



УДК 628.163:579.63:665.7

Искусственная биосистема на основе сорбционного материала. Сорбция и биодеструкция

Ермолаев Е.В., Черкасова Т.А., Лейкин Ю.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2011 г.

Аннотация

Рассмотрена биосистема на основе нетканого материала, содержащего в своей структуре группы первичного и вторичного амина. В качестве иммобилизованных на этой основе клеток использовали три вида лиофилизированных (сухих) биопрепаратов (2 штамма *Pseudomonas fluorescens* и 1 штамм *Rhodococcus erythropolis*). Особое внимание уделяли приросту биомассы в процессах иммобилизации микроорганизмов и очистки воды от нефтепродуктов.

Ключевые слова: сорбция, биодеструкция, микрофлора, биосорбент, кинетические зависимости

Biosystem on the basis of nonwoven material that contains in its structure of primary and secondary amine was examined. Three types of lyophilized (dry) biologics were used (2 strains of *Pseudomonas fluorescens* and a strain of *Rhodococcus erythropolis*) as the immobilized cells on this basis. Particular attention was paid to biomass increase in the immobilization of microorganisms and in the process of water purification from oil products.

Keywords: sorption, biodegradation, microorganisms, biosorbent, the kinetic dependence

Введение

Разработка и исследование искусственных жизнеспособных биосистем на основе сорбционных материалов, способных на порядки выше концентрировать и растворенные, и эмульгированные нефтяные углеводороды (НУ) в твердой фазе, остается актуальной, поскольку содержит в себе множество неразрешенных проблем. При этом исходные угольные или полимерные сорбенты выполняют одну из основных функций биосистемы – доставку и концентрирование биогенных компонентов из жидкой внешней в твердую фазу с биокомпонентом. Биодеструкция сконцентрированных НУ нефтеокисляющей микрофлорой, иммобилизованной в твердой фазе, обеспечивает синхронность эффекта саморегенерации сорбента. В данной работе рассмотрены биосистемы на основе нетканого материала, содержащего в своей структуре группы первичного и вторичного амина. В качестве иммобилизованных на этой основе клеток использовали три вида лиофилизированных (сухих) биопрепаратов (2 штамма *Pseudomonas fluorescens* и 1

штамм *Rhodococcus erythropolis*). Особое внимание уделяли процессам прироста биомассы при иммобилизации микроорганизмов и очистки воды от нефтепродуктов.

Теоретическая часть

В комплексе процессов самоочищения водоемов ведущее место принадлежит биологическим факторам, решающую роль среди которых играют нефтеокисляющие микроорганизмы [1, 2]. Однако бактериальное воздействие характеризуется высокой селективностью, и полное разложение всех компонентов нефти требует воздействия различных видов бактерий. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, для разрушения которых требуются свои организмы.

Контактируя с органическими веществами, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы и т.д., другая часть веществ идет на образование биомассы. Разрушение органических веществ называют биохимическим окислением [3].

В большинстве случаев разложение углеводорода начинается с окисления концевой метильной группы в первую спиртовую. Первичный спирт окисляется сначала до альдегида, затем до жирной кислоты, которая распадается путем включения в цикл β – окисления жирных кислот [1]. Для нормального функционирования иммобилизованных микроорганизмов в пористой структуре сорбентов необходимо было установить лимитирующие факторы эффективной работы биосистемы и определить оптимальные условия ее активности, в частности влияние прироста биомассы в процессе очистки воды.

Эксперимент

1. Иммобилизация клеток *Pseudomonas* и *Rhodococcus* на сорбентах

Навески трех видов лиофилизированных (сухих) биопрепаратов (2 штамма *Pseudomonas fluorescens* и 1 штамм *Rhodococcus erythropolis*) в количестве 0,1 г каждого вносили в конические колбы, содержащие 100 см³ приготовленного калий фосфатного буфера с питательной средой, и двумя мл додекана (ДД). Концентрация приготовленной суспензии по клеткам составляла 3 г/дм³, значение рН находилось в пределах 7,0÷7,2. Затем в каждую колбу с суспензией клеток вносили 0,35÷0,40 г сорбента АН-3 (нетканый материал на основе сополимера акрилонитрила и ДВБ) и инкубировали в термостате при температуре 29 °С в течение 48 часов, периодически перемешивая. После чего на фильтре отделяли биосорбент от жидкой фазы и ополаскивали тремя порциями дистиллированной воды по 10 см³.

2. Проведение биодеструкции

В плоскодонную колбу вносили 100 см³ водной эмульсии додекана или другой очищаемой от НУ воды, корректировали 0,1 М NaOH значение рН до 9,0 и помещали в нее подготовленный по п.1 биосорбент. Через определенные промежутки времени биодеструкции в жидкой фазе определяли рН и анализировали ее на содержание НУ. Колбы закрывали биологическими пробками для того, чтобы был доступен воздух, т.к. процесс происходит в аэробных условиях. Процесс биодеструкции проводили в течение заданного времени при температуре 20÷22 °С при постоянном перемешивании. После определенного времени деструкции жидкую фазу отделяли от биосорбента декантацией и анализировали её на содержание

нефтяных углеводородов, используя гравиметрический метод определения или метод ИК-спектрометрии.

Обсуждение результатов

Иммобилизация микроорганизмов заключалась в инкубировании исходного нетканого материала АН-3 с суспензией клеток 3-х штаммов в питательной среде в течение 48 часов при 29°C. По окончании полученный биосорбент отмывали от неадгезированных или слабо удерживаемых клеток в соответствии с тестом «отмывка – удерживание». Количество иммобилизованных на сорбенте АН-3 клеток, определенное гравиметрическим методом, приведено в табл. 1. Результаты получены в условиях эксперимента с нормированным количеством питательных веществ и с двойной нормой питания.

Таблица 1. Кинетика привеса клеток на нетканом материале в процессе иммобилизации

Время иммобилизации t, час.	Масса навески нетканого материала до и после иммобилизации, мг							
	для нормы питательных веществ				для двойной нормы питательных веществ			
	до	после	Δ после- до	мгОРГ/г	до	после	Δ после- до	мгОРГ/г
2	299.7	303.9	4.2	14.0	300.9	306.1	5.2	17.3
4	302.4	308.1	5.7	18.8	302.7	311.3	8.6	28.4
18	295.1	302.2	7.1	24.1	296.1	307.8	11.7	39.5
24	300.4	308.0	7.6	25.3	300.2	312.8	12.6	42.0
48	326.93	336.20	9.28	28.36	328.53	16.55	16.55	50.80

Выявлено, что иммобилизация клеток более эффективно проходит с удвоенным количеством питательных веществ. Так, за 48 часов вводится около 51 мг микроорганизмов на грамм.

Предполагая, что небольшие количества иммобилизованной микрофлоры полученного биосорбента существенно не влияют на сорбционные показатели нетканого материала, мы провели оценку вкладов для сорбции и биодеструкции на модельной эмульсии додекана. Экспериментальные данные, полученные при исследовании гидрофильного ионогенного нетканого материала АН-3, содержащего активные функциональные группы первичных и вторичных аминов, и биосорбента на его основе, приведены в табл. 2. Нормированное содержание нефтяных углеводородов в воде составляет: ПДКв = 0,3 мг/дм³, ПДКр.х. = 0,05 мг/дм³.

Как видно, степень очистки эмульсии биосорбентом с иммобилизованной микрофлорой значительно выше, чем у аналогичного сорбента без иммобилизованной микрофлоры. Вклад биодеструкции в процессе очистки воды составляет в среднем 27%, а вклад сорбционного извлечения - порядка 74%. Рассмотрев кинетику привеса клеток на нетканом материале АН-3 с различным количеством питательных веществ в эмульсии додекана (таблицы 3-4), пришли к выводу, что соотношение концентрации клеток до и после биодеструкции вдвое уменьшается в эксперименте с нормированным питанием, а в эксперименте с

удвоенной питательной добавкой содержание клеток в биосорбенте практически близко к исходному значению, т.е. прироста биомассы не наблюдается.

Таблица 2. Параметры процессов извлечения додекана из водной эмульсии сорбентом и биосорбентом на основе АН-3 ($C_0 = 93 \text{ мг/дм}^3$, $V = 100 \text{ см}^3$, $g = 327 \text{ г}$, $T = 20-22 \text{ }^\circ\text{C}$)

Время t , час.	$C_t^{\text{сорб}}$ мг/дм ³	$^1C_t^{\text{общ}}$ мг/дм ³	$^2C_t^{\text{общ}}$ мг/дм ³	$F_t^{\text{сорб}}$	$^1F_t^{\text{дестр}}$	$^2F_t^{\text{дестр}}$	Доля ¹		Доля ²	
							$^1\Delta_{\text{сорб}}$	$^1\Delta_{\text{дестр}}$	$^2\Delta_{\text{сорб}}$	$^2\Delta_{\text{дестр}}$
2	39	25	16	0.58	0.73	0.83	0.79	0.21	0.70	0.30
4	34	20	11	0.63	0.78	0.88	0.81	0.19	0.72	0.28
18	28	14	7	0.70	0.85	0.92	0.82	0.18	0.76	0.24
24	26	11	5	0.72	0.88	0.95	0.82	0.18	0.76	0.24

¹ нормированная добавка питательных веществ. ² двойная норма питательных веществ.

Таблица 3. Изменение количества клеток на нетканом материале после процесса биодеструкции в условиях различной добавки питательных веществ

Время биодеструкции, ч	Нормированная добавка питательных веществ		Двойная добавка питательных веществ	
	Содержание клеток в исходном биосорбенте, мг/г	Содержание клеток в биосорбенте после биодеструкции, мг/г	Содержание клеток в исходном биосорбенте, мг/г	Содержание клеток в биосорбенте после биодеструкции, мг/г
2	34.4	17.5	59.8	32.0
4	27.3	13.6	62.2	33.3
18	28.4	15.1	32.6	19.5
24	23.4	14.4	48.5	33.8

Очистка в условиях эксперимента с двойной дозой питательных веществ (рис.1) значительно эффективнее простого сорбционного извлечения или процесса с нормированным питанием.

Процесс очистки водной среды искусственной биосистемой состоит из двух этапов: сорбции и биодеструкции. Исследование кинетики процесса извлечения н-додекана (ДД) из эмульгированной водной фазы с использованием биосорбента на основе нетканого материала АН-3 оценивали по жидкой фазе при нормированной и двойной добавке питательных веществ. Определение концентрации н-додекана в жидкой фазе проводили гравиметрическим методом после контакта с сорбентом ($C_t^{\text{сорб}}$, мг/дм³) и биосорбентом ($C_t^{\text{общ}}$, мг/дм³) за определенные промежутки времени (30 мин, 1, 2, 4, 6, 24 часов); рассчитывали степень извлечения н-додекана из водной фазы сорбентом ($F_t^{\text{сорб}}$) и биосорбентом, созданным на основе нормированной ($^1F_t^{\text{общ}}$) и двойной ($^2F_t^{\text{общ}}$) минеральных добавках. Вклад биодеструкции ($\Delta_{\text{дестр}}$ в долях) оценивали по разнице извлеченного количества додекана:

$$C_t^{\text{дестр}} = C_t^{\text{общ}} - C_t^{\text{сорб}}, [\text{мг}], \Delta_{\text{дестр}} = C_t^{\text{дестр}} / C_t^{\text{общ}}, \quad (1)$$

где $C_t^{\text{общ}}$ – количество ДД в воде (мг/дм³) после извлечения его сорбентом с иммобилизованными клетками за время t ; $C_t^{\text{сорб}}$ – количество ДД в воде (мг/дм³) после процесса сорбции за время t ; $C_t^{\text{дестр}}$ – количество деструктированного ДД, мг.

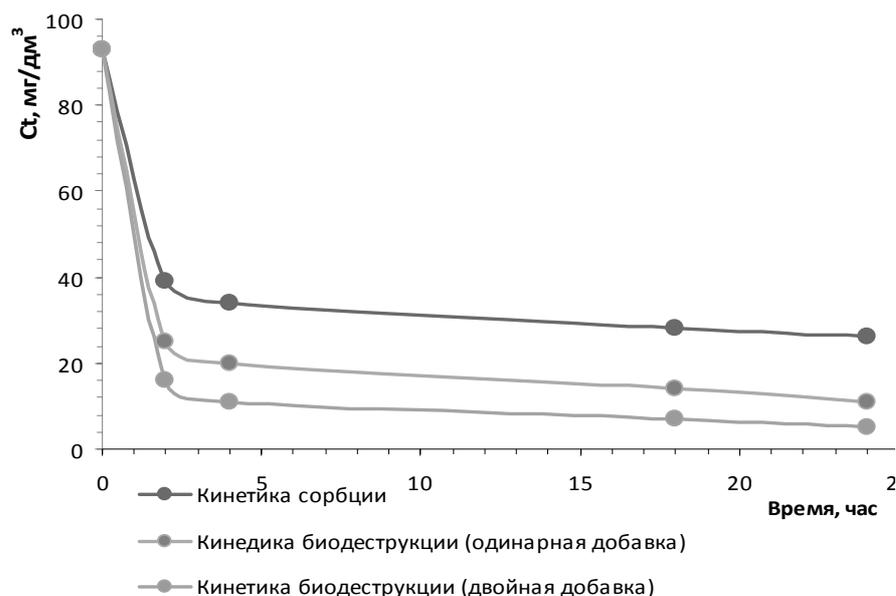


Рис. 1. Изменение концентрации нефтяного углеводорода во времени в зависимости от условий эксперимента

В табл. 4 приведены параметры обоих процессов для различных исходных концентраций ДД. Предполагая, что малые количества иммобилизованной микрофлоры биосорбента существенно не влияют на сорбционные показатели носителя, оценивали вклады каждого из процессов (сорбции и биодеструкции) в общий процесс извлечения НУ по отдельности ($\Delta_{\text{сорб}}$, $^1\Delta_{\text{дестр}}$, $^2\Delta_{\text{дестр}}$).

Таблица 4. Параметры процессов извлечения ДД из эмульсии сорбентом и биосорбентом на основе АН-3 ($C_0=91$ мг/дм³, $V=100$ см³, $g=0,40$ г, $20\div 22$ °С)

Время τ , час.	$C_t^{\text{сорб}}$ мг/дм ³	$^1C_t^{\text{общ}}$ мг/дм ³	$^2C_t^{\text{общ}}$ мг/дм ³	$F_t^{\text{сорб}}$	$^1F_t^{\text{общ}}$	$^2F_t^{\text{общ}}$	Доля ¹		Доля ²	
							$^1\Delta_{\text{сорб}}$	$^1\Delta_{\text{дестр}}$	$^2\Delta_{\text{сорб}}$	$^2\Delta_{\text{дестр}}$
0.5	58	44	35	0.36	0.52	0.62	0.70	0.30	0.59	0.41
1	48	38	13	0.47	0.58	0.86	0.81	0.19	0.55	0.45
2	37	21	10	0.59	0.77	0.89	0.77	0.23	0.67	0.33
4	34	16	7	0.63	0.82	0.92	0.76	0.24	0.68	0.32
6	27	15	5	0.70	0.84	0.95	0.84	0.16	0.74	0.26
24	25	8	1*	0.73	0.91	0.99	0.80	0.20	0.73	0.27

¹ нормированная добавка питательных веществ. ² двойная норма питательных веществ. * ПДКв = 0,3 мг/дм³, ПДКр.х. = 0,05 мг/дм³

Как видно из табл. 4, введение двойной добавки значительно увеличивает степень очистки водной эмульсии ДД. Для простого сорбционного удаления ДД степень очистки составляет 0,72-0,73 для разных исходных концентраций ДД в эмульсии, а для процесса с участием биодеструкции при двойной добавке - 0,95 - 0,99 (табл. 2 и 4).

Далее были рассчитаны степени извлечения додекана из эмульсии за определенный отрезок времени $F_t^{\text{эксн}}$ по формуле:

$$F_t^{\text{эксн}} = (C_0 - C_t)/C_0, \quad (2)$$

где C_0 – исходная концентрация ДД в эмульсии, мг/дм³; C_t – концентрация ДД в водной фазе (мг/дм³) после времени контакта τ ;

На рис. 2 и 3 показана зависимость степени очистки F водной эмульсии додекана от времени биодеструкции (τ) биосорбентами, полученными с нормированной и двойной добавками питательных веществ, при разных концентрациях ДД в водной эмульсии.

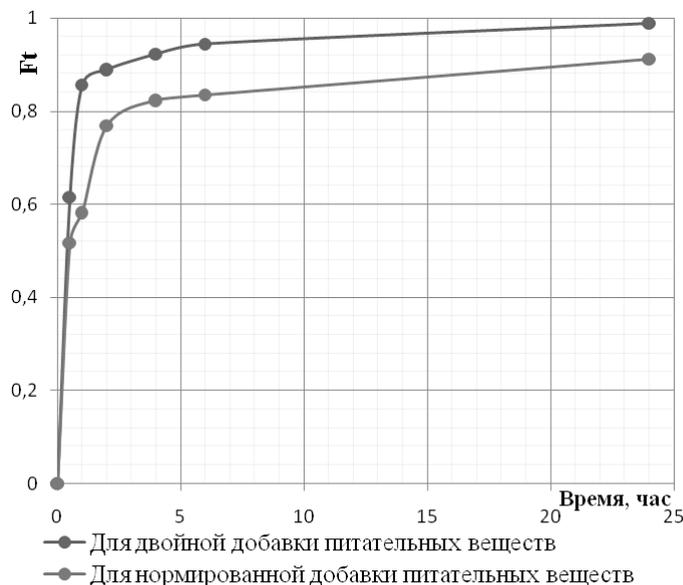


Рис. 2. Зависимость степени очистки F водной эмульсии ДД от времени τ ($C_0=91$ мг/дм³, $V=100$ см³, $g=0,40$ г)

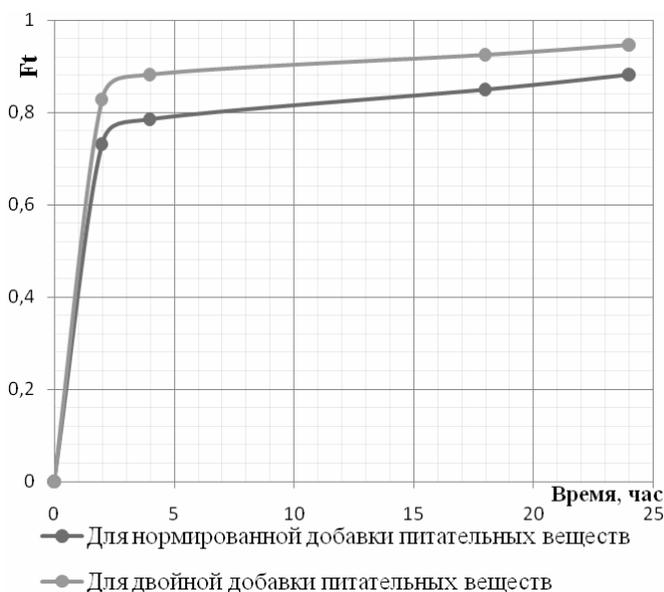
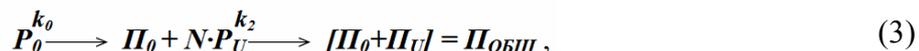


Рис. 3. Зависимость степени очистки F водной эмульсии ДД от времени τ ($C_0=93$ мг/дм³, $V=100$ см³, $g=0,33$ г)

Определено, что двойная норма питательных веществ обеспечивает за 24 часа до 99% очистки. Процесс очистки НУ на биосорбенте идет по нескольким стадиям: внешняя диффузия реагента из раствора к поверхности полимера, набухание твердой фазы; внутренняя диффузия, транспорт реагента от поверхности полимера к месту реакции; и собственно химическая реакция, проходящая внутри клетки.

Скорость всего процесса определяется наиболее медленной стадией [4]. Предполагая, что стадией, определяющей скорость процесса, является химическая реакция, для расчета применили модель псевдогомогенной реакции полимераналогичных превращений, которая описывает большинство подобных, ранее изученных реакций в условиях избытка жидкого реагента. Данная модель учитывает взаимное влияние прореагировавших групп в структуре макромолекулы.

Реакция ПАП на трехмерных сополимерах, имеющих короткоцепные кластеры при избытке жидкого реагента в гранулах, а в нашем случае, в среде нетканого материала, может быть описана схемой двух последних реакций, первая из которых генерирует группы, реагирующие с измененной константой:



где P_0 - концентрация исходных реакционноспособных групп; P_0 - концентрация прореагировавших реакционноспособных групп; P_U - концентрация затрудненных реакционноспособных групп; N - константа, показывающая, сколько ингибированных, или затрудненных групп образуется в среднестатистическом кластере; k_0 - константа скорости активных реакционноспособных групп; k_2 - константа скорости инактивированных реакционноспособных групп.

Формула расчета общей степени очистки получена для двух типов процессов в структуре нетканого материала, что предполагает наличие двух процессов - химической реакции и сорбции.

Для описания процесса очистки было применено уравнение псевдогомогенной реакции полимераналогичных превращений (ПАП). В интегральной форме общее уравнение модели псевдогомогенной реакции ПАП представляется в виде:

$$F_{\text{общ}} = 1 - \left(1 - \frac{k_0}{k_0 - k_1} \right) \exp(-k_0 t) - \frac{k_0}{k_0 - k_2} \exp(-k_2 t), \quad (4)$$

Расчет констант скоростей реакций по экспериментальным данным (C_0 , C_t , τ) проводили по программе «Поиск», разработанной профессором Ю.А. Лейкиным. Программа позволяет рассчитать константы k_1 и k_2 , время для достижения степени очистки F от 0,5 до 1,0. За начальные приближения принимались значения k_0 , k_2 , N [4], полученные графически при представлении экспериментальных данных в координатах логарифмической скорости $\ln(1-F)=f(t)$. В этих координатах наблюдаются две прямые линии с небольшой переходной областью

$$\begin{cases} \ln(1-F)=k_1 t \\ \ln(1-F)=A_0 - k_2 t \end{cases} \quad (5)$$

Основные параметры уравнения связаны со вспомогательными параметрами k_1 и A_0 следующими выражениями:

$$k_0 = \frac{1}{1}; N = \frac{1 - k_2/k_1}{\exp(-A_0) - k_2/} \quad (6)$$

Константа k_2 основного уравнения соответствует k_2 вспомогательного уравнения. На основе экспериментальных данных по уравнению псевдогомогенной реакции ПАП были рассчитаны концентрации C_{calc} и степень очистки F_{calc} (табл.5).

На основе полученных данных построены графики $F_{\text{exp}}=f(F_{\text{calc}})$ (рис. 4) и $F_{\text{exp}}=f(\tau)$ (рис. 5) для процесса биодеструкции при нормированной добавке питательных веществ на сорбенте АН-3.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные данные для процесса биодеструкции при нормированной добавке на биосорбенте АН-3 ($C_0=93$ мг/дм³, $V=100$ см³, $g=0,33$ г)

Время, час	C_{exp} , мг/л	F_{exp}	C_{calc} , мг/л	$\ln C_{\text{calc}}$	F_{calc}	$-\ln(1-F_{\text{calc}})$
0	93	0.00	93.00	4.53	0.00	0.00
2	25	0.73	24.99	3.22	0.73	1.31
4	20	0.78	20.12	3.00	0.78	1.54
18	14	0.85	13.50	2.60	0.85	1.89
24	11	0.88	11.42	2.44	0.88	2.13

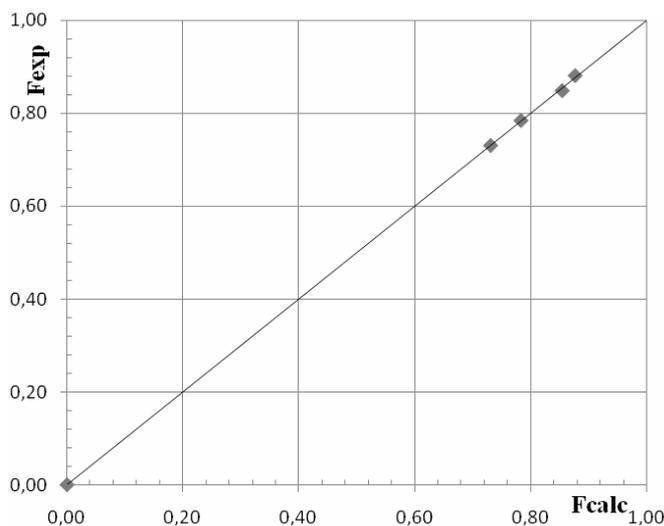


Рис. 4. Зависимость экспериментальной степени очистки от рассчитанной по уравнению ПАП (нормированная добавка, $C_0=93$ мг/дм³, $V=100$ см³, $g=0,33$ г)

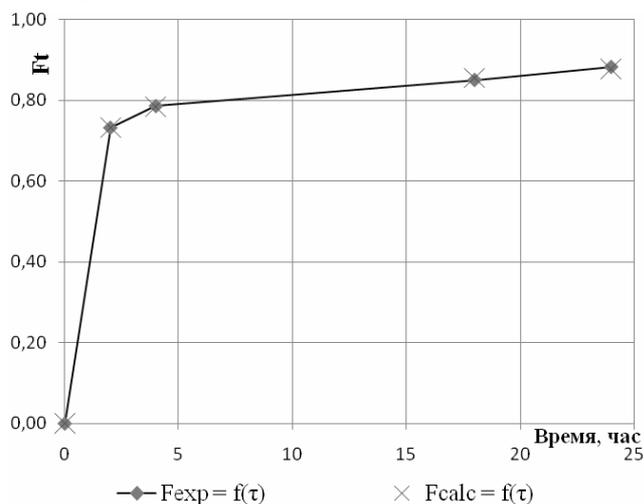


Рис. 5. Кривая зависимости экспериментальной степени очистки от времени (на экспериментальную кривую нанесены рассчитанные значения)

График адекватности показывает высокий коэффициент корреляции ($r_{\text{согг}} = 0,999$), что подтверждает правильность выбранной модели для описания процесса очистки.

Прогнозирование остаточной концентрации ДД

Высокий коэффициент корреляции позволяет прогнозировать остаточную концентрацию субстрата для достаточно сложного процесса извлечения НУ

биосорбентами по уравнению логарифмической зависимости для конечного участка кривой (рис.6).

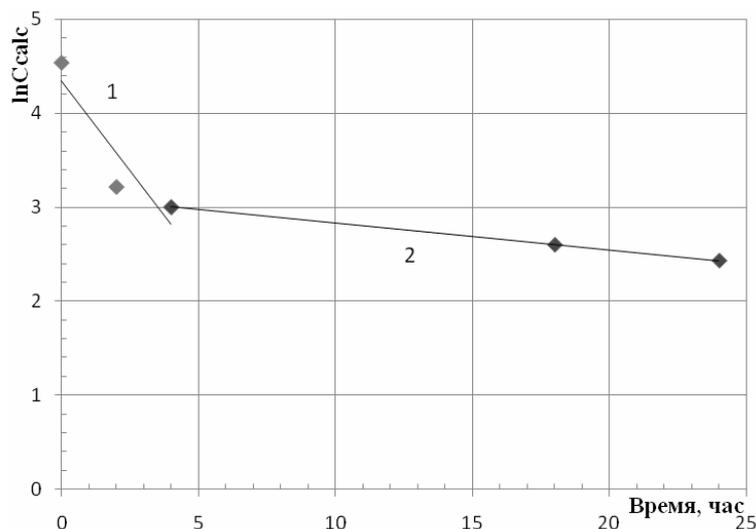


Рис. 6. Зависимость $\ln C_{\text{calc}}=f(\tau)$ для процесса биодеструкции ДД при нормированной добавке ($C_0=93 \text{ мг/дм}^3$, $V=100 \text{ см}^3$, $g=0,33 \text{ г}$)

Уравнения зависимости для участка 1: $\ln C_{\text{calc}} = -0,382\tau + 4,349$ ($r_{\text{corr}}=0,924$); для участка 2: $\ln C_{\text{calc}} = -0,028\tau + 3,114$ ($r_{\text{corr}}=0,999$). По линейной зависимости $C_t^{\text{общ}}$ от времени τ для конечного участка прогноз не достаточно точен, так как происходит слишком быстрое достижение ПДК_{Р.Х.}. По уравнениям логарифмической зависимости для конечного участка этот прогноз наиболее достоверен. Для биосорбента на основе АН-3, используя уравнение $\ln C_{\text{calc}} = -0,028\tau + 3,114$ ($r_{\text{corr}}=0,999$), получаем величину, равную 9 суткам для достижения ПДК=0,05 мг/дм³. Ниже приведены данные по времени для достижения значений ПДК_{Р.Х.} для процессов сорбции и биодеструкции (таблица 6).

Таблица 6. Время достижения ПДК_{Р.Х.} (0,05 мг/дм³) для процессов сорбции и биодеструкции с различными концентрациями ДД при нормированной и двойной добавках веществ

Процесс	Время достижения ПДК:		
	0.5 ПДК, час.	0.9 ПДК, час.	ПДК, дни
Биодеструкция *с нормированной добавкой	0.6	18.5	5.5
Биодеструкция * с двойной добавкой	0.3	1.8	2.5
Для процесса сорбции *	1.0	95.9	19.9
Биодеструкция **с нормированной добавкой	0.7	31.4	9.2
Биодеструкция **с двойной добавкой	0.6	8.3	6.5
Для процесса сорбции **	1.3	103.2	21.1

* $C_0=91 \text{ мг/дм}^3$, $g=0,40 \text{ г}$. ** $C_0=93 \text{ мг/дм}^3$, $g=0,33 \text{ г}$.

Наиболее быстро достигается значения ПДК_{Р.Х.} при биодеструкции с двойной нормой питательных веществ, чем при нормированной добавке (табл.6). Процесс же сорбции ДД на нетканом материале АН-3 идет достаточно медленно. Полученные

данные подтверждает эффективность процесса биодеструкции перед чистой сорбцией и эффективность стимулирования процесса биодеструкции двойной питательной добавкой (рис. 7).

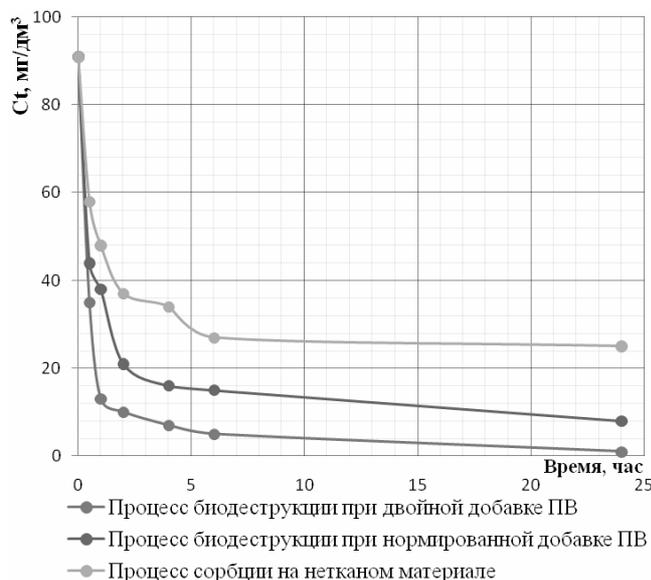


Рис. 7. Кинетическая кривая сорбции и биодеструкции ДД

Заключение

Процессы биодеструкции зависят от сродства ферментов к субстрату (в нашем случае к нефтяному углеводороду). При протекании ферментативных реакций в момент, когда происходит насыщение фермента, скорость реакции зависит только от концентрации фермента и не зависит от концентрации субстрата, т.е. будет лимитироваться количеством активных иммобилизованных клеток.

Список литературы

1. Квасников В.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. – Киев: Наукова думка, 1981. – 131с.
2. Миронов О.Г. Нефтеокисляющие микроорганизмы в море. – Киев: Наукова думка, 1971. – 234с.
3. Арнс В.Ж., Гридин О.М., Яншин А.Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему // Экология и промышленность России. – 1999, №9. – С. 33-36.
4. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977. – 254 с.

Лейкин Юрий Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Leykin Yuriy A. – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Черкасова Татьяна Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник Центра экотоксикометрии при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Ермолаев Егор Витальевич – студент 5-го курса Высшего колледжа рационального природопользования при ИПУР Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

Cherkasova Tatjana A. – candidate of Chemistry Science, leading scientist of Centre ecotoxycometriy of Institute of Chemistry and Problems Sustainable Development of D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Ermolaev Egor V. –a student of the 5th year of higher College of management at IPUR of D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow