

# НЕФТЕГАЗОВЫЕ

## ТЕХНОЛОГИИ

www.ogt.su

3 Март 2015



ДОПОЛНИТЕЛЬНО  
НА CD-ДИСКЕ:

ЦВЕТНАЯ ВЕРСИЯ ЖУРНАЛА

ПРЕСС-РЕЛИЗЫ ЗАРУБЕЖНЫХ ПАРТНЕРОВ

CHINA GREENTECH REPORT 2014. PART 5

COMP – GREENLAND OIL  
AND MINERAL STRATEGY 2014–2018


# ОТХОДЫ ПЛАСТИКОВ: ИХ ВЛИЯНИЕ И БИОДЕГРАДАЦИЯ

*Dr. Sahai R., Dr. Singh M. P., Dr. Gupta A. A., Indian Oil (R&D Centre)*

Последние шестьдесят лет синтетические полимеры считаются технологически важными пластмассами, т.е. синтетическими материалами, которые практически во всех странах стали заменять природные материалы.

В 2012 г. в Индии было израсходовано приблизительно 12 млн т пластиковой продукции и 60–70% пластика было выброшено в качестве ненужных отходов.

Неизбежным следствием расширяющегося использования пластика становится значительное количественное повышение постпотребительских пластиковых отходов. Отходы пластика представляют собой исключительно стойкий к видоизменению материал и требуются годы, чтобы он подвергся какой-либо биодegradации (биоразложению). Пластики являются инертным материалом, поэтому нелегко вступают в циклы биодegradации, что становится причиной их значительного накопления в окружающей среде. Следовательно, отходы пластика как в наземной, так и в морской среде, считаются главным загрязняющим веществом, и масштабы этой проблемы расширяются.

Поскольку пластиковые отходы «сопротивляются» дegradации в окружающей среде, то их неспособность к биологическому разложению становится серьезной проблемой. Чтобы поддержать широкомасштабные разработки в области переработки отходов пластика необходимо с этими проблемами обращаться не только к правительствам, но также решать их и на уровне общественных организаций.

Пластики состоят из устойчивых молекул, поэтому для повышения биодegradации их структура требует изменений свойств полимеров. Структурные изменения осуществляются посредством химических, физических или биологических реакций, приводящих к разделению внутримолекулярных связей и последующей химической трансформации.

Биологическая дegradация является одним из механизмов для управления пластиковыми отходами. Один из традиционных методов включает использование мусорных свалок и компостных куч, где поверхность земляной микрофлоры «колонирует» пластики и инициирует пластиковую дegradацию в природных условиях. Микроорганизмы, подобные бактериям и плесневым грибкам становятся проводниками процесса биодegradации пластиковых отходов.

В статье обсуждается процесс промежуточной биологической дegradации пластиковых отходов. Биологическая дegradация пластиковых отходов с помощью

микробиологических обитателей в земле является механизмом «выветривания». Однако скорость природной дegradации пластиковых отходов невысокая и чаще всего пластиковые отходы, находящиеся на мусорных свалках, просто убирают. Микроорганизмы, участвующие в процессе колонизации, способствуют дegradации синтетических пластиков. В пластиковой дegradации участвуют бактерии, плесневые грибки и актиномусеты. Скорость биодegradации различна (в зависимости от условий среды, физических и химических свойств). Кроме того, энзиматическая дegradация, ранее упоминавшаяся, может быть эффективным методом биодegradации предварительно очищенных пластиков. В настоящее время важность биодegradации пластиковых отходов и использования микроорганизмов для разрушения синтетических полимеров получила заслуженную оценку, поскольку ранее для удаления пластиковых отходов применялись физические и химические методы утилизации, оказывающие негативное влияние на окружающую среду.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ: ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ

Синтетические пластики не разлагаются под действием бактерий, следовательно, они могут стать причиной кратковременного и долговременного опасного воздействия на окружающую среду.

В городах, сброшенные на свалку пластиковые отходы, часто являются причиной блокирования муниципальных дренажных систем, особенно опасного в сезон дождей. Пластиковые отходы, выброшенные на землю,

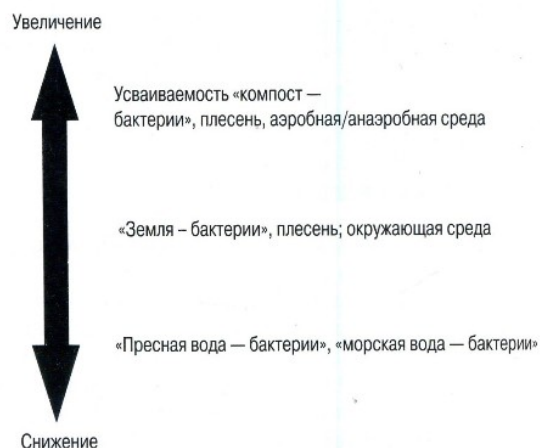


Рис. 1. Скорость биологического разложения в различных средах

приводят к загрязнению не только поверхности земли, но и подземных вод. Когда пластик сжигают вместе с гниющим мусором, выделяются токсичные газы и это становится причиной загрязнения и отравления воздуха. Пластиковые отходы в морской среде вызывают долговременное опасное воздействие на морскую среду обитания. Пластиковые отходы могут перемещаться на длинные расстояния вследствие океанских подводных течений и со временем стать общемировой проблемой, особенно, если учесть, что обитатели морской фауны могут проглатывать элементы пластиковых отходов, что представляет серьезную опасность в цепи морской рыбной ловли с точки зрения употребления человеком рыбы и морепродуктов.

Для того, чтобы предотвратить или минимизировать опасности, связанные с пластиковыми отходами, разработаны методы их утилизации (Waste Disposal Methods – WDM), включающие свалку пластиковых отходов, создание компостных куч, сжигание мусора и регулирование отходов. Для утилизации отходов выделяют специальные площадки, где муниципальные службы по твердым отходам (Municipal Solid Waste-MSW) ликвидируют их. Пластики, пополняемые свалку, составляют примерно 10% бытовых отходов. На мусорных свалках используют выщелачивание и химические вещества, которые разрушают пластики и образуют из них пластиковые фрагменты. Пластиковые фрагменты поддаются биоразложению. В качестве одного из наиболее серьезных недостатков этих свалок и неблагоприятного воздействия на окружающую среду следует отметить выделение метана и парниковый газ, которые из-за анаэробной активности микробов поступают в атмосферу. В мировой практике мусорные свалки являются источником извлечения финансовых преимуществ за счет выделения метана и получения энергетических ресурсов.

В настоящее время одной из разработанных технологий утилизации пластиковых отходов является их сжигание. Однако из-за сложного технического обслуживания мусоросжигательных печей последние выделяют вредные газы, включающие диоксины и фураны, вследствие их добавок в пластиковые отходы. Следовательно, возрастает проблема защиты окружающей среды. Во-вторых, стоимость очистки газов часто выше, чем восстановленная энергия. Другим методом является подготовка компостов, в которых пластиковые материалы могут разрушаться постепенно, но это достаточно медленный процесс.

Регулирование пластиковых отходов может отличаться методами, используемыми в разных странах. В 2011 г. в Индии утвердили правила регулирования пластиковых отходов (Plastic Waste Management – PWM); рециркулирование пластика будет выполняться в соответствии с индийскими стандартами Standard IS 14534: 1998, представляющими собой документ «Основные направления рециркулирования пластика» (Guidelines for Recycling of Plastics). Муниципальные власти должны гарантировать, что остат-

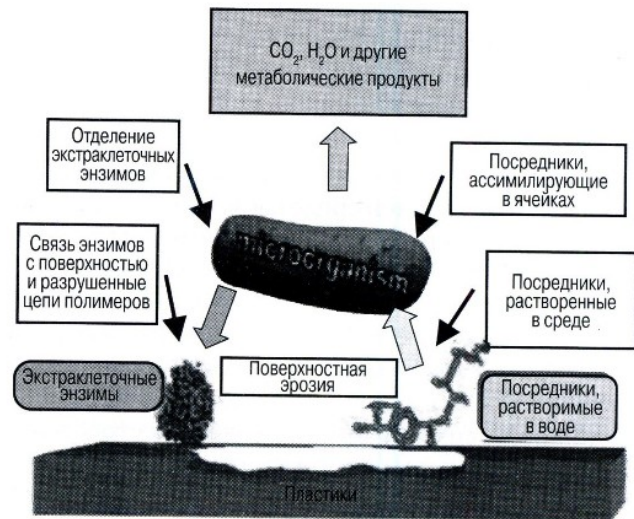


Рис. 2. Механизм биоразложения пластика микроорганизмами в аэробных условиях

ки, полученные после процессов рециркулирования будут утилизироваться в соответствии с правилами Перечня II регулирования муниципальных твердых отходов (Schedule II – Management of Municipal Solid Wastes) и Перечня III спецификации мест мусорных свалок (Schedule III – Specifications for Landfill Sites) регулирования и эксплуатации муниципальных твердых отходов (Solid Wastes Management and Handling Rules, а также Законом 1986 г. по защите окружающей среды (2000 made under the Environment (Protection) Act, 1986). В выборе других технологий проводятся исследования по повторному использованию пластиковых отходов (пока в состоянии проектирования), переработка пластиковых отходов в цементных печах для обжига и сушки. Еще одна технология утилизации включает процесс пиролиза плазмы.

Эта технология интегрирует термохимические свойства плазмы с процессом пиролиза. Среди вышеприведенных технологий мусорные свалки и компостирование выполняют роль природной деградации в сравнении с микробиологическим «сообществом» в земле. Этот механизм деградации называют «пластиковой биодegradацией».

Биодegradация отходов пластиков – один из основных процессов на мусорных свалках, компостирования, пластикового «выветривания» в земле.

### БИОДЕГРАДАЦИЯ ОТХОДОВ ПЛАСТИКОВ: МЕХАНИСТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Исследования показали, что существуют бактерии и плесневые грибки, которые могут разрушать синтетические молекулы. Некоторые из микробиологических видов, включают следующее:

- Streptococcus;
- Bacillus;
- Pseudomonas;
- Staphylococcus;

- Rhodococcus;
- Aspergillus;
- Penicillium;
- Phaenarochete;
- Pestalotiopsis.

Эти микробы находятся среди микробиологических сообществ в природной среде и в земле. В природных условиях эти микробы колонизируются и образуют на пластиковых отходах биопленку. Скорость биологического разложения зависит от изменчивости микробиологических сообществ. Синтетические полимеры могут подвергаться биологическому разложению только после происходящих изменений в полимерах вследствие химических или физических стрессовых условий, при которых удерживается их химическая структура и эти частицы подвергаются микробиологической атаке. Биodeградация включает микробиологические агенты и не требует подвода энергии, что делает этот процесс экономически эффективным. На мусорных свалках, компостных кучах, в отстойных ямах и в земле пластиковые отходы разрушаются посредством аэробных и анаэробных условий. Аэробное разложение приводит к получению воды и двуокиси углерода, анаэробная деградация выделяет воду, двуокись углерода и метан в качестве конечных продуктов.

Биологическое разложение пластика включает следующие этапы:

- присоединение микроорганизмов к поверхности полимеров;
- рост микроорганизмов за счет утилизации полимеров как источника углерода;
- основное разложение полимеров;
- завершение процесса.

Существуют известные методы, чтобы охарактеризовать степень разложения полимеров под действием бактерий. Вследствие высокой молекулярной массы синтетических полимеров, которая составляет более чем 30 kDa<sup>1</sup>, обычная 3-D структура, гидрофобная природа и функциональная группа не распознаются микроорганизмами и пластики становятся прочными в природной среде. Пластики устойчивы к микробной атаке, и после их кратковременного присутствия можно не планировать новые структуры энзимов, способных к разложению синтетических полимеров. С точки зрения химической перспективы, для синтетических полимеров существует обратная взаимосвязь между молекулярной массой и степенью разложения под действием бактерий. Олигомеры с молекулярной массой менее чем 620 поддерживают рост микробов, хотя они, имея более высокую молекулярную массу, не утилизируются.

Биологическое разложение характеризуется различными исследователями по-разному. Этот процесс определяют как изменение свойств поверхности,

<sup>1</sup> Молекулярная масса, сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы; выражается в атомных единицах массы (а.е. м.). Иногда 1 а.е.м. называется дальтоном (Da).

потерю механической прочности, ассимиляцию микроорганизмами, разложение с помощью энзимов, разрыв основной цепи и последующее снижение молекулярной массы полимеров. Механизм разложения — это всегда сочетание различных процессов, управляемых различными факторами, которые включают характеристики полимеров, тип организма, природу предварительной очистки. Характеристики полимеров, такие как их подвижность, их контактность, степень кристаллизации, молекулярная масса, тип функциональной группы или добавки — все это играет жизненно важную роль в их разложении. В процессе деградации полимеры первыми превращаются в мономеры, затем эти мономеры кристаллизуются. Большинство полимеров также имеют значительные размеры, чтобы проходить через пористые мембраны, поэтому они должны быть деполимеризованы. Первоначальное разложение полимеров может потребовать физического и биологического воздействия.

Физические воздействия могут включать нагревание, охлаждение, смачивание, замораживание, оттаивание и осушивание и вызывают механические повреждения, представляющие собой растрескивание полимерных материалов. Рост плесневых грибов может также привести к разбуханию и разрывам пластиков. На рис. 1 показаны типы воздействий на среду с точки зрения агрессивности разложения.

### ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ ПЛАСТИКОВ

Процессы биodeградации могут воздействовать на полимеры различными способами. После микробиологического процесса на полимерах появляются механические трещины за счет роста ячеек, энзиматическая очистка приводит к разрушению структуры полимеров, а проявление вторичных метаболитов воздействует на полимеры через изменение pH или за счет условий окисления — восстановления. Плесень, подобная *Aspergillus* и *Fusarium* (снежная плесень, возбудителем которой является грибок *Fusarium nivale* — Прим. перев.), колонизирует пленку на пластике и прикрепляется на поверхности пластиковых отходов, указывая на возможность утилизации этих отходов, как источника питательного вещества. Способность плесени образовывать биологическую пленку на поверхности полиэтилена постепенно снижает реакцию на воду и таким образом обеспечивает разрушение полиэтилена с помощью микробиологического сообщества.

С помощью сканирующей электронной микроскопии наблюдались структурные изменения, появившиеся на поверхности полиэтилена после инкубирования *Fusarium* и выражающиеся в образовании углублений и эрозии. Исследования с помощью растровой электронной микроскопии подтвердили, что микроорганизмы колонизируют на поверхности полимеров, а после удаления с поверхности биопленки на полимерах была

обнаружена эрозия. Разложение поверхности пластика после микробиологической атаки способствовало уменьшению молекулярной массы полимеров.

Поверхность пластика после такой биологической атаки может быть физически ослабленной и легко разлагается при небольшом давлении. Хотя микроорганизмы, такие как бактерии, очень специфичны к субстрату углерода, они утилизируются, но тенденция приспособливаться или переходить в новые субстраты постоянна. Таким образом, эволюционная технология может играть важную роль для адаптации полимерных субстратов.

### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ: РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛАСТИКА

Синтетические полимеры вследствие их химической структуры создают постоянные проблемы в области защиты окружающей среды. Эти полимеры содержат длинные углеродные цепи, которые представляют собой структуру n-алканов более высокой молекулярной массы.

Используя микробиологические культуры, можно применять деградацию алканов для разрушения углеродной цепи, в которой способные к окислению ферменты осуществляют начальный этап окисления, превращая алканы в спирт. Спирт окисляется до жирных кислот, которые будут использованы для энергии на метаболическом этапе натуральных жирных кислот. Жирные кислоты исследуют с помощью практической биотехнологии, при которой часть ферментов монооксигеназа чувствительна к отсутствию связей с полиэтиленом.

При использовании инструментов биотехнологии *LadA* мутанты должны быть тщательно отсортированы для связи ферментов с полиэтиленом. Комбинация подходов, подобно этим рациональным проектам, направлена на развитие и совместный с ферментами отбор мутантов для биологического разложения, чтобы осуществить процесс, который позволит разлагать пластики подобно полиэтилену, *in vitro* (в лабораторных условиях).

### МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭНЗИМАТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ

Микроорганизмы производят ферменты, которые катализируют реакции путем сочетания с определенными субстратами или сочетанием субстратов. Структура этих ферментов определяет их каталитическую реакционную способность по отношению к полимерам. Чувствительность полимеров к микробиологической атаке зависит главным образом от наличия ферментов, места на поверхности полимеров, подвергнувшегося атаке ферментов, специфических свойств ферментов для полимеров т.д. Графические данные представляют колонизацию микробов по поверхности пластика и ферментативную активность на молекулярном уровне после колонизации (рис. 2).

Группа микробиологических ферментов, таких как *laccase*, *cutinase*, *hydrolase*, *esterase*, *protease*, *lipase*, *depolymerase* и *urease*, образуемых микробами, может

быть способна воздействовать на биологическое разложение гидрофобных полимеров. При воздействии ферментов внутриклеточного и экстраклеточного строения полимеры подвергаются реакции; структура полимеров видоизменяется, и это изменение может быть подобно процессу расщепления в цепи полимеров, окислению и другим процессам. Сочетание ферментов, имеющих различную активность, приводит к структурным изменениям в полимерах и способствует превращению в более мелкие молекулы. Вследствие биохимической активности преимущество, выражающееся в небольших размерах молекул, позволяет олигомерам/мономерам войти в клеточный метаболический процесс микробов, которые могут привести к биотическому или абиотическому разложению. Экстраклеточные или внутриклеточные деполимеризаторы известны как участники процесса разложения. Полиэфирные связи через связи сложных эфиров, «вездесущих» в микробиологической культуре. Другие синтетические полиэфирные, поликапролактон (*polylcaprolactone*), определены как способные к разложению и могут подвергаться микробиологическому разложению с участием липазы и сложных эфиров с малоизвестными PCL-деполимеризаторами.

### ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОЦЕССА

В природной среде встречаются пластики, подвергающиеся атмосферным воздействиям. Отходы пластиков, выбрасываемые на свалки, допускают колонизацию микробиологическими видами, которые являются «аборигенами», сохранившими свою жизнеспособность в местных физических и почвенных условиях. Биологическое разложение пластиков происходит в условиях окружающей среды и является благоприятным по отношению к среде, в отличие от сжигания пластиков и процесса их восстановления, где поступающая энергия представляет собой очень вредные для окружающей среды газы и ядовитые побочные продукты. Выбор микробиологического сообщества для биоразложения пластиковых отходов и стратегия выбора — это эффективность затрат, но при условии, если период хранения отходов, предназначенных для биоразложения, относительно минимален.

### ПРОБЛЕМЫ: РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛАСТИКА

Деградация пластиков может быть разделена на механическое, термическое и биологическое разложение. Скорость разложения зависит от свойств пластика, таких как термическая стабильность, механические свойства, кристалличность, многослойность и некристаллическая/кристаллическая поверхность. Следует подчеркнуть, что химический состав полимеров играет очень важную роль для процесса их разложения.

Наличие длинных углеродных цепей в термопластичных полиолефинах делает эти полимеры нечувствительными к разложению за счет микроорганизмов.

Деградация пластиков зависит от молекулярной массы, линейные полиолефины с молекулярной массой 620 поддерживают микробиологический рост. Размеры молекул также влияют на биологическое разложение.

Введение гетерогруппы или добавок в цепи полимеров делает полимеры подготовленными для термического разложения и биодеградации. Расширение функциональности пластиков (аналогичной функциональности карбонильной группы, крахмала и других полиэфиров в полиолефинах) позволяет этим полимерам стать чувствительными к разложению. Изменение климатических условий в процессе биоразложения пластика влияет на скорость разложения, так как высокая температура и большая влажность ускоряют гидролитическое разложение полимеров. Гидрофильность полимеров также связана с образованием микробиологической биопленки, что снижает степень биологического разложения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтетические полимеры, будучи инертными за счет их молекулярной структуры, не могут легко поддаваться разложению. Тонны отходов пластиков заполняют биосферу и их накопление представляет серьезную опасность для окружающей среды. В настоящее время накопление отходов пластиков в окружающей среде приводит к глобальным проблемам. Чтобы минимизировать негативное влияние пластиковых отходов, необходимо использовать комбинацию технологий и выбирать такие технологии, которые должны базироваться на нейтральном воздействии на окружающую среду и общество. Биологическое разложение пластика — это природный процесс разложения синтетических пластиков с по-

мощью микробов, таких как бактерии и плесневые грибки. Биологическое разложение — это энергетически эффективный процесс, который не требует затрат дополнительной энергии. Органические материалы могут разлагаться двумя способами — аэробно и неаэробно. Эти процессы включают микроорганизмы различных типов. Один из них приводит к разрушению полимера на более мелкие фрагменты, которые позднее превращаются в мономеры с помощью другой группы микроорганизмов.

Скорость биоразложения пластиков — медленный процесс и основным фактором, препятствующим увеличению скорости является наличие стеарина в полимерной структуре пластиков. В результате исследований специалистам удалось достигнуть энзиматического биоразложения. Различные микробиологические энзимы устанавливают связи в полярных структурах, которые способствуют разложению до олигомеров. Однако детальная характеристика этих энзимов и их активность требует достаточного накопления данных. Сводные данные по энзимам помогут построить эффективную схему энзиматического разложения.

Следовательно, достоверное понимание механизма биоразложения пластиков внесет свой вклад в разработку более совершенных процессов микробиологической деградации.

---

#### Petroleum Federation of India

PHD House, 3rd Floor, 4/2,  
Siri Institutional Area, August Kranti Marg,  
New Delhi-110016  
petrofed@petrofed.org  
www.petrofed.org

## «KEYSTONE XL»: УТВЕРЖДЕНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА КОНГРЕССОМ

Конгресс США принял проект строительства магистрального нефтепровода «Keystone XL». Закон был принят конгрессом США (перевес голосов при голосовании оказался небольшим: 270 против 150 голосов). Теперь канадцам остается ждать одобрения проекта президентом США.

Напомним, что президент США является ярким сторонником защитников природы, и ранее говорил о том, что в любом случае планирует добиться отмены строительства нефтепровода.

В ноябре 2014 г. проект не смог набрать достаточное количество голосов (получив при голосовании

только 59 голосов «за»), но 30 января 2015 г. проект все же получил одобрение в Сенате США.

Данный проект находится на рассмотрении Государственного департамента США с апреля 2014 г., при этом жестких аргументов против строительства нефтепровода так и не было найдено.

Компания TransCanada, которая является оператором проекта, уже вложила в его реализацию более 2,3 млрд долл. США и в январе 2014 г. приступила к поставкам нефти с разработок битуминозных песков в регион Мексиканского залива.

Этот проект впервые в истории отрасли может обеспечить компа-

ниям, добывающим тяжелую нефть в Канаде, всесторонний доступ к мощностям нефтепереработки, расположенным в американском секторе побережья Мексиканского залива, и возможности масштабного экспорта канадской нефти по всему миру.

Напомним, что добыча сырой нефти в Канаде традиционно была ориентирована на НПЗ США. После начала сланцевой революции в США, канадские нефтедобытчики сильно заволновались по причине снижения потребления в США нефти из Канады, особенно потому что не имели других рынков сбыта.