочевины уреазой проведено два типа экспериментов.

В эксперименте № 1 к 250 мл водного раствора мочевины (содержание мочевины 5 г/л) добавляли 2.5 г уреазы, полученную смесь продували воздухом. Для определения кинетики разложения мочевины температуру реакции варьировали от 37 до 67 °C, скорость продувки раствора воздухом (V) – от 13.2 до 32.4 л/ч. Состав газов на выходе из реактора анализировали методом ИК-спектроскопии.

В эксперименте № 2 к образовавшемуся в ходе окисления органических отходов раствору добавляли вытяжку из семян сои, содержащую фермент уреазы, из расчета 5 г вытяжки на 1 л раствора. Газ, выделявшийся в ходе реакции при 37 °C, в течение 1 сут циркулировал через минеральный раствор с уреазой и раствор угольной кислоты для фиксации аммиака (рис. 2) со скоростью 1–2 л/мин. По окончании эксперимента газ собирался в газгольдере для последующего анализа. Согласно расчетам, объем аммиака, выделяющийся при утилизации 1 л смеси экзометаболитов, должен составлять около 8.9 л.

Окисление аммиака

Окисление аммиака до оксидов азота проводили в кварцевом реакторе проточного типа диаметром 5 мм при температуре 250–900 °C. Катализаторы исследовали в виде фракции 0.25–0.50 мм, общий объем фракции составлял

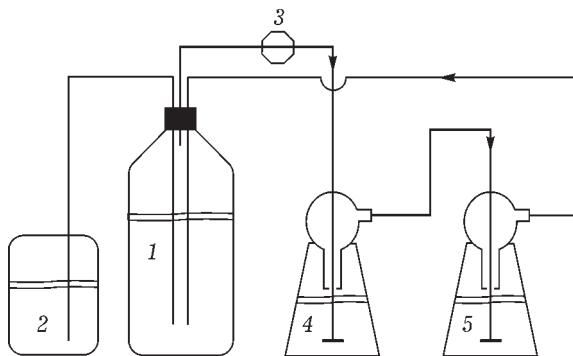


Рис. 2. Схема установки разложения мочевины: 1 – газгольдер с газом из реактора, 2 – емкость с водой для выравнивания давления внутри газгольдера, 3 – насос для прокачки газа, 4 – минеральный раствор с уреазой для разложения мочевины, 5 – раствор угольной кислоты для фиксации аммиака.

0.2 мл. Масса навесок катализаторов составляла 0.143 г для 1 % Pt/CeZrO₂ и 0.192 г для ИК-42-1. Исходная реакционная смесь, содержащая 1 % NH₃ или 1 % NH₃ + 0.5 % CO₂ в воздухе, подавалась со скоростью 0.3 л/мин, что обеспечивало время контакта 0.025 с (при нормальных условиях). Состав конечной реакционной смеси (NH₃, NO, NO₂, N₂O, H₂O, CO₂) определяли с помощью ИК Фурье-спектрометра “Инфраком ФТ-801” (Россия) в режиме on-line. Точность анализа составляла 5 %.

В ходе экспериментов определяли степень конверсии аммиака $X(NH_3)$ и CO₂, селективность реакции по N₂O и NO ($S(N_2O)$ и $S(NO_x)$ соответственно), которую рассчитывали из суммы продуктов NO + NO₂, так как в условиях анализа NO легко окисляется кислородом воздуха до NO₂.

Анализ состава газов

Определение состава газовой смеси, собранной в газгольдерах, проводилось методом газовой хроматографии. Использовались несколько колонок: 1) NaX (2 м × 3 мм, $T = 65$ °C) – для определения H₂, O₂, N₂, CH₄, CO; 2) Porapak N (3 м × 3 мм, $T = 95$ °C) – для определения CO₂, NH₃, H₂O; 3) Carb 20M (20 м × 0.22 мм, $T = 60$ –180 °C) и Silica PLOT (15 м × 0.32 мм, $T = 100$ °C) – для определения углеводородов C₂–C₆, спиртов и альдегидов; 4) HP1MS (30 м × 0.32 мм, $T = 40$ –220 °C, 2 °C/мин) – для определения H₂S, SO₂, меркаптанов.

Предел обнаружения для NH_3 составлял 0.3 %, для CH_4 – 100 м. д., для CO – 100 м. д., для углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_6$ – 10 м. д., для серосодержащих соединений (H_2S , SO_2 , меркаптаны) – 1 м. д.

Об образовании $\text{H-C}\equiv\text{N}$ после реакции окисления аммиака в присутствии CO_2 судили по наличию в ИК-спектрах газовой смеси полосы поглощения в области 2089 cm^{-1} [13, 14]. Для производных цианистой кислоты $\text{R-C}\equiv\text{N}$ ($\text{R} = \text{NH}_4$, CH_3 и др.) данная полоса смещается в область $2220\text{--}2270 \text{ cm}^{-1}$, которая перекрывается интенсивными характеристическими полосами от CO_2 ($2270\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$) и N_2O ($2150\text{--}2260 \text{ cm}^{-1}$). В связи с этим дополнительно было проведено аналитическое качественное определение производных соединений цианистой кислоты [15]. Для этого через колбу, заполненную 40 мл дистиллированной воды, в течение 4 ч пропускали газовую смесь после реактора. В полученный раствор добавляли 0.5 мл раствора KOH (3 моль/л) и 1 мл 5 % раствора сернокислого закисного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и кипятили в течение 30 мин. После этого в раствор по каплям добавляли 10 % раствор соляной кислоты до получения кислой реакции и несколько капель 5 % водного раствора хлорного железа FeCl_3 . При наличии 20–30 мкг HCN в 1 мл пробы появляется зеленое или голубоватое окрашивание раствора. В случае, если содержание HCN превышает 30 мкг, выделяется характерный синий осадок берлинской лазури – смесь гексацианоферратов железа (II) ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).

Определение изоцианогрупп N=C=O проводилось по наличию полосы поглощения в области ($1450\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав газовых продуктов реакции электрохимического окисления экзометаболитов

В газовой смеси, собранной после протекания процесса “мокрого” сжигания органических отходов в среде H_2O_2 под действием переменного электрического тока и пропускания над платиновым катализатором, обнаружены преимущественно кислород (62.53 %), молекулярный азот (33.39 %), вода (~2.5 %), углекислый газ (0.99 %), аммиак (0.47 %) и метан (0.12 %) (табл. 1). Также обнаружены следовые количества (не выше 10 м. д.) органических соединений, содержащих CH_2 -группу (углеводородов, спиртов, альдегидов). Содержание в газовой смеси других соединений, таких как CO , H_2S , SO_2 , меркаптаны, оказалось ниже предела обнаружения (1 м. д.). Применительно к СЖО смесь содержит недопустимо высокое количество аммиака, поэтому ее целесообразно сразу направлять в газовый канал для смешивания с газами, выделяющимися при разложении мочевины.

Разложение мочевины

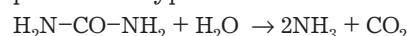
В предварительных экспериментах установлено, что в ходе протекающей в реакторе электрохимической реакции окисляется

ТАБЛИЦА 1

Состав газовых выделений из реактора при “мокром” сжигании в расчете на 1 л сжигаемого раствора

Соединения	Состав газовой смеси после различных этапов переработки экзометаболитов, %	
	“Мокрое” сжигание и пропускание через Pt-катализатор (рабочий объем 17.716 л)	Разложение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и фиксация NH_3 (эксп. № 2, рабочий объем 20.705 л)
O_2	62.53	53.50
N_2	33.39	28.57
CH_4	0.12	0.10
CO_2	0.99	15.33
NH_3	0.47	–
H_2O	2.50	2.50

только около 20 % мочевины. Выделяемый при этом аммиак в значительной степени растворяется в получаемом минеральном растворе (~1660 мг/л). Для разложения мочевины в качестве фермента использовали вытяжку уреазы (гидролитический фермент из группы амидаз), полученную из муки соевых бобов. Последние могут производиться в условиях замкнутой СЖО как составная часть фототрофного звена. Разложение мочевины в присутствии уреазы происходит за счет гидролиза по уравнению



Образующаяся в ходе реакции смесь аммиака и CO_2 может быть сразу направлена на катализатор селективного окисления аммиака. Однако для определения условий проведения реакции окисления аммиака необходима информация о кинетике реакции разложения мочевины уреазой и точном составе продуктов реакции после данной стадии.

На рис. 3, а представлены данные по изменению во времени концентраций аммиака и CO_2 (за вычетом вклада от CO_2 , присутствующего в воздухе) после добавления в водный раствор мочевины уреазы при температуре 37 °C и скорости продувки воздуха 13.2 л/ч. Видно, что примерно через 25 мин после начала реакции устанавливается практически

постоянное газовыделение, но концентрации продуктов реакции малы. Согласно оценкам, для полного разложения мочевины при этой температуре потребуется свыше 80 ч, а такая продолжительность процесса неприемлема. Незначительное увеличение скорости выделения в газовую fazу продуктов происходило при повышении концентрации уреазы. Прямая зависимость между скоростью продувки раствора воздухом и концентрацией продуктов реакции (см. рис. 3, б), а также повышение уровня pH раствора по мере протекания реакции свидетельствуют о том, что образующиеся в результате разложения мочевины аммиак (в большей степени) и CO_2 сильно растворяются в воде.

Значительное увеличение скорости газовыделения происходит при повышении температуры реакции (см. рис. 3, в). Однако при выборе условий разложения мочевины надо принимать во внимание тот факт, что при температуре выше 60 °C (начало денатурации белковых структур) активность уреазы начинает уменьшаться.

Необходимо также исследовать влияние присутствующих в газовой фазе CO_2 и других микропримесей, образующихся в результате реакции разложения мочевины, на катализитическое окисление аммиака.

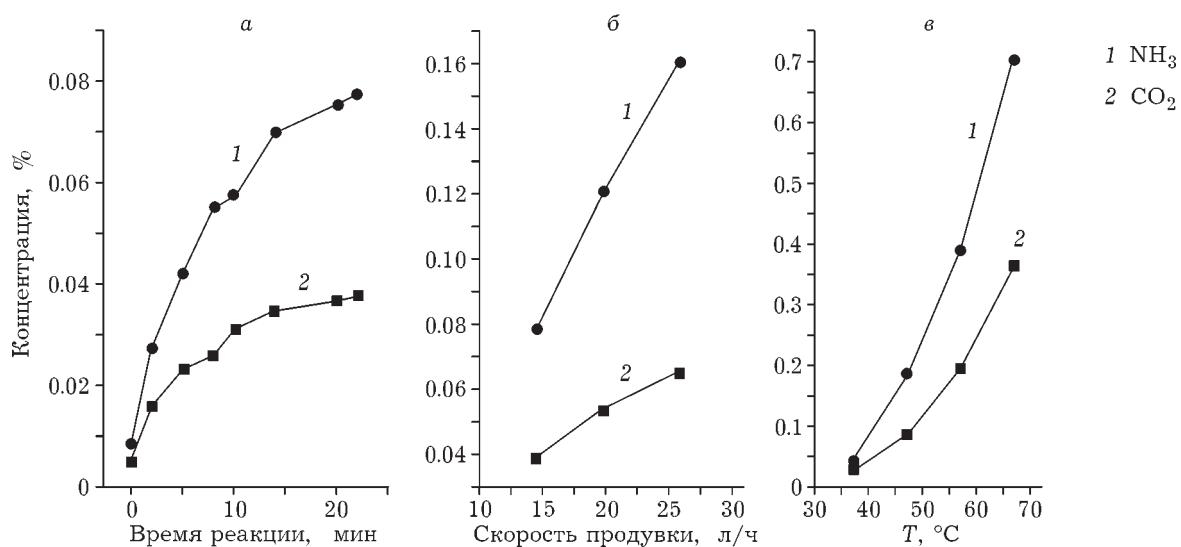


Рис. 3. Кинетические закономерности реакции разложения водных растворов мочевины уреазой: а – изменение концентраций NH_3 и CO_2 во времени ($T = 37^\circ\text{C}$, $V = 13.2 \text{ л/ч}$); б – влияние скорости продувки раствора при $T = 37^\circ\text{C}$ на квазистационарные значения концентраций NH_3 и CO_2 ; в – влияние температуры раствора ($V = 32.4 \text{ л/ч}$) на скорость реакции (значения концентраций продуктов реакции через 2 мин после начала реакции).

Анализ состава газообразных продуктов реакции после эксперимента № 2 показал, что основные продукты представлены аммиаком, который в условиях рецикла практически полностью удален в виде $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, и углекислым газом (см. табл. 1). Кроме того, в газовой фазе присутствует в незначительных количествах метан (0.10 %), а содержание углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_6$, спиртов и альдегидов ниже предела обнаружения. Применительно к СЖО данные органические соединения необходимо удалить из смеси путем пропускания газа через каталитическую печь, где они будут окислены до воды и CO_2 . Предусмотреть такой процесс окисления очень важно, поскольку в условиях, близких к таковым при окислении аммиака, на платине принципиально возможно протекание реакции между метаном и аммиаком с образованием HCN [16]. При такой реализации стадии разложения мочевины аммиак, связанный в виде карбоната аммония, может быть легко выделен при нагревании последнего свыше 60 °C для формирования смеси с заданной концентрацией аммиака для его последующей нитрификации.

Окисление аммиака

Для окисления аммиака предложено использовать следующие катализаторы: 1) нанесенные на оксиды церия–циркония плати-

новые катализаторы ($1 \% \text{ Pt/CeZrO}_2$); 2) массивный железооксидный катализатор ИК-42-1, разработанный в Институте катализа СО РАН и в настоящее время используемый при окислении аммиака в качестве второй ступени после платиноидных сеток. Для определения условий проведения процесса (100 % конверсия аммиака, образование максимального количества NO , минимальное содержание N_2O) исследована активность данных катализаторов в модельных газовых смесях. При разложении мочевины происходит выделение углекислого газа, поэтому нами проведены эксперименты по выяснению влияния CO_2 на активность и селективность катализаторов.

На рис. 4, *a* приведены зависимости степени превращения аммиака X_{NH_3} и селективности по N_2O и NO_x ($S_{\text{N}_2\text{O}}$ и S_{NO_x} соответственно) в зависимости от температуры реакции на нанесенном катализаторе $1 \% \text{ Pt/CeZrO}_2$. Видно, что данный катализатор начинает активно окислять аммиак уже при температуре около 300 °C, а основные продукты при таких условиях представлены молекулярным азотом и монооксидом азота ($S(\text{N}_2\text{O}) = 15 \%$). Однако интенсивное образование N_2O проходит через максимум и снижается с ростом температуры. При увеличении температуры наблюдается рост селективного образования оксидов азота (NO и NO_2). В области средних температур (500–600 °C) выход оксидов азота достигает максимума и составляет около 83 %.

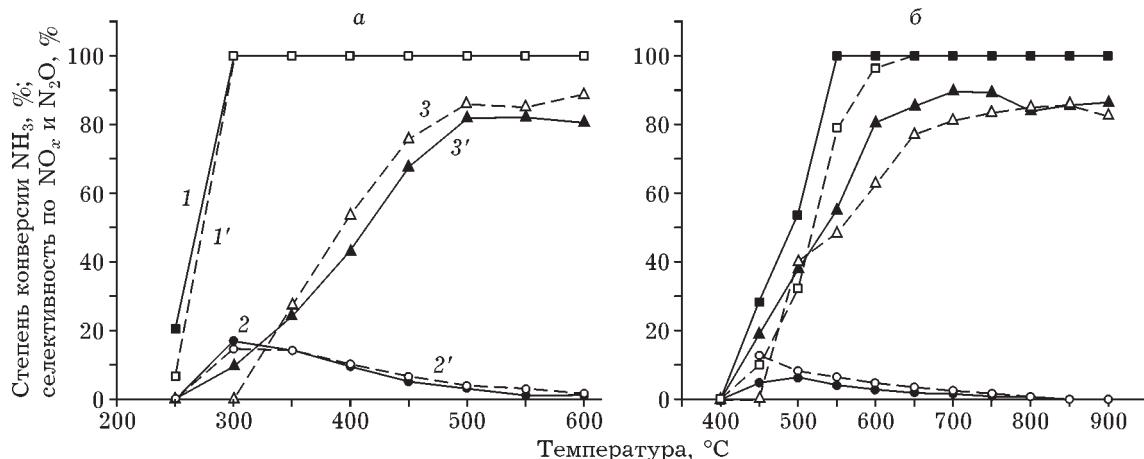


Рис. 4. Зависимость степени конверсии аммиака (1, 1') и селективности по оксидам азота NO_x (2, 2') и N_2O (3, 3') от температуры реакции для различных катализаторов: *a* – $1 \% \text{ Pt/CeZrO}_2$, *b* – ИК-42-1 в реакции окисления аммиака без добавления CO_2 (1–3) и в присутствии 0.5 % CO_2 (1'–3').

Обнаружено, что массивные оксидные катализаторы обладают меньшей активностью в реакции окисления аммиака. Так, на железооксидном катализаторе ИК-42-1 реакция начинается при более высокой температуре, а полная конверсия аммиака достигается примерно при 550 °C (см. рис. 4, б). Максимальный выход оксидов азота достигается при 650–750 °C и составляет около 89 %. В области температур 800–900 °C происходит незначительное понижение селективности по NO_x , вероятно, за счет образования молекулярного азота. Максимальная селективность по N_2O на железооксидном катализаторе наблюдается при температуре 450–500 °C и составляет около 6 %.

Нами исследовано влияние добавления углекислого газа на активность и селективность катализаторов в реакции окисления аммиака (см. рис. 4). Видно, что добавление к исходной реакционной смеси 0,5 % CO_2 ($\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 2$) практически не влияет на протекание процесса. Наблюдаются незначительное уменьшение степени превращения аммиака при низких температурах (250–500 °C), что может быть обусловлено конкурирующей адсорбцией молекул NH_3 и CO_2 на поверхности катализатора. Наблюдаемые отклонения в активности и селективности катализаторов в реакции окисления аммиака в присутствии CO_2 при высоких температурах могут быть отнесены к погрешности экспериментов.

В ходе экспериментов проводили контроль изменения концентрации углекислого газа для определения его возможных превращений на катализаторах. Обнаружено, что изменение концентрации CO_2 по отношению к исходной концентрации в реакционной смеси во всех экспериментах колебалось в пределах 5 % и находилось в пределах точности анализа CO_2 методом ИКС. В ИК-спектрах не наблюдалось полос поглощения в области 2089 и 1450–1400 cm^{-1} , которые характерны для валентных колебаний молекулы HCN и изоцианогрупп ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) соответственно. Аналитическое качественное определение производных соединений цианистой кислоты путем гидролиза и определения CN -группы при помощи характерной реакции с солями железа [12] показало, что соединений, представляющих опасность для жизнедеятельности человека,

на исследованных катализаторах в условиях реакции окисления аммиака не наблюдается.

Таким образом, катализаторы 1 % Pt/Ce ZrO_2 и ИК-42-1 способны эффективно окислять аммиак, выделяющийся при разложении мочевины, до оксидов азота. Проведенные исследования показали, что присутствие CO_2 в реакционной смеси не оказывает влияния на процесс окисления аммиака на данных катализаторах и не приводит к образованию токсичных продуктов реакции. Максимальный выход оксидов азота составил около 85 % NO_x , однако катализатор, содержащий 1 % Pt/Ce ZrO_2 , способен эффективно работать при температуре 500–600 °C, тогда как ИК-42-1 дает максимальный выход оксидов азота при более высокой температуре (650–750 °C). Далее, после охлаждения газовой смеси, оксиды азота могут поглощаться водой с образованием азотной кислоты. Таким образом, газообразными продуктами реакции окисления аммиака являются молекулярный азот и N_2O . Выход последнего (нежелательного) продукта уменьшается с увеличением температуры реакции для всех катализаторов. В дальнейшем возможно модифицирование данных катализаторов, поиск условий проведения процесса с целью повышения выхода оксидов азота для вовлечения его во внутрисистемный круговорот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После “мокрого” сжигания органических отходов в среде H_2O_2 под действием переменного электрического тока и последующего разложения мочевины в присутствии уреазы в газовой фазе содержатся преимущественно кислород, азот, углекислый газ и аммиак. Выделяющийся аммиак может быть окислен до оксидов азота при температуре 500–600 °C на катализаторе 1 % Pt/Ce ZrO_2 или 650–750 °C на железооксидном катализаторе ИК-42-1 с последующим получением солей азотной кислоты, которые хорошо усваиваются растениями. Соединения, попадание которых в СЖО с человеком недопустимо (CO , H_2S , SO_2 , меркаптаны, цианиды, изоцианаты), в газовой фазе не обнаружены. Незначительные количества образовавшегося

метана могут быть легко окислены до CO₂ с использованием общезвестных катализаторов.

Таким образом, путем последовательной переработки компонентов газовой смеси, выделяемой в процессе "мокрого" сжигания, ее состав может быть представлен только O₂, N₂ и CO₂. Благодаря этому, полученную газовую смесь можно считать приемлемой для использования биологическими звеньями СЖО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (заказной интеграционный проект № 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Nitta K., Tako Ya., Abe K., Sawaki T., Hattori I., Hayashi K., Midorikawa Yo. // Life Support and Biosphere Science. 1996. Vol. 3. P. 149–158.
- 2 Пат. № 2111939 РФ, МКИ 6 C 05 F 3/00. Способ утилизации отходов жизнедеятельности человека и несъедобной биомассы растений, приводящий к получению из них удобрений / Ю. А. Куденко, Р. А. Павленко (РФ). – № 96114242/13; Заявлено 10.07.96; Опубл. 27.05.98, Бюл. № 15. 4c.
- 3 Kudenko Yu. A., Gribovskaya I. A., Pavlenko R. A. // Acta Astronautica. 1997. Vol. 41, No. 3. P. 193–196.
- 4 Kudenko Yu. A., Gribovskaya I. A., Zolotukhin I. G. // Acta Astronautica. 2000. Vol. 46, No. 9. P. 585–589.
- 5 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Manukovsky N. S., Lisovsky G. M., Kudenko Yu. A., Kovalev V. S., Gribovskaya I. V., Tirranen L. S., Zolotukhin I. G., Gros J. B., Lasseur Ch. // Acta Astronautica. 2003. Vol. 53. P. 249–257.
- 6 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Velichko V. V., Zolotukhin I. G., Shklavtsova E. S., Lasseur Ch., Golovko T. K. // Acta Astronautica. 2008. Vol. 63. P. 1111–1118.
- 7 Zolotukhin I. G., Tikhomirov A. A., Kudenko Yu. A. and Gribovskaya I. V. // Adv. Space Res. 2005. Vol. 35. P. 1559–1562.
- 8 Tikhomirov A. A., Ushakova S. A., Kudenko Yu. A., Kovaleva N. P., Zolotukhin I. G., Tikhomirova N. A., Velichko V. V., Gros J. B., Lasseur Ch. // Techn. Paper 05ICES–94. 2005.
- 9 Атрошенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М.: Химия, 1970. 496 с.
- 10 Кругляков В. Ю., Исупова Л. А., Куликовская Н. А., Марчук А. А., Харина И. В., Цыбуля С. В., Крюкова Г. Н., Бургина Е. Б., Садыков В. А. // Катализ в промсти. 2007. № 2. С. 46–53.
- 11 Isupova L. A., Sutormina E. F., Kulikovskaya N. A., Plyasova L. M., Rudina N. A., Ovsyannikova I. A., Zolotarskii I. A., Sadykov V. A. // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 429–435.
- 12 Isupova L. A., Sutormina E. F., Zakharov V. P., Rudina N. A., Kulikovskaya N. A., Plyasova L. M. // Catal. Today. 2009. Vol. 1475. P. 5319–5323.
- 13 Mayo D. W., Miller F. A., Hannah R. W. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003.
- 14 Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щукин А. О., Федуллина Т. Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: изд. СПбГЛТА, 2007.
- 15 Крамаренко В. Ф. Токсикологическая химия. Киев: Высп. шк., 1989. 447 с.
- 16 Hasenberg D. and Schmidt L. D. // J. Catal. 1987. Vol. 104. P. 441–453.