

УДК 57.014,544.478.42

ГЛУБОКАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ИСКУССТВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

© 2020 г. С. В. Трифонов^{1,2,*}, В. В. Величко^{1,2}, Н. А. Тихомирова¹,
В. Н. Шихов¹, Е. А. Морозов¹, А. А. Тихомиров^{1,2}

Представлено академиком А. Г. Дегерменджи

Поступило 25.12.2019 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принято к публикации 11.02.2020 г.

Представлены результаты экспериментов по применению вновь разработанной установки окисления летучих органических соединений на платиновом катализаторе. Показана принципиальная возможность применения данного метода в искусственных экосистемах в целом и в массообмене замкнутых биолого-технических систем жизнеобеспечения в частности. Продемонстрирована возможность глубокой очистки газа, выделяющегося из реактора физико-химической переработки органических отходов. Проведен эксперимент по выращиванию пшеницы в герметичной камере с использованием установки окисления летучих органических соединений. Негативного влияния возможными токсичными продуктами окисления на растения пшеницы в течение четырехдневного эксперимента выявлено не было.

Ключевые слова: каталитическое окисление, биотехнические системы жизнеобеспечения, летучие органические соединения, фотосинтетический аппарат

DOI: 10.31857/S2686738920030130

В ходе ранее проводимых в системе Биос-3 экспериментов была использована установка термокаталитической очистки воздуха, нагревавшаяся трубчатыми электронагревателями (ТЭН) и содержащая гранулированную смесь металлических катализаторов [1]. Она не позволяла полностью очистить воздушную среду от летучих органических соединений, обладала повышенным энергопотреблением, а также было установлено отрицательное воздействие газовой среды системы на звено высших растений во время каталитического окисления соломы пшеницы. В настоящее время проблема очистки воздуха и исходящих газов решается либо фильтрацией [2–4], что требует замены фильтров в системе, либо каталитическим окислением. Однако при температурах выше 400°C происходит повреждение, либо отрав-

ление катализатора окислами серы и азота [5, 6]. В Институте биофизики СО РАН была создана установка каталитической очистки газовой среды, способная обеспечивать глубокое окисление на платиновом катализаторе всех летучих органических соединений, кроме метана (из-за недостаточного времени контакта, и низкой температуры для такого времени контакта: $t_{\text{конт}} = 1$ с, $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$) [7]. Нагрев осуществлялся путем наложения разности потенциалов на платиновый катализатор, что делало энергопотребление не столь значительным, как в экспериментах с Биос-3 [7]. Нагрев до более высоких температур и обеспечение достаточного времени контакта для окисления метана и других возможных летучих и взвешенных органических соединений с учетом низкого энергопотребления возможен при использовании индукционного нагревательного элемента, позволяющего накаливать платиновый катализатор до 1000°C и более. Однако применение столь высоких температур нагрева платины для каталитического окисления летучих органических соединений в атмосфере искусственной экосистемы, включающей высшие растения, требует проведения экспериментов, подтверждающих отсутствие негативного эффекта на растения от продуктов данной реакции.

¹ Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия

*e-mail: trifonov_sergei@inbox.ru

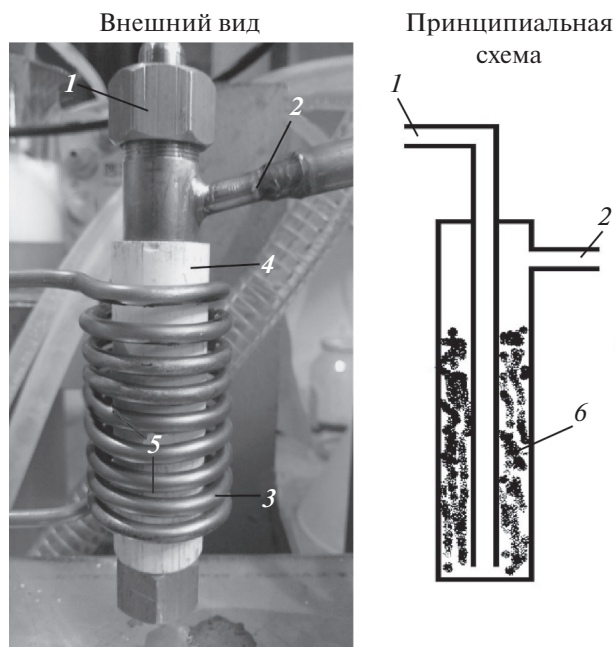


Рис. 1. Внешний вид и принципиальная схема устройства каталитической камеры глубокой очистки воздуха с платиновым катализатором: (1) вход воздушного потока; (2) выход воздушного потока; (3) спираль индукционной печи; (4) керамический изолятор; (5) окно наблюдения за калением каталитической камеры; (6) платиновый катализатор.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для обеспечения глубокого окисления метана и других возможных летучих и взвешенных органических соединений был выбран принцип нагрева каталитической камеры с помощью индукционной печи. Принципиальное устройство каталитической камеры из нержавеющей стали наполненной платиновым катализатором и ее внешний вид показан на рис. 1. Данную камеру устанавливали внутри медной спирали индукционной печи и нагревали до требуемой температуры. Воздух, проходящий через платиновый катализатор, накаляется, в результате чего происходит каталитическое окисление содержащихся в нем органических примесей.

Размеры камеры и интенсивность протока воздуха подбирались таким образом, чтобы такие параметры, как время контакта с катализатором, общая площадь контакта катализатора и температура накаливания были не меньше, чем в работе ранее созданной установки [7]. Рабочий объем камеры составлял 13.6 мл, катализатор — платиновая стружка, массой 21.1 г и общей площадью 105 см², скорость протока газа — 1 л/мин.

Апробацию работы вновь созданной каталитической камеры проводили в двух экспериментах: 1) в замкнутом газовом контуре, подключенном к реактору “мокрого” сжигания [7], для

окисления газа, выделяющегося из реактора при утилизации экзометаболитов человека и 2) в замкнутом газовом контуре, подключенном к герметичной камере с вегетирующими растениями, для оценки возможного негативного влияния на высшие растения газовой среды камеры после каталитической обработки.

Для подключения испытуемой системы глубокой каталитической очистки газообразных выделений в газовый контур реактора “мокрого” сжигания был встроены газгольдер — для хранения выделившегося из реактора газа, водный замок — для предотвращения детонации газа в газгольдере в случае образования вспышки в каталитической камере, и воздушный насос — для циклического прогона воздушной смеси из газгольдера через каталитическую камеру по замкнутому воздушному контуру. Такой способ организации газового контура позволяет осуществлять глубокую каталитическую очистку газа, полученного из реактора “мокрого” сжигания, после окончания его работы за временной период с учетом требований эксперимента и независимо от дальнейшей работы реактора.

После сжигания смеси экзометаболитов человека и H₂O₂ (36–38 вес. %) в реакторе с рабочим объемом 1.25 л по методике, описанной в работе [8], была собрана газовая смесь объемом 19 л. В опытном варианте собранный газ пропускали через каталитическую камеру, нагретую до 900 ± 50°C со скоростью 1 л/мин в течение трех суток для исключения фактора недостаточного времени контактирования газа с катализатором. В контрольном варианте собранную после минерализации экзометаболитов газовую смесь не подвергали каталитической обработке. Наличие летучих органических соединений в газах обоих вариантов определяли на масс-спектрометре по методике описанной в статье [9].

В эксперименте с высшими растениями в качестве тест-объекта были выбраны растения пшеницы возрастом три недели, выращиваемые методом гидропоники на почвоподобном субстрате [10]. Растения опытного варианта на посевной площади 580 см² были помещены в герметичную вегетационную камеру на 7 суток. Условия в камере были следующие: освещенность 150–175 Вт/м² ФАР, температура 24 ± 1°C, содержание O₂ составляло 18.25–24.5%, CO₂ — 800–2500 ppm, полив один раз в сутки. В данном эксперименте по реакции растений оценивали возможность образования токсичных соединений в результате каталитической обработки атмосферного воздуха, поэтому газ реактора “мокрого” сжигания использован не был. Подключение каталитической камеры осуществляли на третьи сутки, после чего воздух камеры с растениями непрерывно пропусклся через нагретый катализатор со скоро-

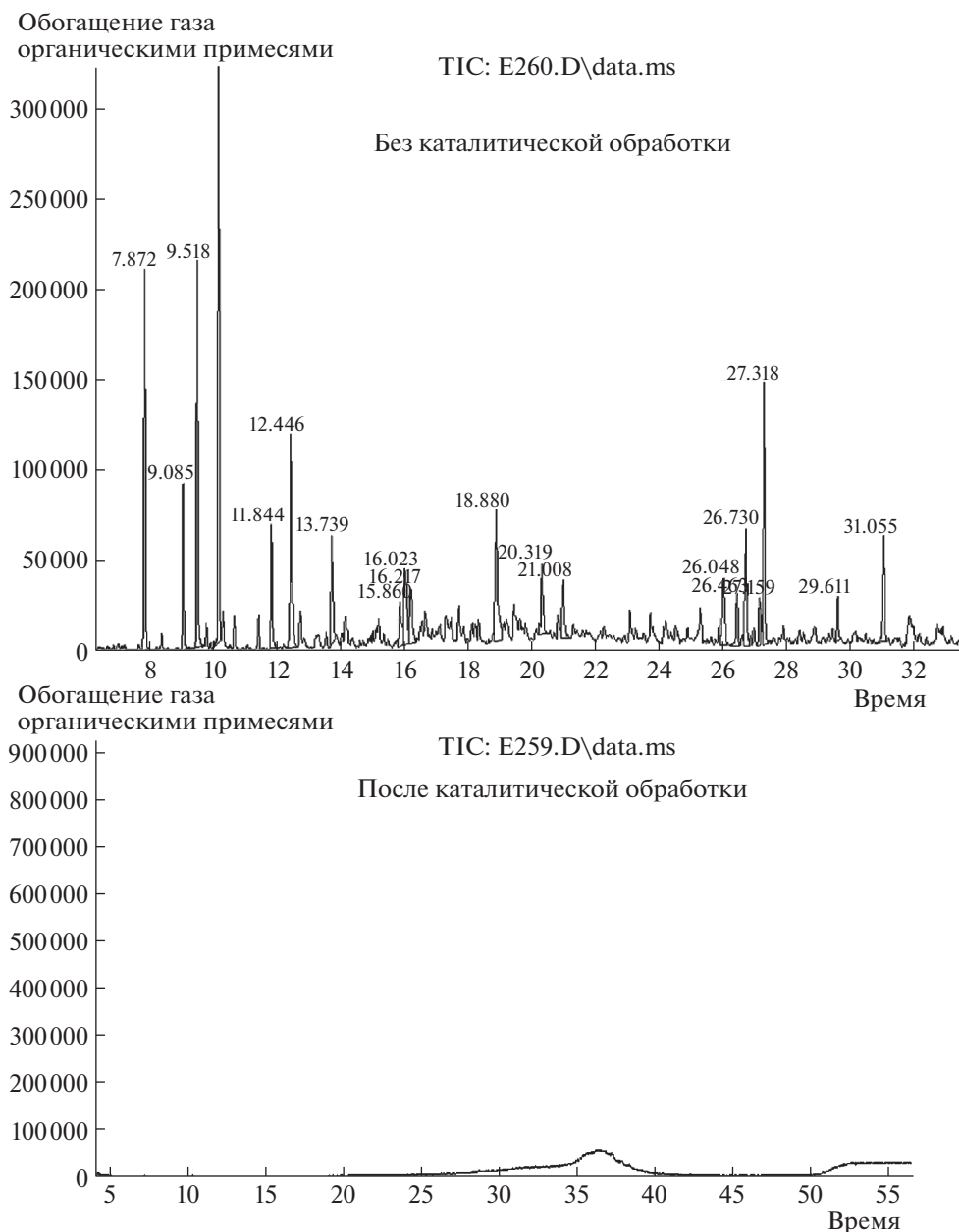


Рис. 2. Хроматограммы масс-спектрометрического анализа газа из реактора “мокрого” сжигания.

стью 1 л/мин вплоть до окончания эксперимента. В контрольном варианте растения того же возраста и плотности посадки росли в открытой камере при тех же условиях, за исключением концентрации кислорода и углекислого газа, которые имели атмосферные значения. Состояние растений до подключения каталитической камеры (перед герметизацией вегетационной камеры) и после ее отключения (после разгерметизации вегетационной камеры) оценивали по показаниям импульсно модулированной флуоресценции хлорофилла [11]. Измерения были выполнены на флуориметре PAM 2100 (Walz, Германия) на интактных листьях пшеницы 4 яруса (считая снизу) в 8 биоло-

гических повторностях. Для измерений использовали среднюю часть листовой пластинки. Указанные различия в составе газовых сред опытного и контрольного вариантов не повлияли на измеряемые показания состояния растений. После разгерметизации камеры растения в обоих вариантах продолжали выращивать в течение 18 суток при атмосферной концентрации CO_2 и O_2 для оценки возможных последствий негативного влияния газов из каталитической камеры в случае их позднего проявления. Уборку растений проводили в возрасте 46 суток. Были проанализированы конечные значения продуктивности общей биомассы растений пшеницы (г/м^2 , в расчете на

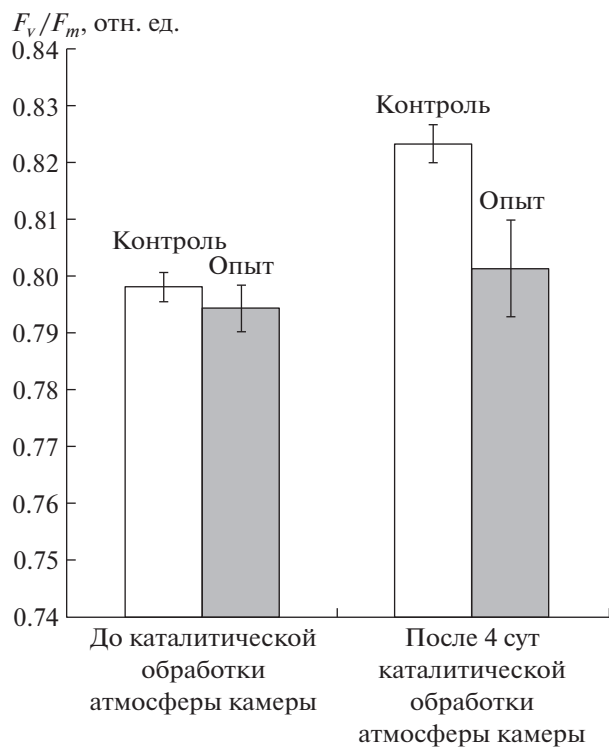


Рис. 3. Изменение значений параметра F_v/F_m (максимальный квантовый выход ФСП) импульсно модулированной флуоресценции хлорофилла листьев пшеницы 4 яруса (снизу) до и после применения каталитической очистки воздуха в сравнении с такими же изменениями контрольного варианта.

сухую массу) в контрольном и опытном вариантах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Индукционная печь позволила нагреть каталитическую камеру до температуры 850–950°C. Температура газов, выходящих из каталитической камеры, держалась на уровне 650°C, поэтому для их охлаждения за каталитической камерой был установлен змеевик из нержавеющей стали, погруженный в бак с водой. Данная система охлаждения обеспечивала стабильное поддержание температуры воды в баке на уровне 31.5°C, что позволило избежать образование водного конденсата в змеевике, а также поддержать температуру выходящего из змеевика газа на эксплуатационно безопасном уровне – 22.5°C.

Апробация системы очистки газа в газовом контуре реактора “мокрого” сжигания показала ее способность глубокого окисления летучих органических соединений. На рис. 2 показан результат такой переработки: сравнение спектрограмм газа до и после каталитической очистки. До каталитической обработки состав газа качественно не отличался от такового, представлен-

ного в работе [7], общее содержание органических примесей составляло 0.84 мг/л (рис. 2, без каталитической обработки). После каталитической очистки содержание органических примесей в газовой смеси снизилось до 0 мг/л (рис. 2, после каталитической обработки).

Эксперименты с выращиванием пшеницы в герметичной камере показали отсутствие какого-либо негативного воздействия на растения. Как видно из рис. 3, максимальный квантовый выход ФСП (F_v/F_m) листьев пшеницы, как в контрольном, так и в опытном вариантах оставался на достаточно высоких значениях в области 0.8 отн.ед., в то время как границей перехода к стрессовому состоянию у большинства растений считается величина данного параметра менее 0.74 отн. ед. [12]. Продуктивности по общей биомассе контрольного и опытного вариантов составили 1926 ± 246 г/м² и 2292 ± 298 г/м², соответственно, и оказались достоверно неразличимы.

Это позволяет заключить, что на стадии вегетативной фазы вегетации достоверных различий для пшеницы в контроле и опыте обнаружено не было. С учетом этих результатов, а также дополнительных флуоресцентных исследований фотосинтетического аппарата в опыте и контроле, которые также не показали достоверных различий, можно заключить, что газовый состав атмосферы, подвергшийся очистке изложенным в работе физико-химическим методом, не оказывал влияния на состояние фотосинтетического аппарата растений. Разумеется, в дальнейшем необходимо провести более детальные исследования, связанные с особенностями протекания различных стадий онтогенеза растений пшеницы и других культур фототрофного звена замкнутых экосистем. Однако полученные результаты уже дают основания предположить перспективность использования данного метода очистки газовой смеси для его использования в замкнутых экосистемах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное применение указанной каталитической установки показало, что с помощью данного метода возможно достичь глубокой очистки газовой среды от летучих органических соединений в искусственных экосистемах. Достоверного негативного влияния на звено высших растений в ходе четырехдневных испытаний не обнаружено, поэтому можно заключить, что данный метод является перспективным для очистки газовой среды замкнутых биотехнических систем жизнеобеспечения (БТСЖО) при краткосрочных — до нескольких дней — подключениях. Стоит отметить низкое энергопотребление при нагреве катализатора за счет индукционного тока, в сравнении с аналогичным катализа-

тором, нагреваемым пропусканием тока путем непосредственного наложения на него разности потенциалов. Эксперименты по оценке влияния газового состава атмосферы после ее физико-химической очистки вновь разработанным способом показали отсутствие повреждения фотосинтетического аппарата растений (на примере пшеницы), что показывает обоснованность для тестирования данного метода на различных видах растений фотосинтезирующего звена БТСЖО.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы по изготовлению установки глубокой каталитической очистки газа и ее испытания с реактором “мокрого” сжигания были выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-14-00599П) в Институте биофизики СО РАН. Эксперимент с растениями пшеницы и анализ импульсно модулированной флуоресценции хлорофилла был выполнен по теме госзадания VI.56.1.4 в Институте биофизики СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисовский М.Г. Замкнутая система: человек – высшие растения. Наука: Новосибирск, 1979.
2. Zhan Y., Johnson K., Norris C., Shafer M.M., Bergin M.H., Zhang Y., Zhang J., Schauer J.J. // *Science of the Total Environment*. 2018. 626.
3. Tian E., Mo J., Long Z., Luo H., Zhang Y. // *Building and Environment*. 2018. V. 135. P. 153–161.
4. TulMuntha S., Kausar A., Siddiq M. // *Polymer – Plastics Technology and Engineering*. 2016. V. 18. P. 55.
5. Mendoza-Villafuerte P., Suarez-Bertoa R., Giechaskiel B., Riccobono F., Bulgheroni C., Astorga C., Perujo A. // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 609.
6. Yu, C. Li, F. Guo, S. Gao, Z.-G. Zhang, K. Matsuoka, and G. Xu. *Fuel*. 2018. V. 219. P. 37–49.
7. Трифонов С.В., Ушакова С.А., Тихомиров А.А. // *Авиакосмическая и экологическая медицина*. 2018. V. 1. P. 52.
8. Trifonov S.V., Kudenko Y.A., Tikhomirov A.A. Prospects for using a full-scale installation for wet combustion of organic wastes in closed life support systems // *Life Sciences in Space Research*. 2015. V. 7. P. 15–21.
9. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // *Химия растительного сырья*. 2010. № 2. С. 135–138.
10. Velichko V.V., Tikhomirov A.A., Ushakova S.A., Tikhomirova N.A., Shihov V.N., Tirranen L.S., Gribovskaya I.A. // *Advances in Space Research*. V. 51. Iss. 1. P. 115–123.
11. Lazár D. // *Biochimica and Biophysica Acta*, 1412 (1999). P. 1–28.
12. Lichtenthaler H.K., Buschmann C., Knapp M. // *Photosynthetica*. 2005. V. 43. P. 379–393.

DEEP PHYSICAL-CHEMICAL PURIFICATION OF GAS MEDIUM IN ARTIFICIAL ECOSYSTEMS

S. V. Trifonov^{a,b,#}, V. V. Velichko^{a,b}, N. A. Tikhomirova^a, V. N. Shikhov^a,
E. A. Morozov^a, and A. A. Tikhomirov^{a,b}

^a Institute of Biophysics SB RAS, Krasnoyarsk, Russian Federation

^b Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russian Federation

[#]e-mail: trifonov_sergei@inbox.ru

Presented by Academician of the RAS A.G. Degermendzhi

The experiment data on application of a newly developed oxidation facility of volatile organic compounds on platinum catalyst has been produced. Feasibility of the given method as applied to artificial ecosystems as a whole and in mass exchange of closed biological-technical life support systems in particular has been shown. Possibility of deep gas purification emitted from the reactor of physical-chemical processing of organic wastes has been demonstrated. Wheat growing experiment using the oxidation facility of volatile organic compounds in a sealed chamber has been carried out. Negative effect of probable toxic oxidation products on wheat plants during a weekly experiment has not been determined.

Keywords: catalytic oxidation, biotechnological life support system, volatile organic compounds, photosynthetic apparatus