
КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 579.66

**Разрушаемые биопластики
в качестве альтернативы неразрушаемым полиолефинам**Е. Г. КИСЕЛЕВ^{1, 2}, О. Н. ШИШАЦКИЙ²¹Институт биофизики Сибирского отделения РАН,
Академгородок, 50, стр. 50, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: evgeniygek@gmail.com

²Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 24.05.12; после доработки 03.07.12)

Аннотация

Показана актуальность исследований, ориентированных на разработку процессов производства экологически чистых и биоразлагаемых полимерных материалов нового поколения. На основе экспериментальных характеристик процесса синтеза полигидроксиалканоатов, полученных в результате эксплуатации пилотного производства на базе Института биофизики СО РАН (Красноярск), проведен технико-экономический анализ процесса. Представлены расчеты себестоимости полигидроксиалканоатов при различных субстратных сценариях.

Ключевые слова: биополимеры, полигидроксиалканоаты, разрушаемые биопластики, стоимость полигидроксиалканоатов, субстраты, синтез-газ

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полимерные материалы стали неотъемлемой частью современной жизни, однако их применение оборачивается глобальной экологической проблемой. Эти материалы получают из невозобновляемых ресурсов, и их накопление приводит к загрязнению окружающей среды. Объемы выпуска синтетических пластмасс, главным образом полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), получаемых в процессах нефтеоргсинтеза, огромны и к настоящему моменту приближаются к 300 млн т/год. Потребление этих материалов на душу населения в США, Западной Европе и Японии составляет порядка 37 кг

[1–3], при этом около 60 % всех пластиков используются для упаковки; до 40 % “упаковочного” пластика расходуется для затаривания продуктов питания и розлива напитков.

Для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов, как правило, применяют захоронение. В развитых странах доля отходов, подвергаемых повторной переработке, не превышает 15 %.

**СИНТЕЗ РАЗРУШАЕМЫХ БИОПЛАСТИКОВ –
АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ**

В настоящее время все большее значение приобретают экологически чистые материалы, получаемые из возобновляемого сырья –

биомассы растений и продуктов микробиологического синтеза (так называемые биополимеры, или биопластики). Согласно прогнозам наращивания объемов выпуска разрушаемых биопластиков, к 2020 г. их доля может достичь четверти мирового рынка пластмасс. Однако в настоящее время массовое применение биоразрушаемых полимеров сдерживается их относительно высокой ценой по сравнению с синтетическими полимерами, получаемыми из нефти: последние дешевле биопластиков в 2,5–7 раз [4].

Помимо используемых природных разрушаемых полимеров (целлюлоза, крахмал и т. д.), все более широкое применение находят полимеры молочной и гликолевой кислот, а также полигидроксиалканоаты (ПГА) – полиэфиры гидроксипроизводных жирных кислот, синтезируемые микроорганизмами [5, 6].

В связи с тем что стоимость ПГА в значительной степени зависит от исходного сырья, магистральное направление исследований, определяющее стратегию промышленного производства биопластиков этого класса, в настоящее время связано с возможностями расширения сырьевой базы. С этой целью активно изучаются закономерности и эффективность биосинтеза ПГА уже известными организмами с привлечением новых субстратов, продолжается поиск новых природных штаммов-продуцентов, конструируются трансгенные продуценты, способные усваивать различные, в том числе новые, субстраты.

Для получения ПГА в принципе возможно привлечение разнообразных субстратов (углекислого газа и водорода, сахаров, спиртов, органических кислот), отходов спиртовой, сахарной, гидролизной промышленности, производства оливкового и пальмового масла и др. [7].

Водородокисляющие микроорганизмы рассматриваются сегодня в качестве наиболее перспективного продуцента ПГА, поскольку они способны синтезировать полимеры различного химического строения на различных субстратах и с высоким выходом. Источником водорода может быть электролиз воды, а источником углерода – экспанзерная углекислота биохимических производств; альтернативный субстрат: источник водорода и углерода – синтез-газ, получаемый газификацией углей, и кислород, получаемый с блоков разделения воздуха.

Затраты сахаров на образование ПГА теоретически составляют около 2,5 кг/кг; однако фактические затраты, например, у химического концерна ICI (Англия), достигают 3,0–3,3 кг/кг полимера (экономический коэффициент 0,3).

Водород рассматривается как альтернативный субстрат по отношению к сахарам, однако взрывоопасность и плохая растворимость газового субстрата сдерживают его применение в крупнотоннажных процессах ферментации [8].

Эффективность биосинтеза ПГА на водороде в качестве энергетического субстрата высокая; при этом затраты субстрата на образование продукта минимальны. Экономический коэффициент получения полимера на водороде равен 1, благодаря чему освоение этого субстрата может быть перспективным при развитии уровня техники ферментации [9].

В настоящее время исследованиями водорода как потенциального субстрата для биосинтеза ПГА заняты научные коллективы сельскохозяйственного факультета университета Kyushu (Япония) и Лаборатории хемоавтотрофного биосинтеза Института биофизики СО РАН (Красноярск, Россия). Главную проблему при организации процесса биосинтеза ПГА на водороде представляет создание аппаратов с высокими газодинамическими характеристиками для обеспечения эффективного транспорта газов из газовой фазы в жидкую. В Японии разработаны и исследованы ферментеры с высокими массообменными характеристиками, имеющие объемный коэффициент массопереноса по кислороду $K_{La} = 380–2970 \text{ ч}^{-1}$ [10, 11]. С использованием этих установок достигнут высокий выход полимера – от 25 до 60–80 г/л при продуктивности по общей биомассе от 0,33 до 1,0 ч^{-1} . Содержание полимера в биомассе при этом варьирует в пределах 55,7–82,1 % [12], что сопоставимо с результатами отечественного процесса [13–15].

ПЕРСПЕКТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ПГА

В Институте биофизики СО РАН (Красноярск) выполнен цикл фундаментальных исследований закономерностей синтеза разрушаемых ПГА; найдены ключевые факторы,

ТАБЛИЦА 1

Основные технико-экономические показатели производства ПГА (по данным пилотного производства)

| Показатели | Фруктоза | Глюкоза | Синтез-газ |
|---|-----------|-----------|------------|
| Выручка от реализации продукции (биополимер), тыс. руб. | 14 500.00 | 14 500.00 | 14 500.00 |
| Доход с оборота, тыс. руб. | 12 111.76 | 12 035.55 | 12 004.19 |
| Производственные издержки, тыс. руб. | 12 032.94 | 8896.93 | 6640.56 |
| Балансовая прибыль, тыс. руб. | 78.82 | 3138.62 | 5293.89 |
| Прибыль к распределению, тыс. руб. | 63.06 | 2510.90 | 5363.63 |
| Рентабельность товарной продукции, % | 1 | 22 | 37 |
| Себестоимость 1 кг полимера, тыс. руб. | 4.149 | 3.068 | 2.29 |

определяющие выходы, химическую структуру и физико-химические свойства полимеров; разработаны и реализованы процессы получения полимеров различного состава с высокими выходами (до 80–90 % от массы сухого вещества клетки) на различных субстратах, различающихся базовыми физико-химическими свойствами [16]. Совместно с Институтом химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) впервые в мировой биотехнологической практике разработан и реализован процесс синтеза ПГА на синтез-газе, получаемом газификацией бурых углей КАТЭК и гидролизного лигнина [17, 18].

Опыт эксплуатации первого отечественного пилотного производства позволил выполнить предварительный технико-экономический анализ процесса производства ПГА для трех субстратных сценариев – фруктозы, глюкозы и синтез-газа. Исходные данные для расчетов получены при эксплуатации пилотного производства ИБФ СО РАН, производительностью до 50 кг ПГА/год.

В случае использования фруктозы и глюкозы стоимость сахаров составляет 659 и 150 руб./кг соответственно (при норме расхода 3 кг/кг полимера); для варианта с использованием синтез-газа стоимость субстрата равна 9 руб./кг (при норме расхода 8.2 кг/кг полимера).

Ориентировочная себестоимость ПГА варьирует в пределах 4.1–2.3 тыс. руб./кг. В табл. 1 приведены сравнительные технико-экономические показатели пилотного производства ПГА на различных субстратах при ожидаемой цене реализации готового продукта в 5 тыс. руб./кг.

Видно, что тип субстрата оказывает существенное влияние на экономические пока-

затели производства. Наиболее перспективным представляется вариант с использованием синтез-газа: он характеризуется наименьшими производственными издержками и наибольшей устойчивостью (рентабельность 37 %, себестоимость товарного ПГА 2452 руб./кг).

Дальнейшее снижение стоимости ПГА на газовом субстрате возможно в случае, когда синтез-газ не единственный и конечный продукт газификации углей, а побочный продукт основного производства (например, кокс или сорбенты) [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 11.G34.31.0013 в соответствии с постановлением Правительства РФ № 220 от 09.04.2010 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в Российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фомин В. А., Гузеев В. В. // Пласт. массы. 2001. № 2. С. 42–46.
- 2 Потапов А. Г., Пармон В. Н. // Экология и пром-сть России. 2010. Спец. выпуск. С. 4–8.
- 3 Scott G. (Ed.) Degradable Polymers. Principles and Application. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002.
- 4 Шишацкий О. Н., Хлебопрос Р. Г., Волова Т. Г. Анализ рынка биопластиков и перспективы его развития. Красноярск: Изд. ИБФ, 2008. 61 с.
- 5 Bordes P., Pollet E., Averou L. // Progress in Polymer Science 2009. Vol. 34. P. 125–155.
- 6 Попов А. Биоразлагаемые полимерные материалы // Тара и упаковка. 2007. № 3. С. 43–44.
- 7 Волова Т. Г., Севастьянов В. И., Шишацкая Е. И. Полиоксидантоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины / под ред. В. И. Шумакова. Красноярск: Платина, 2006. 288 с.
- 8 Шабанов В. Ф., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Волова Т. Г., Павлов В. Ф. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭК для получения

- энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. Новосибирск: Наука, 2005. 231 с.
- 9 Volova T. G. Hydrogen-Based Biosynthesis. NY: Nova Science Publ. Inc., 2009.
- 10 Tanaka K., Ishizaki A., Kanamaru T., Kawano T. // Biotechnol. Bioeng. 1994. Vol. 45. P. 268–275.
- 11 Sugimoto T., Tanaka K., Ishizaki A. // Biotechnol. Bioeng. 1999. Vol. 62. P. 625–631.
- 12 Ishizaki A., Tanaka K. // Appl Microbiol. Biotechnol. 2001. Vol. 57. P. 6–12.
- 13 Волова Т. Г. Биосинтез на водороде. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004. 397 с.
- 14 Волова Т. Г., Калачева Г. С., Алтухова О. В. // Микробиология. 2001. Т. 70. С. 745–752.
- 15 Войнов Н. А., Волова Т. Г. // Прикл. биохимия и микробиология. 2003. Т. 39. С. 166–170.
- 16 Волова Т. Г., Шишацкая Е. И. Биоразрушаемые полимеры: синтез, свойства, применение / под ред. Э. Дж. Сински. Красноярск: Красноярский писатель, 2011.
- 17 Пат. 2051962 РФ, 1996.
- 18 Пат. 2207375 РФ, 2003.
- 19 Исламов С. Р. // ХТТ. 1991. № 2. С. 59–64.