

## РОЗДІЛ «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. БІОТЕХНОЛОГІЇ»

УДК 662.65

БАРАННИК К.В., аспірант  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ СОНЯШНИКОВОГО ЛУШПИННЯ  
У ЯКОСТІ ПАЛИВА

**Вступ.** У зв'язку зі збільшенням цін на традиційні енергоресурси виникає необхідність у пошуку альтернативних джерел отримання енергії. Одним з результатів пошуку є відходи рослинного походження у вигляді лушпиння насіння соняшника, яке за характеристиками не поступається традиційним енергоносіям.

Одночасно зі збільшенням обсягів переробки лушпиння насіння соняшника та виробництва основного продукту – соняшникової олії – на підприємствах збільшується і вихід залишків виробництва, а саме лушпиння соняшника. Раніш утилізація лушпиння була великою проблемою для підприємств, які переробляють соняшник, так як це потребує великих фінансових витрат і вирішення проблеми відсутності площі для зберігання [1]. Також лушпиння, яке не утилізується, наносить велику шкоду екології. Маючи схильність до самозаймання (в літній час) та тління (в осінньо-зимовий період), воно створює неприємний сморід.

**Постановка задачі.** Перспективним напрямом розвитку теплової енергетики України є використання альтернативних видів палива, виготовлених із сільськогосподарських відходів. Метою статті є вивчення потенційних можливостей отримання і використання біомаси соняшника, дослідження передумов для ефективного її використання в енергетиці.

*Аналіз останніх досліджень.* Сьогодні з появою нових можливостей переробники намагаються отримувати максимально можливу вигоду із соняшникового лушпиння (рис.1).

Однією з переваг соняшникового лушпиння є його висока теплотворна здатність, яка наближається до вугілля, а за зольністю – в десятки раз нижча, окрім того викиди сірки при спалюванні соняшникового лушпиння практично відсутні, що робить його екологічно чистим паливом (табл.1).

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика паливних ресурсів [2]

Параметр	Лушпиння гречки	Лушпиння соняшника	Дерев'яні ошурки	Кам'яне вугілля
Щільність, т/м <sup>3</sup>	1,1 – 1,3	1,1 – 1,2	1,0 – 1,2	1,2 – 1,5
Теплотворність, ккал/кг	4800 – 5000	5000 – 5200	4600 – 4900	4400 – 5400
Волога, %	6 – 7	6 – 8	7 – 8	5 – 6
Зольність, %	0,5 – 1,6	2,7 – 4,5	0,5 – 1,5	14 – 19
Сірка, %	–	0,23 – 0,45	–	5 – 15

Існують недоліки, які утримують впровадження енергозберігаючої інноваційної технології на підприємствах олійно-жирової галузі. Це, передусім, високі капіталовкладення та великий строк окупності проекту, а також проблеми спалювання соняшникового лушпиння:

1) **екологічні проблеми:** при спалюванні соняшникового лушпиння викиди шкідливих речовин з димовими газами перевищують гранично допустимі норми. Для захисту атмосфери та зниження викиду шкідливих речовин необхідні наступні умови:

- високий ККД котла;
- низьке значення теплової напруги топки котла;
- зв'язування SO<sub>2</sub> оксидом Ca, який є в золі соняшникового лушпиння при низькотемпературному спалюванні;
- використання електрофільтрів, ціна яких перевищує ціну котлів, тому підприємці не готові інвестувати такі кошти в екологічний аспект.



Рисунок 1 – Напрямок та ефективність використання лушпиння соняшника на підприємствах України

У своїй більшості котли, які працюють на соняшниковому лушпинні, використовують високотемпературний режим спалювання. При використанні такого процесу утворюється велика кількість шлаків, які відкладаються на поверхні труб та тим самим знижують строк служби котлів. Це пов'язано з особливостями хімічного складу золи соняшникового лушпиння, представленою в табл.2.

Таблиця 2 – Хімічний склад золи соняшникового лушпиння

№ п/п	Хімічна назва	Емпірична формула	Вміст, мкг/кг
1	Кремній діоксид	SiO <sub>2</sub>	2,37
2	Алюміній триоксид	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,068
3	Залізо триоксид	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
4	Кальцій оксид	CaO	15,4
5	Магній оксид	MgO	16,6
6	Оксид калію	K <sub>2</sub> O	42,18

2) **технологічні проблеми:** утворення відкладень золи на поверхнях теплообміну котла. Співвідношення у складі золи наведених у табл.2 оксидів є причиною існування залежності поведінки компонентів золи від організації топкового процесу;

3) **технічні проблеми**, а саме, відсутність котлів вітчизняного виробництва, які мог-

ли б працювати на соняшникову лушпинні. Вартість закордонних котлів у 2-4 рази вища від аналогічного котла, який працює на рідкому або газоподібному виді палива. Тому на підприємствах олійно-жирової галузі вимушені переробляти лушпиння та додавати його в існуючі котлові установки, але, як показує практика, котли мають дефекти при роботі, наприклад, на Волчанському маслоекстракційному заводі виникає необхідність чистити відкладення золи на поверхні труб через кожні 26-30 годин роботи;

4) **економічні проблеми:** систематизуючи викладене вище, можна сказати, що справа полягає у високих капітальних витратах, які зумовлені:

- високою вартістю основного обладнання для спалювання лушпиння – котлів;
- необхідністю встановлювати природоохоронні системи (електрофільтри, циклони, зололовлювачі) також високої вартості;
- більшими витратами на технічне обслуговування і ремонт котлів та фільтруючих пристроїв.

**Результати роботи.** Деякі підприємства, наприклад, ВАТ «Кіровоградолія», окрім забезпечення виробництва теплової енергії, хочуть бути незалежними і від електричної енергії, використовуючи когенераційні установки (когенерація – це комбінований процес одночасного виробництва теплової та електричної енергії).

Основним стимулом слугують зміни до Закону України «Об електроенергетике» [3], прийняті у 2009 році, відповідно до яких електроенергія, вироблена з використанням альтернативних джерел енергії, повинна бути отримана за більш високими цінами порівняно з традиційною генерацією. Для кожного виду альтернативного джерела енергії встановлюється та затверджується Національною комісією регулювання електроенергетики України «зелений» тариф. Мінімальний «зелений» тариф для установок, які працюють на біомасі, складає 534,43 коп./кВт·год (дані за 2015 р.) [4].

Оцінка технічно-досяжного теплоенергетичного потенціалу лушпиння соняшника виконується за наступних припущень:

- лушпиння соняшника використовується тільки для генерації теплоти в системах теплопостачання;
- на олійно-жирових комбінатах України переробляється 70% соняшникового насіння.

З урахуванням зазначеного технічно-досяжний теплоенергетичний потенціал лушпиння соняшника розраховується за наступною формулою [5]:

$$E = \frac{M_{\text{соняш}} \times K_1 \times K_2 \times Q_{\text{н, лушп.}}^{\text{p}}}{Q_{\text{н, у.п.}}^{\text{p}}}, \quad (1)$$

де  $M_{\text{соняш}}$  – валовий збір насіння соняшника, визначається за статистичними даними;

$K_1$  – коефіцієнт, що визначає кількість лушпиння, яку можливо отримати з 1 тони насіння соняшника, згідно з інформацією Асоціації «Укроліяпром» становить 15% або 0,15;

$K_2$  – коефіцієнт, що врахує долю соняшникового насіння, яка переробляється на олійно-жирових комбінатах України, дорівнює 0,7.

$Q_{\text{н, лушп.}}^{\text{p}}$  – теплота згоряння лушпиння соняшника, приймається рівною 16 МДж/кг (3850 ккал/кг) згідно з роботою [5];

$Q_{\text{н, у.п.}}^{\text{p}}$  – теплота згоряння умовного палива, приймається рівною 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг).

У якості прикладу розрахунків технічно-досяжного енергетичного потенціалу лушпиння соняшника за формулою (1) наведемо алгоритм його обчислення в цілому по Україні. Згідно зі статистичним щорічником [6] у 2015 році в Україні було зібрано 8670,5 тис. тон насіння соняшника. Тоді згідно з формулою (1) маємо:

$$E = \frac{8670,5 \times 0,15 \times 0,7 \times 3850}{7000 \times 1000} = 500,7 \text{ тис. т у.п.}$$

**Висновки.** Встановлено, що зі збільшенням обсягів виробництва та переробки соняшника збільшується вихід залишків рослинного походження – соняшникового лушпиння. Утилізація лушпиння вирішує одночасно кілька проблем: покращує екологічну обстановку, забезпечує підприємство тепловою, а деякі – частково електричною енергією, а також носить комерційний характер. Технічно-досяжний теплоенергетичний потенціал лушпиння соняшника в Україні становить 500,7 тис. т умовного палива при переробці 8670,5 тис. тон насіння соняшника. Однак, існує ряд проблем, вирішення яких значно підвищить ефективність використання соняшникового лушпиння і тим самим збільшить конкурентоздатність галузі. Основною проблемою була і залишається екологічна проблема (викиди димових газів), для вирішення якої пропонується використання соняшникового лушпиння у якості одного із складників субстрату в процесі метанового бродіння.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Листопад В.Л. Рынок лузги подсолнечника в Украине и реализация проектов по производству твердого топлива в масложировой отрасли. [Текст] / В.Л.Листопад, В.Г.Кухта // Масложировой комплекс. – 2010. – №2 – С.16-20.
2. Брикетирование отходов из биомасс. [Текст] / Семенов В.Г., Марченко А.П., Алехин С.А., Грицюк А.В. // Масложировой комплекс: ежеквартальный научно-практический журнал. – Днепропетровск: ООО ИА «АПК-Информ». – 2006. – №4 – С.61-62.
3. Энергетика. Оборудование. Документация. [Электронный ресурс]. – Закон Украины «Об электроэнергетике». – Режим доступа: <http://forca.ru/knigi/pravila/zakon-ukrainy-ob-elektroenergetike.html>.
4. Энергетика. Альтернативная энергетика. [Электронный ресурс]. – Зеленый тариф и альтернативное будущее Украины. – Режим доступа: <http://jkg-portal.com.ua/ru/publication/one/alternativne-majbutne-ukrajini>.
5. Матвійчук О.С. Експериментальне дослідження фізико-хімічних і теплотехнічних властивостей соломи та лушпиння як твердого біопалива. [Текст] / Матвійчук О.С., Рудавіна О.В., Чернявський М.В. // Відновлювана енергетика. – 2015. – №1 – С.58-67.
6. Статистичний щорічник України за 2015 рік. – К.: Інформаційно-аналітичне агентство, 2016. – 566с.

*Надійшла до редколегії 06.03.2017.*

УДК 661.152.3

БЄЛЯНСЬКА О.Р., к.т.н., ст. викладач  
КЛИМЕНКО І.В., викладач  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОПЕРЕДНЬОЇ ОБРОБКИ ЗБРОДЖУВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ НА ЯКІСТЬ МЕТАНОВОГО БРОДІННЯ (НА ПРИКЛАДІ м. КАМ'ЯНСЬКОГО)**

**Вступ.** Проблеми накопичення та утилізації твердих побутових відходів (ТПВ) виникають і потребують свого вирішення в Україні на протязі трьох останніх століть. На сьогоднішній день щорічний обсяг твердих побутових відходів в нашій державі становить близько 50,5 млн. тонн [1]. Найкращим методом утилізації твердих побутових відходів є збирання відходів, що дає змогу оптимально вирішувати проблему всебічного використання вторинних ресурсів сировини та матеріалів [1, 2]. Іншими шляхами утилізації ТПВ є: вивіз відходів до санітарних зон, де вони сортуються для одержання вторинної сировини і спалюються в спеціальних печах для отримання енергії; захооро-

нення на спеціальних сміттєзвалищах або полігонах; зберігання на відкритих майданчиках, що призводить до розмноження гризунів та забруднення атмосфери, підземних і поверхневих вод [3]. Комплексна система управління твердими побутовими відходами передбачає вторинну переробку відходів, зокрема метанове бродіння. Значна кількість компонентів твердих побутових відходів з успіхом може перероблятися на корисні матеріали і товари, зокрема в комплексне добриво. Дослідження в технології переробки твердих побутових відходів з отриманням якісного комплексного добрива при використанні процесу метанування в мезофільному режимі є актуальним і має народногосподарське значення.

*Аналіз останніх досліджень.* Незважаючи на те, що останнім часом в Україні реалізується все більше проектів з альтернативної енергетики, загальна частина використання відновлювальних джерел енергії не перевищує 2% [3]. Використання біогазових технологій дозволяє вирішувати проблеми, пов'язані з утилізацією та переробкою великої кількості накопичених відходів. Переробка органічних речовин у відходах відбувається за рахунок життєдіяльності мікроорганізмів. Перевагами анаеробної переробки відходів є низька енерговитратність, отримання збродженого осаду, що може використовуватись в якості органо-мінерального добрива, та побічного продукту біогазу. Недоліками процесу метанування є недостатньо ефективний процес переробки органічної сировини мікроорганізмами.

Найчастіше інтенсифікація процесу метанування в біореакторі здійснюється за рахунок підігріву та перемішування завантаженого субстрату [3]. Безперервне завантаження перероблюваної суміші дає можливість стабілізувати швидкість анаеробного розкладання субстрату, що зброджується, та забезпечити рівномірний вихід біогазу.

Перемішування осаду в біореакторах дозволяє ефективно використовувати весь об'єм споруди, виключає утворення кірки завантаженої суміші та «мертвих зон», сприяє покращенню газоутворення [4].

Результати досліджень [5] підтверджують можливість підвищення ефективності процесу метанового бродіння шляхом попередньої механічної обробки зброджуваної суміші, а саме шляхом диспергування. Цей метод дозволяє зменшити процес метанового бродіння до 20 діб. Для досягнення оптимальної концентрації мікроорганізмів анаеробів у зброджувальній суміші застосовується рециркуляція [6].

**Постановка задачі.** Метою дослідження є створення нової ефективною технології отримання комплексного добрива на основі твердих промислово-побутових відходів при розширенні сировинної бази та нової якості продукції; визначення чинників, що впливають на якість процесу метанового зброджування, зокрема кінетику і швидкість виходу біогазу, за отриманими результатами. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі: теоретично обґрунтувати та експериментально довести вибір промислово-побутових відходів, що можуть використовуватись для отримання якісного комплексного добрива; створити пілотну установку попередньої підготовки сировини для метанового зброджування; розробити принципову технологічну схему і визначити параметри технологічного режиму отримання комплексного добрива на основі промислово-побутових відходів; виконати техніко-економічні розрахунки щодо ефективності процесу.

**Результати роботи. Методи досліджень.** В якості реактора метанового бродіння використовували скляну колбу об'ємом 0,5 дм<sup>3</sup>. Реактор встановлювали в корпус з внутрішньою теплоізоляцією. Газозбірники, заповнені водою, з'єднувались з реактором через газовідвідну трубку. На лінії до газозбірника встановлювали поглиначі вологи та СО<sub>2</sub>. В реактор встановлювали електричний нагрівач з терморегулятором.

Для ведення процесу використовували мезофільний режим бродіння. Виділення біогазу контролювали за допомогою витісненої води з газозбірника у мірний циліндр.

Контроль температурного режиму вели за допомогою електричного нагрівача з терморегулятором. По закінченню експерименту отримане добриво висушували і визначали вологість, вміст органічних речовин та елементний склад.

У дослідженнях для отримання комплексного добрива використовували наступні відходи:

- а) курячий послід підприємства ПРАТ «Оріль-Лідер»;
- б) соняшниковий шрот з ТОВ «Пересічнрянський олійноекстракційний завод»;
- в) хліб та відходи пекарень з ПАТ «Миронівський хлібопродукт»;
- г) стічна вода з очисних споруд каналізації КВП ДМР «Міськводоканал» м. Кам'янського.

Для зброджування використовували суміш з наступним компонентним складом, мас. %: курячий послід 40-45, соняшниковий шрот та олія 33-30, старий хліб та відходи пекарень 27-25.

Вологість зброджувальної суміші становила 85%, температура – 14°C.

Стадію подрібнення проводили за допомогою рамної та фрезерної мішалки. Перемішування тривало протягом 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 хвилин. Подрібнену суміш усереднювали за допомогою магнітної мішалки при частоті обертання 2 об/с. За допомогою ситового аналізу при просіюванні через набір стандартних сит визначали розмір часток суміші промислово-побутових відходів. По завершенню подрібнену суміш подавали в біореактор метанового бродіння для отримання біогазу і комплексного добрива. Дослідження процесу подрібнення проводили на пілотній установці, що наведена на рис.1.

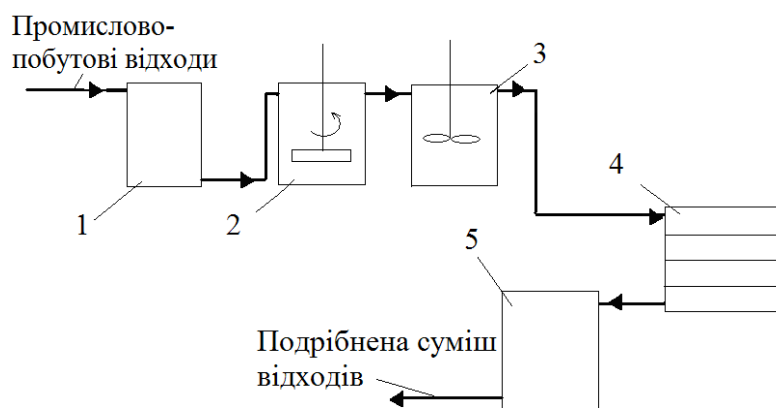


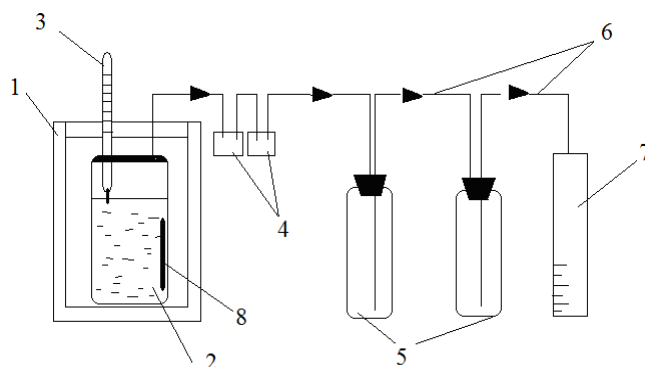
Рисунок 1 – Принципова схема пілотної установки подрібнення відходів

Через приймальну ємність 1 зброджувальну сировину направляли на подрібнення 2, де за допомогою мішалки перемішували і подрібнювали на протязі 2,5 хвилин. Подрібнену суміш завантажували у ємність з магнітною мішалкою 3 (частота обертання 2-4 об/с) для усереднення. Після усереднення сировину завантажували на сита 4, де за допомогою ситового аналізу визначали розмір

часток субстрату. Крупні частинки, що залишались на поверхні сит, повертали до реактора в приймальну ємність. Просіану суміш завантажували в ємність для подрібненої суміші 5 з подальшим її використанням в якості сировини для біогазу та добрива.

Дослідження процесу знешкодження промислово-побутових відходів з отриманням комплексного добрива проводили на пілотній установці, наведеній на рис.2.

Досліджено ефективність попередньої обробки зброджувального субстрату при застосуванні рамної та фрезерної мішалки (табл.1). У якості субстрату використовували хлібні крихти, шрот і курячий послід. При використанні рамної мішалки спостерігалось нерівномірне перемішування суміші. Із загальної маси даної суміші найкраще подрібнювались хлібні крихти, шрот налипав на лопаті мішалки, що пояснюється тим, що в суміші присутні домішки олії. Курячий послід перемішувався найгірше, тому як його структура і форма неоднорідні. Розмір часток після перемішування рамною мішалкою зменшився на 27,5%.



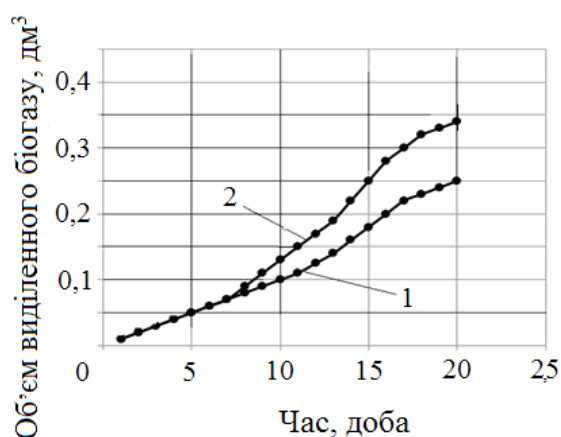
1 – корпус з внутрішньою теплоізоляцією; 2 – реактор для анаеробного бродіння;  
3 – термометр; 4 – поглиначі вологи та CO<sub>2</sub>; 5 – газозбірники; 6 – газовідвідна трубка;  
7 – циліндр для збору витісненої води; 8 – електричний нагрівач з терморегулятором

Рисунок 2 – Схема пілотної установки процесу знешкодження промислово-побутових відходів з отриманням комплексного добрива

Таблиця 1 – Усереднений розмір часток після обробки фрезерною і рамною мішалками

Найменування мішалки	Тривалість перемішування, хв.					
	0	0,5	1	1,5	2	2,5
	Розмір часток, см					
Фрезерна	2	0,65	0,35	0,3	0,25	0,25
Рамна	2	1,7	1,55	1,45	1,4	1,4

На фрезерній мішалці субстрат перемішувався і подрібнювався краще, ніж на рамній. Хлібні крихти за допомогою фрези перетерлись в порошок, шрот перетворився в однорідну масу, а курячий послід завдяки фрезерній мішалці подрібнився краще, ніж на рамній, але його часточки залишилися неоднорідними. Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що на фрезерній мішалці суміш подрібнилась краще і майже однорідно. Розмір часток після перемішування фрезерною мішалкою зменшився на 87,5%.



1 – відходи без попередньої обробки;  
2 – відходи з попередньою обробкою

Рисунок 3 – Кінетика виділення біогазу з промислово-побутових відходів

Досліджено кінетику виділення біогазу із зброджувальної суміші промислово-побутових відходів в мезофільному режимі в перерахунку на 1 кг сухої речовини, що представлено на рис.3.

Найменше виділення біогазу спостерігалось у першій пробі без попередньої обробки зброджувальної суміші 1 (рис.3). В іншій пробі 2 (рис.3) виділення біогазу проходило швидше. Інтенсивне виділення біогазу спостерігалось з 8 по 16 добу. Найбільше виділення біогазу було з 11 по 13 добу. На 16-ту добу вихід біогазу ставав незначним, що свідчить про подальшу недоцільність ведення процесу бродіння.

Для утворення комплексного добрива було використано наступне ваго-

ве співвідношення компонентів на суху речовину: курячий послід 40-45%, соняшниковий шрот та олія 33-30%, старий хліб та відходи пекарень 27-25%. Визначено, що вміст поживних речовин в готовому комплексному добриві наступний, %:  $N_{\text{зар}}$  – 0,839; P – 4,453; K – 3,36.

Спираючись на отримані результати досліджень, складено принципову технологічну схему одержання комплексного добрива на основі твердих промислово-побутових відходів, наведену на рис.4.

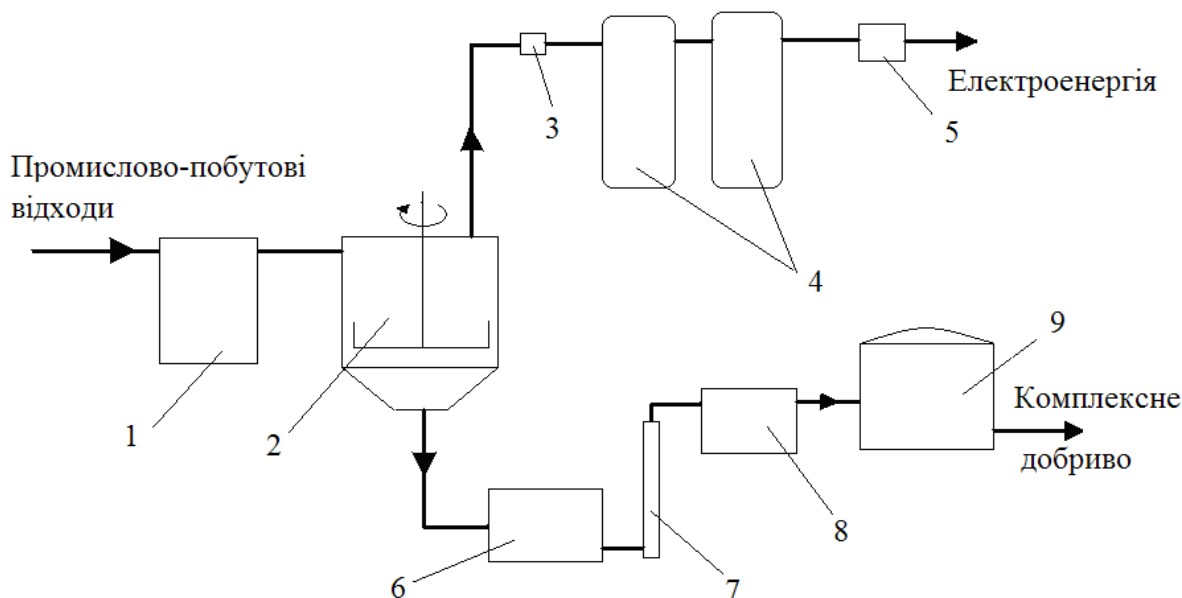


Рисунок 4 – Принципова технологічна схема одержання комплексного добрива на основі твердих промислово-побутових відходів

Принципова технологічна схема одержання комплексного добрива на основі твердих побутових відходів включає фрезерну мішалку 1, в якій перемішується та подрібнюється соняшниковий шрот, пташиний послід та відходи хлібзаводу. Критерій Рейнольдса для сировини з початковою вологістю близько 99% повинен дорівнювати  $42,4 \cdot 10^3$ , тривалість перемішування – 4-6 хвилин; якщо вологість сировини буде близько 96%, то критерій Рейнольдса для процесу перемішування повинен бути  $29,93 \cdot 10^3$ , перемішування триватиме 3-5 хвилин; а якщо вологість сировини, що потрібно подрібнювати та перемішувати, буде близькою до 92%, то критерій Рейнольдса для фрезерної мішалки 1 повинен становити  $17,47 \cdot 10^3$ , тривалість перемішування при таких умовах повинна бути в інтервалі 2-4 хвилини. Після подрібнення суміш подають у біореактор 2, де відбувається процес метанового зброджування. Рекомендовано використовувати мезофільний режим метанового бродіння, а тривалість процесу повинна становити близько 18 діб. По закінченню процесу бродіння зброжену суміш подають до центрифуги 6, де при обертанні ротора центрифуги в межах  $83-117 \text{ с}^{-1}$  протягом 250-270 с відбувається зневоднення комплексного добрива. Зневоднене комплексне добриво елеватором 7 транспортується на ділянку дозування і фасування добрив 8, з якої добриво в поліетиленових мішках вивантажують на склад готових добрив 9. Отриманий в біореакторі біогаз за допомогою компресора 3 надходить в газозбірники 4, після чого направляється на газогенератор 5 для виробництва електроенергії, яку надалі використовують для потреб виробництва.



Розраховано собівартість (на листопад 2016 р.) отриманого комплексного добрива, що становить 1020,50 грн. за 1 т., індекс прибутковості інвестицій в розроблену технологію – 1,7, а дисконтований термін окупності не перевищує 1,2 роки. Одержаний позитивний результат дає можливість вигідно реалізовувати комплексні добрива на основі промислово-побутових відходів.

**Висновки.** 1. Встановлено, що використання таких твердих побутових відходів, як курячий послід, відходи виробництва соняшникової олії, відходи пекарень в якості сировини для отримання біогазу і комплексного добрива ефективно, дозволяє отримувати від 0,35 до 0,7  $\text{дм}^3$  біогазу з 1 кг сухої речовини, має народногосподарське значення.

2. Створено пілотну установку подрібнення промислово-побутових відходів для подальшого їх знешкодження з отриманням комплексного добрива при використанні процесу інтенсивного перемішування фрезерною мішалкою, що обертається з частотою до  $17 \text{ с}^{-1}$ , в якій співвідношення діаметрів апарату і фрези дорівнює 1,05, а окружна швидкість становить 3,04 м/с. Пілотна установка допомагає дослідити вплив частоти обертання ротора мішалки, тривалості перемішування підготовленої сировини. Конструктивне виконання рамної мішалки забезпечує турбулізацію середовища вздовж фрези, що дозволяє знизити металоємність конструкції.

3. Встановлено, що найбільш ефективним методом підготовки сировини до зброджування є фрезерне перемішування. Розмір часток після перемішування фрезерною мішалкою зменшується на 87,5%, в той час як при використанні рамної мішалки – на 27,5%.

4. Створено загальну технологічну схему отримання комплексного добрива на основі твердих промислово-побутових відходів, в якій вперше застосовується процес попередньої обробки зброджувальної суміші фрезерною мішалкою, що прискорює процеси відстоювання і подальшого метанового бродіння в 2 рази.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Белянська О.Р. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу [Текст] / О.Р.Белянська, А.В.Іванченко, М.Д.Волошин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – № 3/6 (75). – С.43-48.
2. Білявський Г.О. Про класифікацію основних напрямів сучасної екології / Г.О.Білявський, В.М.Бровдій // *Рідна природа*. – 1995. – № 2. – С.4-7.
3. Ракша Н.В. Органо-минеральные удобрения из осадков сточных вод / Н.В.Ракша, В.И.Тошинский // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: VI Междунар. конф.*, 8-9 апреля 2009 г.: материалы. – Харьков, 2009. – С.242.
4. Lubbecke S. Niedrig-Energie-Membransystem für die biologische Abwasserreinigung / S.Lubbecke // *Chem.-Ing.-Techn.* – 2000. – № 5. – С.521-525.
5. Белянська О.Р. Моделювання впливу попереднього диспергування в технології одержання комплексного добрива / О.Р.Белянська, М.Д.Волошин, В.В.Кармазіна // *Вісник НТУ «ХПІ»*. Сер.: Математичне моделювання в техніці та технологіях. – 2015. – №6 (1115). – С.12-20.
6. Jetten M.S.M. The anaerobic oxidation of ammonium [Text] / M.S.M.Jetten, M.Strous, K.T.van de Pas-Schoonen [et al.] // *FEMS Microbiol. Rev.* – 1999. – V. 22. – P.421-437.

*Надійшла до редколегії 06.03.2017.*

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ БІОПАЛИВА БІОТЕХНОЛОГІЧНИМ МЕТОДОМ

**Вступ.** На сьогоднішній день гостро постає проблема збереження навколишнього середовища від шкідливого впливу з боку людства. Найбільш негативним фактором є забруднення навколишнього середовища відходами та шкідливими викидами важкої промисловості та автомобільного транспорту.

Оскільки екологічною інспекцією ведеться постійний контроль за дотриманням усіх показників шкідливих речовин в атмосфері і, як наслідок, встановлено значні відхилення від нормативів, то у підприємств є зобов'язання впроваджувати новітні способи очищення газових викидів за рахунок сучасного фільтруючого обладнання. Це в свою чергу зменшує кількість промислових викидів в атмосферу та робить підприємства більш екологічно безпечними.

На жаль, усього цього не можна сказати відносно постійного зростання кількості застарілого автомобільного транспорту, оскільки відсутність фільтрів, неякісне пальне та дефекти самого двигуна внутрішнього згоряння (ДВЗ) спричиняють суттєве забруднення атмосферного повітря. В даній ситуації присутній ще людський фактор, який полягає в тому, що багато водіїв проводять несвочасну заміну фільтруючих матеріалів та самовільне удосконалення ДВЗ з втручанням у роботу вихлопної системи. Це розповсюджене явище негативно позначається на стані навколишнього середовища внаслідок перевищення норм якісних показників забруднюючих речовин в атмосфері за рахунок продуктів горіння палива, погіршуючи загальну картину екологічної ситуації [1].

На сьогоднішній день існує класифікація класичних видів палива (92, 95, ДЗ) з додаванням у різній кількості до їх складу етанолу, а точніше біоетанолу. Таке паливо є найефективнішим, економічно доцільним як для виробника, так і для покупця, а найголовніше – воно в разі зменшує викиди шкідливих речовин в атмосферу і робить це паливо екологічно безпечним. Виходячи з наведеного вище, сформульовано мету роботи, яка полягає в розробці технології отримання біопалива біотехнологічним методом [2].

**Постановка задачі.** Сутність методології дослідження полягає у використанні активної біомаси в процесі біодеградації рослинної сировини для отримання біопалива. У якості біопалива можуть виступати біометанол, біобутанол, біодизель. В нашому випадку це біоетанол, отриманий з рослинної сировини та рослинних відходів шляхом їх біодеградації активною біомасою. Біоетанол є найкращим варіантом для України в умовах сьогоднішнього дефіциту джерел енергії. Основною проблемою цього палива є те, що воно може використовуватись двигунами визначеної конструкції зі своїми особливостями та виготовленням за іншими технологіями. Найоптимальнішим варіантом є використання палива Е5, 7, 10 (5, 7, 10 % етанолу та залишок % бензину та стабілізуючих речовин). Дану суміш можна використовувати в якості пального на звичайних двигунах.

Встановлено, що при цьому видаляється не тільки бензин, а й токсична небезпечна речовина МТБЕ. Головними складовими біопалива є елементи палива, отримані біологічним шляхом за рахунок живої біомаси (дріжджів, бактерій). У якості активної біомаси використовують гетероферментативні молочнокислі бактерії (рис.1). Позитивною ознакою цього процесу є те, що отриманий біоетанол можна використовувати не тільки як пальне, а й як джерело вуглецю при культивуванні мікроорганізмів. Цей вид палива є екологічно безпечним, що дозволяє вирішити поставлені екологічні проблеми.

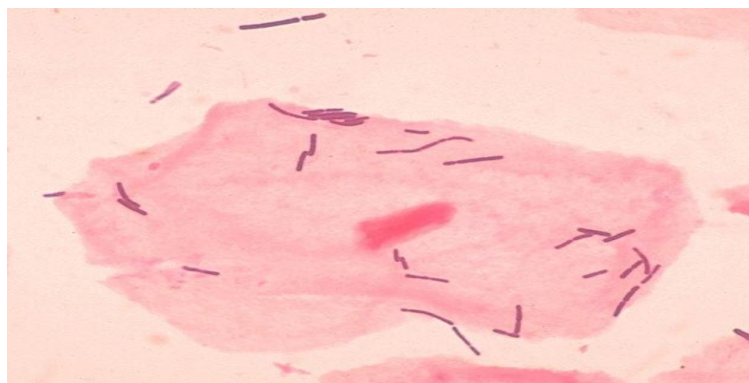


Рисунок 1 – Загальний вигляд зразка молочнокислих бактерій (забарвлення за Грамом)

попередньо вирощеного у поживному середовищі. В якості посівного матеріалу використовувалася закваска фірми TM GOOD FOOD, а саме біфідокомплекс симбіозу молочнокислих бактерій.

Силосування проводили протягом 7 діб. Час силосування визначався такими параметрами, як ступенем подрібненості матеріалу, періодичністю перемішування культуральної рідини при підтримці температури на рівні 45°C. рН в свою чергу становив від 3,5 до 4,3 за рахунок кислоти, яка виділяється культурою. Загальний вигляд рослинного матеріалу після подрібнення представлено на рис.2.



Рисунок 2 – Подрібнений рослинний матеріал амброзії, полину та подорожнику

бактерій, в результаті підвищується концентрація молочної кислоти, забезпечуючи зниження втрат поживних речовин і поліпшення поживних властивостей отриманого корму.

По закінченню процесу силосування проводили виділення етанолу з рідини шляхом перегонки. Концентрація етанолу в середовищі з зазначеним біотехнологічним підходом склала 12%, що дає підстави вважати обрані умови культивування для визначеної рослинної сировини економічно обґрунтованими та доцільними для подальшого використання на практиці.

Перегінна установка, представлена на рис.3, складається з колби Вюрца, холодильника та збірника. За умови використання отриманого етанолу у харчовій чи медичній практиці, необхідним є застосування додаткового ступеня очистки з використанням активованого вугілля для видалення сивушних масел та інших домішок.

Сам процес силосування рослинних відходів проводили у круглодонних колбах об'ємом 5 л. У якості досліджуваного матеріалу використовували такі рослини, як подрібнені амброзія та полин. Після стадії подрібнення рослинної біомаси проводили процес термічної стерилізації у співвідношенні рослинної біомаси з розчинником 1 до 3. Наступним етапом було внесення посівного матеріалу,

Для підвищення продуктивності процесу силосування можна використовувати ферментні препарати Амілоризін, Протосубтілін, Глюкаваморин та ін., з яких доцільніше використовувати Глюкаваморин. Під дією Глюкаваморину забезпечується частковий гідроліз полісахаридів – клітковини, крохмалю, пектинових речовин, геміцелюлоз – і утворюється більше цукрів для життєдіяльності молочнокислих

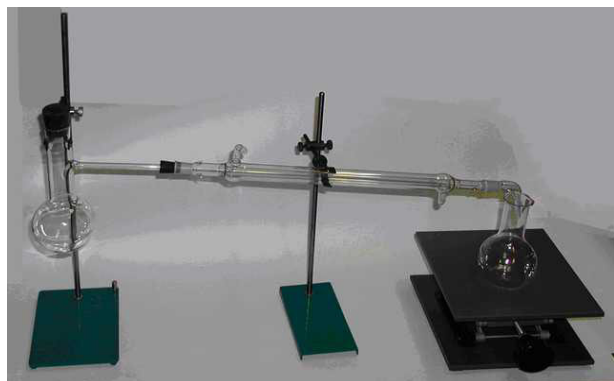


Рисунок 3 – Перегінний апарат

**Результати роботи.** В результаті дослідження процесу бродіння рослинної сировини отримано кількісні залежності зміни концентрації водневих іонів від часу проведення дослідження, наведені у табл.1.

Після ректифікації дистиляту з досліджуваних зразків отримано етилових спирт густиною 0,793 кг/м<sup>3</sup>. Кількісні показники виходу спирту занесено до табл.2.

Силос, отриманий після відгонки спирту, відповідає органолептич-

Таблиця 1 – Зміна концентрації водневих іонів від часу зброджування рослинної сировини

час, хв. № зразка	0	180	360	1000	1240	1480	1660	1780	1880	1920	1960	2000	2100	2140	2240	2540
1	6,4	6,4	6,3	6,2	6,1	6	5,9	5,4	5,3	5,2	4,4	4,2	4,1	4,1	4	4
2	6,4	6,4	6,2	6,1	5,9	5,6	5,1	4,8	4,8	4,8	4,2	4,1	4	4	4	4
3	6,5	6,4	6,4	6	5,9	5,7	5,3	4,8	4,8	4,8	4,2	4,2	4,2	4,1	4	4
4	6,8	6,8	6,8	6,8	6,7	6,7	6,6	6,5	6,4	6,4	6	5,8	5,6	4,7	4,2	4
5	5,8	5,8	5,7	5,7	5,6	5,5	5,3	5,2	5,1	4,9	4,4	4,2	4,1	4,1	4	4
6	5,9	5,9	5,8	5,7	5,7	5,7	5,6	5,6	5,4	5	4,3	4,2	4,1	4	4	4

Таблиця 2 – Вихід отриманого етанолу з досліджуваних субстратів

Субстрат	Вихід етанолу без ферментів, г/л	Вихід етанолу з використанням ферментного препарату Глюкаваморину, г/л	Вихід етанолу без використання посівного матеріалу м-к бактерій, г/л
Шрот полину	2,55	3,26	1,86
Шрот подорожнику	15,62	17,3	9,52
Шрот амброзії		11,9	7,12

ним показникам якості, що надало можливість його використання для вигодовування тварин (рис.4).

Спостереження: при культивуванні молочнокислих бактерій на субстратах з полину та амброзії спостерігається інтенсивне утворення газу.

Встановлено оптимальний строк силосування рослинного матеріалу з використанням молочнокислих бактерій, який склав 7 діб. При такому терміні силосування силос набуває приємного коричневого кольору, що свідчить про можливість його використання у якості корму для вигодовування домашніх тварин.

Визначено, що при перебільшенні вказаного терміну бродіння рослинної сировини (до трьох тижнів) відбувається значне газоутворення, підкислення силосу до рН 4,0 внаслідок високого вмісту молочної кислоти. При таких якісних показниках неможливо використовувати силос для вигодовування тварин. Тому при силосуванні необхідною умовою є постійний контроль силосу на відповідність значення рН.



Рисунок 4 – Використання силосу в якості корму для крупної рогатої худоби

При збільшенні терміну процесу силосування (до 3 тижнів) рослинний субстрат набуває темного кольору, неприємного запаху, що робить неможливим його використання в подальшому для годування тварин.

При годуванні худоби даним силосом у тварин підвищився приріст маси, зменшилось використання антибіотичних препаратів за рахунок поліпшення здоров'я худоби. У курей спостерігалось збільшення несучості в 1,5 рази.

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що використання ферментів збільшує вихід етанолу для полину на 37,1%, амброзії – на 42,8%. Визначено, що при використанні молочнокислих бактерій відбувається інтенсифікація процесу біодеградації досліджених субстратів, збільшується вихід етанолу для полину на 27,8%, для амброзії – на 16,7%. Отримання біоетанолу базується на переробці сільськогосподарських відходів. За вказаною технологією отримано високоякісний продукт, який виступає у якості енергетичного джерела, котре може частково компенсувати нестачу рідких горючих джерел енергії. Крім того, процес проходить у простих умовах, не потребує додаткових витрат на дорогі якісні культури або добавки до поживного середовища, оскільки сільськогосподарські відходи містять усі поживні елементи, необхідні для росту та розвитку культури-продуцента.

Біоетанол є не тільки економічно вигідним рішенням та екологічно безпечним паливом, а й може використовуватися в біотехнологічній промисловості в якості джерела вуглецю. Але, крім етанолу, в результаті силосування рослинної сировини можна отримувати високоякісний корм для тварин, збагачений усіма необхідними біологічно-активними речовинами. Це повністю гідролізована за рахунок молочнокислих бактерій, збагачена рослинним білком кашоподібна маса. Цей продукт можна використовувати як повноцінний корм або як додаток до корму.

**Висновки.** В результаті безвідходної технології силосування рослинної сировини отримано два продукти, які мають важливе значення для країни: біоетанол та силос. Досліджено технологію отримання біопалива шляхом біодеградації рослинного матеріалу – амброзії, полину та подорожника. Запропоновано інтенсифікацію процесу силосування рослинної сировини проводити з використанням ферментів та симбіозу молочнокислих бактерій. За результатами експериментів встановлено, що найбільший вихід біоетанолу можливо отримати зі шроту подорожника в комплексі з ферментним препаратом Глюкаваморин у кількості 17,3 г/л. Щільність біоетанолу становить 0,793 кг/м<sup>3</sup>. Результати експериментів свідчать, що вихід біоетанолу неможливий зі шроту амброзії без додаткових методів інтенсифікації, а саме без використання ферментів та молочнокислих бактерій. Встановлено, що під час процесу біодеградації рослинних матеріалів відбувається постійна зміна концентрації водневих іонів з 6,8 до 4,0, тобто під час силосування відбувається підкислення середовища. Виходячи з отриманих даних, можна зробити



висновок, що завдяки використанню ферментного препарату вихід біоетанолу для полину збільшено на 37,1%, для амброзії – на 42,8%, а при використанні молочнокислих бактерій вихід біоетанолу для полину збільшено на 27,8%, а для амброзії – на 16,7%.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов [Текст] / А.А.Гуреев, Ю.М.Жоров, Е.В.Смидович. – М.: Химия, 1981. – 224с.
2. Чирик Д.П. Биологоагрономические аспекты возделывания овсяно-люпиновых смесей на зеленую массу и силос: монография / Чирик Д.П., Степанова Н.В. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 136с.

*Надійшла до редколегії 03.05.2017*

УДК 661.152.4

ІВАНЧЕНКО А.В., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### **ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО ДОБРИВА З ВІДХОДІВ**

**Вступ.** У даний час великого значення в державі набувають питання економії матеріалів і паливно-енергетичних ресурсів, охорони навколишнього середовища [1]. Світовий досвід використання технології анаеробної переробки осадів та інших органічних відходів для одержання добрив і біогазу свідчить про рентабельність та перспективність її реалізації в промислових умовах [2].

Розвинені країни світу мають величезні досягнення у розвитку та використанні біотехнологій [3]. Сьогодні країни Європи (Австрія, Данія, Голландія, Норвегія, Фінляндія та Швеція) використовують від 40 до 65 відсотків екологічно чистої біоенергетики, вирощують до 50% екологічно безпечної продукції і планують до 2015-2020 років мати 100% [3]. В Україні екологічно чиста енергія складає близько 3 відсотків [3].

Одними з невирішених питань впровадження установок анаеробного зброджування в Україні є те, що середня тривалість перебування сировини у реакторі коливається на рівні 30-55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування в державі. Крім того, експлуатація таких реакторів супроводжується великими капітальними та експлуатаційними затратами, а міжремонтна тривалість роботи триває декілька років.

Застосування ферментативного каталізу у технології отримання біомінеральних добрив є новим науковим напрямком. Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи. Таке загальне визначення підкреслює хімічну природу практично всіх існуючих ензимів, тобто всі ферменти – білки [4-7].

Для пояснення деталей будови та функціонування ферментів вводять такі поняття, як «субстрат» та «продукт» реакції. Субстратом (S) називають молекулу, яка під дією ферменту перетворюється на кінцевий продукт реакції (P):  $S \rightarrow P$ . Для утворення продукту фермент може зв'язувати один або декілька субстратів [4-7].

Кожний фермент має функціонально активну ділянку – активний центр (для зв'язування та перетворення субстрату). Як правило, субстрат приєднується до функціональних груп в активному центрі нековалентно, іноді можуть утворюватися короткотривалі ковалентно зв'язані комплекси [6].

Ферменти прискорюють біохімічні реакції за рахунок зниження енергії активації. Фермент знижує енергію активації шляхом збільшення числа активованих молекул, які стають більш реакційно здатними на нижчому енергетичному рівні.

У роботі у якості ферментативної добавки для інтенсифікації процесу анаеробного зброджування використовували молочну сироватку, що містить в своєму складі ферменти, які збільшують швидкість метаногенезу. Сироватка є вторинним сировинним ресурсом молочного підкомплексу агропромислового комплексу України.

З цього випливає, що дослідження та інтенсифікація процесу анаеробного зброджування відходів із використанням ферменту є актуальним та перспективним науковим завданням.

**Постановка задачі.** Метою даної роботи є дослідження та інтенсифікація процесу отримання біомінерального добрива і біогазу з відходів. Для проведення досліджень використовували лабораторну установку анаеробного зброджування, що працює в мезофільному режимі (при температурі 33°C).

Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування, представлено у табл.1.

Таблиця 1 – Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор анаеробного зброджування

Компонент	Вміст, %
Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з міських стічних вод рослинним адсорбентом	84,6
Ущільнений активний мул ферум (III) хлоридом	15,4

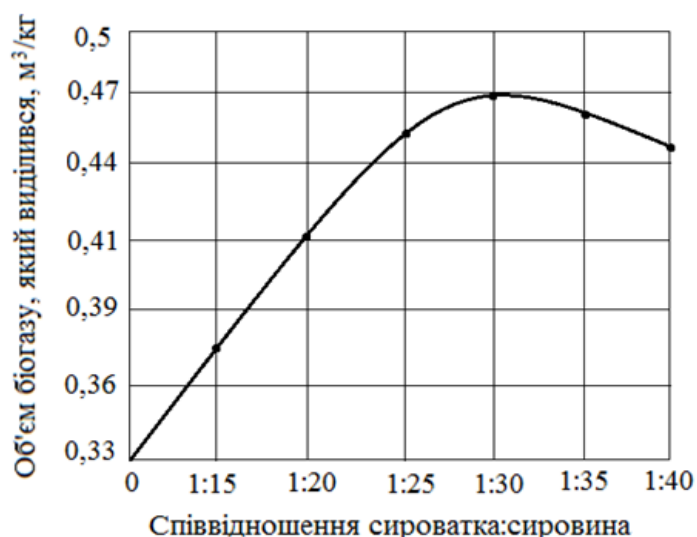


Рисунок 1 – Вплив співвідношення «сироватка-сировина» на вихід біогазу при застосуванні у якості сировини осаду після адсорбції фосфатів з міських стічних вод та ущільненого активного мулу при тривалості процесу зброджування 20 діб

**Результати роботи.** Досліджено вплив співвідношення «сироватка-сировина» на вихід біогазу (рис.1). Процес зброджування тривав 20 діб.

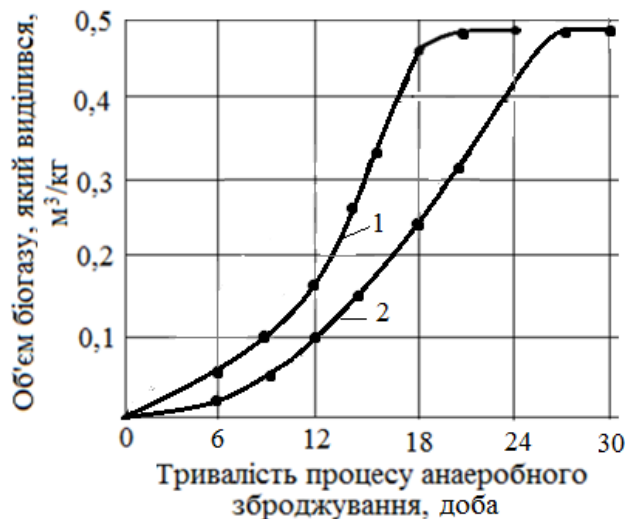
Показано, що співвідношення «сироватка-сировина» 1:30 є оптимальним, адже за даних умов спостерігається максимальний вихід біогазу 0,47 м³/кг. В подальших дослідженнях використовували саме це співвідношення.

На наступному етапі експериментальних досліджень встановили вплив добавки сироватки на інтенсифікацію процесу анаеробного зброджування вихідної сировини в порівнянні з пробою без ферментативної добавки (рис.2).

Встановлено, що для даного типу сировини добавка сироватки призводить до скорочення часу перебування сировини в біогазовому реакторі з 30 до 20 діб, тобто в 1,5 рази. Вологість зброженого добрива становить 78%.

Проаналізовано хімічний склад одержаного зброженого біомінерального добрива (табл.2) в перерахунку на суху речовину.

Визначено, що вміст карбону (С) у добриві складає 41,8%, мінеральних компонентів – 58,2 %. Показано, що даний вид біомінерального добрива містить достатню



- 1 – з додаванням сироватки;  
2 – без додаванням сироватки

Рисунок 2 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

кількість поживних для рослин елементів в перерахунку на суху речовину,%, зокрема,  $N_{\text{зар.}}$  – 5,2;  $CaO$  – 13,8;  $K_2O$  – 12,2;  $P_2O_5$  – 11,5.

Припускаємо, що механізм дії ферментів на прискорення процесу анаеробного зброджування описується законами Л.Міхаеліса та М.Ментен, зокрема, що ферментативна реакція є двостадійною. На першій стадії фермент  $E$  вступає в швидку зворотну взаємодію з субстратом з утворенням фермент-субстратного комплексу ( $ES$ ), а під час другої стадії, яка відбувається повільніше і лімітує швидкість процесу, комплекс  $ES$  розпадається з утворенням продукту реакції ( $P$ ) та відновленого стану ферменту [8]:

Таблиця 2 – Хімічний склад зброженого біомінерального добрива на основі фосфатовмісного осаду та ущільненого активного мулу в перерахунку на суху речовину

Елемент	Вміст, %
C	41,80
$N_{\text{зар.}}$	5,20
$K_2O$	12,20
$CaO$	13,80
$P_2O_5$	11,50
$SiO_2$	12,90
$ZnO$	0,88
$TiO_2$	0,67
$MnO_2$	0,34
$CuO$	0,36
$ZrO$	0,14
$SrO$	0,12
$PbO$	0,03
$SnO$	0,03



де  $k_1$  – константа швидкості утворення  $ES$ ;

$k_{-1}$  – константа швидкості зворотної реакції (розпаду  $ES$ );

$k_2$  – константа швидкості утворення продукту реакції.

Рівняння Міхаеліса-Ментен для процесу накопичення біогазу має вигляд [8]:

$$W = \frac{W_{\text{max}}V}{K_m + V}, \quad (2)$$

де  $W$  – швидкість анаеробного зброджування,  $m^3/\text{добу}$ ;



$W_{max}$  – максимальна швидкість анаеробного зброджування, м<sup>3</sup>/добу;

$K_m$  – величина Міхаеліса, що дорівнює об'єму накопичення біогазу, при якому швидкість реакції становить половину від максимальної [8];

$V$  – об'єм накопичення біогазу, м<sup>3</sup>.

Швидкість ферментативної реакції ( $W$ ) – важлива величина, яка є мірою активності ферменту, тобто між поняттями «швидкість реакції» та «активність ферменту» можна поставити знак дорівнює (говоримо «швидкість реакції» – розуміємо «активність ферменту») [8].

Опишемо процес анаеробного зброджування при використанні у якості сировини фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з міських стічних вод та ущільненого активного мулу. Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування описується кривою 1 (рис.2).

Залежність швидкості  $W$  виділення біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування представлено на рис.3.

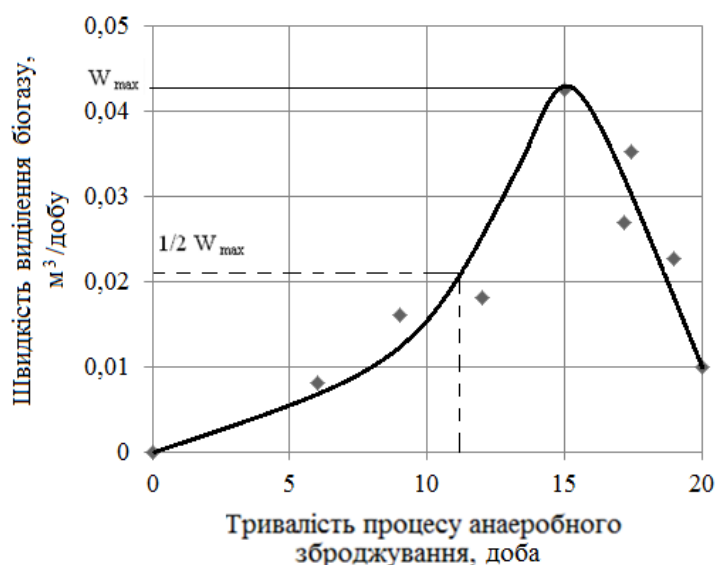


Рисунок 3 – Залежність швидкості виділення біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування

тоді, коли швидкість реакції дорівнює половині максимальної швидкості ( $W = 1/2 W_{max}$ ). Згідно з рис.3 це 11 діб.

Нижче на рис.4 наведено ілюстрований процес поступового насичення ферменту субстратом [4, 8].

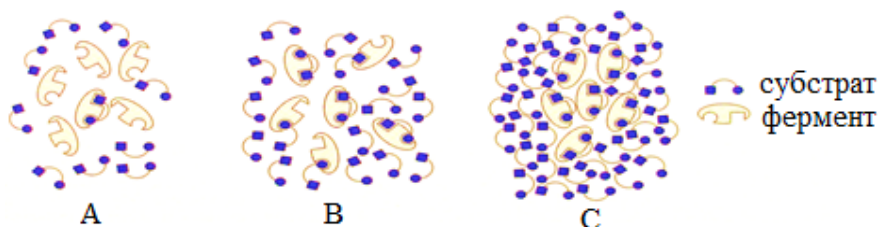


Рисунок 4 – Поступове насичення ферменту субстратом

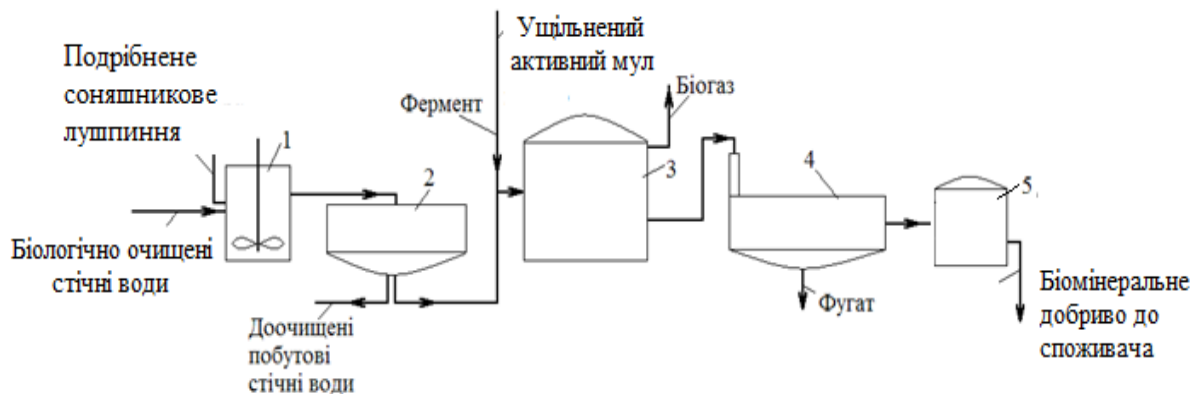
На рис.4 стан А – при низькому значенні об'єму накопичення біогазу, коли залежність швидкості реакції від тривалості процесу має ще прямо пропорційну залежність (лінійна частина графіка на рис.3). Стан В – коли відбувається найбільша спорід-

Форма кривої ілюструє той факт, що поступово зі збільшенням тривалості процесу відбувається насичення активних центрів ферменту молекулами субстрату (сировини) і підвищується швидкість реакції. Наближення до максимальної швидкості  $W_{max} = 0,0425$  м<sup>3</sup>/добу (рис.3) означає, що усі активні центри молекул ферменту зайняті, і подальше збільшення швидкості неможливе – вона досягла максимально значення (ефект насичення).

Згідно з теорією Міхаеліса-Ментен максимальна спорідненість ферменту з субстратом відбувається

неність ферменту з субстратом. Стан С – при «ефекті насичення», коли швидкість реакції наближається до максимальних значень і у зв'язку з обмеженою кількістю активних центрів більше не може зростати [4, 8].

На основі експериментальних досліджень розроблено технологічну схему одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки, представлену на рис.5.



- 1 – реактор з мішалкою; 2 – радіальний відстійник; 3 – біореактор;  
4 – центрифуга; 5 – склад для упаковки і зберігання добрива

Рисунок 5 – Технологічна схема ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки

Схема працює наступним чином. Біологічно очищену стічну воду подають до реактора з мішалкою 1, де проходить глибока адсорбційна очистка стічної води від фосфатів відходами виробництва соняшникової олії. Доза адсорбенту становить  $0,25 \text{ г/дм}^3$ , час перебування у реакторі 5-60 хвилин. Осад, насичений фосфатами, подають до реактора анаеробного збродження. До апарату 1 також направляють ущільнений ферум (III) хлоридом дозою  $60 \text{ мг/дм}^3$  при часі контактування 30 хвилин активний мул та ферментативну добавку для інтенсифікації процесу метаногенезу. Далі зброжену суміш подають до центрифуги 4 для зневоднення, а потім до складу 5. Фугат, що утворився в результаті зневоднення добрива, направляють на початок процесу у трубопровід подачі біологічно очищеної стічної води. Біомінеральне добриво зі складу 5 відправляють споживачеві.

**Висновки.** Вперше показано, що додаванням молочної сироватки у оптимальному співвідношенні 1:30 можна зменшити тривалість перебування сировини у реакторі анаеробного збродження у 1,5 рази. Проаналізовано хімічний склад зброженого біомінерального добрива, визначено, що вміст карбону (С) у ньому складає 41,8%,  $N_{\text{зар.}}$  – 5,2%; СаО – 13,8%;  $K_2O$  – 12,2%;  $P_2O_5$  – 11,5% в перерахунку на суху речовину. Використовуючи рівняння Міхаеліса-Ментен встановлено, що максимальна спорідненість ферменту з субстратом відбувається на 11 добу збродження. На основі експериментальних досліджень розроблено технологічну схему одержання біомінерального добрива з відходів із використанням ферментативної добавки, особливістю якої є застосування молочної сироватки для інтенсифікації процесу збродження.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Чайковська Є.Є. Розробка енергозберігаючої технології функціонування біогазової установки у складі когенераційної системи / Є.Є.Чайковська // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/ 8 (75). – С.44-49.
2. Сорокіна К.Б. Технологія перероблення та утилізації осадів: навч. посібник / К.Б.Сорокіна, С.Б.Козловська. – Харків: Вид-во ХНАМГ, 2012. – 226с.
3. Друкований М.Ф. Розвиток комплексу біотехнологій – головний шлях розвитку аграр-

- ного сектора України / М.Ф.Друкований // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. – 2012. – № 1 (58), т. 10. – С.33-38.
4. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: учеб. пособие для студ. высш. учеб. завед. / В.М.Байрамов. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 256с.
  5. Протопопов А.В. Химическая кинетика. Катализ: методическое пособие к лабораторному практикуму по физической химии / А.В.Протопопов, Н.Г.Комарова. – Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2011. – 76с.
  6. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд, А.З.Книжник. – М.: Высшая школа, 2000. – 560с.
  7. Курс лекцій з біохімії. Розділ «Біохімія ферментів» / Л.І.Гребеник, І.Ю. Висоцький. – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 71с.
  8. Губський Ю.І. Біологічна хімія: підручник / Ю.І.Губський. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.

Надійшла до редколегії 03.05.2017.

УДК 548.736:546.562:541.49.677.21

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент  
КИЗЫМИШИНА Т.О., зав. лабораторией

Днепропетровский государственный технический университет, г. Камянское

## ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИОМЕТАЛЛОВ С АМИНОСПИРТАМИ РЕАКТИВИРОВАТЬ ХОЛИНЭСТЕРАЗУ И МЕМБРАННЫЕ МЕХАНИЗМЫ АНТИДОТНО-ЛЕЧЕБНОГО ДЕЙСТВИЯ

**Введение.** Лечение отравлений пестицидами с антихолинэстеразным механизмом токсикологического действия в настоящее время в медицинской практике осуществляется с помощью реактиваторов холинэстеразы (РХЭ) из класса оксимов (дипироксим, алооксим и др.) [1-3]. Существует острая необходимость в совершенствовании известных препаратов и разработке новых средств для антидотной терапии интоксикаций фосфорорганических пестицидов (ФОП), особенно, сочетающимися антихолинэстеразное действие с другими механизмами отравлений, например, со свободно радикальным или гепатотоксическим. Актуальность таких исследований связана с недостаточной эффективностью оксимов – РХЭ при отравлениях различными типами фосфорорганических пестицидов, с плохим проникновением их в центральную нервную систему, слабой активностью по отношению к центральным эффектам и с относительно высокой точностью. Принципиально новым направлением в изыскании средств терапии отравлений антихолинэстеразными веществами и регуляции (нормализации) процессов передачи нервного импульса является синтез и изучение эффективности координационных соединений биометаллов с различными физиологически активными лигандами, особенно из класса аминспиртов [4-6].

**Постановка задачи.** Установлено, что в составе детоксицирующих свойств лежит физиологический механизм – восстановление активности ингибированной холинэстеразы. Некоторые комплексы сочетают реактивирующую способность с активацией фермента, центральным терапевтическим действием, со способностью непосредственно взаимодействовать с ядами и элиминировать их из организма.

Проведена оценка координационных соединений Cu(II), Ni(II) с оксиалкилпроизводными аминов в сравнительном плане с аминспиртовыми комплексами других биометаллов (аналогами антидота ФОП диалкоба [Co(АДЭА)<sub>2</sub>·Cl<sub>2</sub>] [7] на модели интоксикации по терапевтической эффективности и по способности повышать активность ацетилхолинэстеразы с последующим исследованием клеточных мембранных механизмов их действия.

Цель работы – изучение возможности использования полученных координационных соединений Cu(II), Ni(II) с аминспиртами в качестве реактиваторов холинэстеразы и средств антидотной терапии интоксикаций фосфорорганическими пестицидами [8].

**Результаты работы.** В работе [4] описан синтез комплексных соединений типа  $[\text{Me}(\text{РДЭА})_2]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Me}(\text{РДЭА-Н})\text{Cl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где РДЭА-бензилдиэтанолламин, аллилдиэтанолламин или металилдиэтанолламин,  $\text{Me-Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ . Соединения изучены методом электронной и ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, магнетохимии.

Изучена способность полученных соединений реактивировать холинэстеразу. Эксперимент проведен на модели интоксикации ДДВФ (0,0-диметил-0,2,2 дихлорвинилфосфат). Препарат ДДВФ вводили крысам в желудок в дозе 20 мг/кг в виде водного раствора, что соответствует  $\frac{1}{2}\text{ЛД}_{50}$ .

Животных первой группы (10 особей) не лечили. Крысам второй группы спустя 3-5 мин после отравления вводили препарат  $\text{Ni}(\text{БЗДЭА})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , третьей –  $\text{Cu}(\text{БЗДЭА})_2\text{SO}_4$ , четвертой –  $[\text{Cu}(\text{МАДЭА-Н})\text{Cl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Контролем служили интактные животные. Активность холинэстеразы определяли фотометрическим методом Хестрина в сыворотке, эритроцитах, печени и мозге через 1,5 часа после введения ДДВФ. Исследования показали, что изученные комплексы восстанавливают активность фермента во всех биосубстратах, за исключением препарата  $\text{Cu}(\text{БЗДЭА})_2\text{SO}_4$ , после инъекции которого активность холинэстеразы повышалась только в мозге. Наиболее выраженной способностью восстанавливать активность холинэстеразы обладает препарат  $[\text{Cu}(\text{МАДЭА-Н})\text{Cl}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В этом случае активность фермента восстанавливается полностью в сыворотке, печени и мозге и почти полностью (78% по отношению к контролю) в эритроцитах.

В связи с тем, что при введении препаратов в качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО), нами изучено влияние на холинэстеразу растворителя. Крысам вводили ДМСО в тех же дозах, как и при введении препаратов. Исследования проведены по описанной выше схеме. Отмечено, что ДМСО снижает активность холинэстеразы в сыворотке на 30% и в эритроцитах на 38%. В связи с этим можно полагать, что исследованные препараты при использовании с индифферентными растворителями могли иметь еще более выраженную терапевтическую активность и реактивирующую способность на модели интоксикации ФОП.

Проведено гистохимическое исследование фермента в центральной нервной системе и нервно-мышечных синапсах по методу Г.Гомори. В опытах использовалась инкубационная среда с ацетилтиохолиниодидом. Фиксация материала проводилась в кальций-формоле.

**Контроль.** В разных участках головного мозга активность холинэстеразы и ее топография обычны. Наиболее высокая степень активности (1У) выявляется в хвостовом ядре полосатого тела, передних бугорках четверохолмия, а также соответственно скоплением ганглиозных нервных клеток ядер различной локализации.

Активность фермента несколько меньшая, но все же высокая (III) наблюдается в гиппокампе, области Варолиевого моста, сером веществе нижней извилины мозжечка. Относительно небольшая активность (II) присуща большинству остальных отделов мозжечка. Наименьшая активность (I) отмечается в белом веществе коры больших полушарий, мозолистом теле и некоторых других отделах. В полосатом теле высокая активность холинэстеразы определяется как в самих клетках, так и вне их. Проходящие через полосатое ядро пучки внутренней капсулы имеют низкую холинэстеразную активность.

В спинном мозге ферментная активность также обычна. Наиболее высокая степень ее наблюдается в телах мотонейронов передних рогов серого вещества, несколько меньшая – вне клеточных элементов, а также в цитоплазме мелких рассеянных нервных клеток.

Двигательные бляшки поперечно-полосатой мышцы бедра с высокой холинэстеразной активностью образуют четкие цепочки разной ширины, имеют характерную

петлистую структуру, не всегда хорошо выявляемую из-за обильных отложений продуктов гистохимической реакции.

Ингибция. Спустя 1,5 часа после перорального введения крысам  $\frac{1}{2}$ ЛД<sub>50</sub> (20 мг/кг) ДДВФ, у животных обнаружены следующие гистохимические изменения.

В головном мозге, в области хвостатого ядра полосатого тела активность холинэстеразы слегка или умеренно снижена. В последнем случае уменьшение уровня активности отмечается как внутри клеточных элементов, так и вне их. В других участках мозга заметных отклонений от нормы не обнаруживается:

- в спинном мозге, в сером веществе передних рогов наблюдается умеренное снижение активности холинэстеразы как в телах мотонейронов, так и в межклеточных полях. В последних снижение ферментной активности иногда относительно менее заметно;
- в поперечно-полосатой мышце, в местах нервно-мышечных синапсов активность холинэстеразы выражена не везде одинаково. В большинстве двигательных бляшек активность слегка снижена, в некоторых – умеренно.

Отмечается небольшая активность в саркоплазме мышечных волокон вокруг бляшек.

Реактивация. После воздействия на крыс ДДВФ и введение комплексного соединения (с интервалом между введением веществ в 3-5 мин.) установлено следующее:

- в головном мозге, в области хвостового ядра полосатого тела заметен некоторый реактивирующий эффект – активность холинэстеразы несколько более высокая, чем у других животных, отравленных ДДВФ, и не получающих реактиватора. В других участках головного мозга повсеместно различий не замечено;
- в спинном мозге степень активности холинэстеразы у разных животных индивидуально варьируется. В телах мотонейронов передних рогов ферментная активность или не отличается от таковой у отравленных крыс, или немного выше;
- в моторных бляшках поперечно-полосатой мышцы реактивирующий эффект выражен белее четко. Активность холинэстеразы у подопытных крыс приближается во многих двигательных бляшках по своему уровню к активности контрольных. В саркоплазме, вокруг бляшек, холинэстеразная активность снижена в большей или меньшей степени.

Таким образом, в условиях проведенных экспериментов наблюдающиеся гистохимические сдвиги в разных участках головного мозга, в спинном мозге и нервно-мышечных синапсах умеренны, незначительны или не выявляются. Это относится, соответственно, как к проявлениям ингибирующего действия ДДВФ, так и к реактивирующему холинэстеразному эффекту. Так, введение крысам ДДВФ вызывает затемненное снижение активности холинэстеразы лишь в некоторых местах, в частности, в хвостовом ядре полосатого тела, то есть в одном из участков, где в норме эта активность наиболее высокая. Ингибирующий эффект менее выражен по сравнению с наблюдавшимся в опытах с введением крысам 2 ЛД<sub>50</sub> ДДВФ. С этим обстоятельством эксперимента, по-видимому, связан хотя и заметный, но сравнительно небольшой реактивирующий эффект препарата, выраженный в нервно-мышечных синапсах.

При сравнительном анализе эффективности комплексов в условиях интоксикации ДДВФ по величинам ИТЭ и оценки реактивации ингибиторной холинэстеразы видно, что терапевтический эффект (по выживаемости) обеспечивается не только реактивацией фермента.

В связи с этим были проведены исследования мембранных механизмов в условиях интоксикации ФОР (на модели ДДВФ) и антитоксического действия препарата  $[\text{Co}(\text{АДЭА})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ .

Наиболее удобным объектом для исследования являются гигантские нейроны моллюсков. Исследование проведено на моллюсках прудовых обыкновенных (*Lymnaea stagnalis*).

Влияние ацетилхолина. Изучаемые нами 3 идентифицированные нейрона малого паристального ганглия отвечают на ацетилхолин однофазной реакцией – деполяризацией. Одним из первых компонентов в действии медиатора на нейроны моллюсков является изменение импульсной спонтанной активности. Частота импульсивной активности под влиянием ацетилхолина через 1 мин. увеличивается в 4 раза – с 33 имп./мин. до 138 имп./мин. На фоне учащения импульсной активности или ее возникновения (в случае «молчащего» нейрона) уже через 1 мин. после добавления ацетилхолина величина мембранного потенциала (МП) достоверно снижается на 8-11 мВ – с 61,3 мВ до 50,6 мВ. В течение 5-10 мин. действия ацетилхолина величина поляризации мембраны нейрона прудовиков почти возвращается к исходному уровню – 59,7 мВ. МП остается почти на том же уровне – 63,6 мВ. Спонтанная импульсивная активность за это время постепенно возвращается к норме, затем снижается ниже исходного уровня и в результате наступает полный блок проведения – активности спонтанной нет.

Установлено, что ацетилхолин вызывает сдвиг уровня поляризации мембраны в сторону деполяризации, изменение спонтанной импульсной активности и не изменяет возбудимость нейрона.

Влияние препарата  $[\text{Co}(\text{АДЭА})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ . Изучение действия препарата на спонтанно активные нейроны показало, что действие препарата на мембрану нейронов моллюсков противоположно действию, оказываемому на мембрану ацетилхолином. Это видно, исходя из следующих факторов:

- снижение возбудимости нейронов под влиянием препарата и неизменность её при действии ацетилхолина;
- развитие гиперполяризации нейронов под влиянием препарата и деполяризации их под влиянием ацетилхолина;
- урежение спонтанной импульсной активности нейронов под действием  $[\text{Co}(\text{АДЭА})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$  и учащение её под влиянием ацетилхолина.

**Выводы.** На основе медико-биологических исследований синтезированных соединений в сравнительном плане с различными аминокислотными комплексами биометаллов охарактеризованы терапевтическая эффективность комплексов на модели интоксикации ФОП и реактивирующие свойства по отношению к фосфорилированной ацетилхолинэстеразе в различных субстратах.

Показано, что в условиях интоксикаций антихолинэстеразными веществами эффект изменения клеточных мембран и состояния возбудимости нервных клеток под влиянием комплексных соединений может предупреждать или устранять токсическое действие на центральную нервную систему.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голиков С.Н. Профилактика и терапия отравлений фосфорорганическими инсектицидами / Голиков С.Н. – М.: Медицина, 1968. – 168с.
2. Голиков С.Н. Реактиваторы холинэстеразы / С.Н.Голиков, С.Д.Заугольников. – Л.: Медицина, 1970. – 158с.
3. Справочник по пестицидам. (Гигиена применения и токсикология) / под ред. Медведь Л.И.. – Киев: Урожай, 1974. – С.448.
4. Евреев В.Н. Комплексные соединения кобальта с диэтаноломином / Евреев В.Н., Голуб В.А. // Журнал неорганической химии. – 1972. – Т.17, вып. 5. – С.1388-1393.
5. Евреев В.Н. Биядерные комплексы кобальта с трис-(оксиметил)-аминометаном / В.Н.Евреев, А.П.Богданов, В.В.Зеленцов // Координационная химия. – 1978. – Т.4, вып. 11. – С.1718-1724.
6. Евреев В.Н. Бисдиаминоизопропаноловые комплексы кобальта (III) протонированного типа / В.Н.Евреев, С.В.Мурашко, В.Е.Петрунькин // Журн. неорг. химии. – 1974. – Т.19, вып. 10. – С.2739-2743.

7. Каган Ю.С. Общая токсикология пестицидов / Каган Ю.С. – Киев: Здоровье, 1981. – 174с.
8. Голиков С.Н. Неотложная помощь при острых отравлениях / Голиков С.Н. – М.: Медицина, 1978. – 312с.

*Поступила в редколлегию 29.03.2017.*

УДК 548.736:546.562:541.49.677.21

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент  
КІЗИМШИНА Т.О., зав. лабораторії  
ШУМИЛО К.П., студентка

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

### **ОДЕРЖАННЯ ЛІКУВАЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Cu(II) з 2-АМІНО-2-ОКСИМЕТИЛ-1,3-ПРОПАНДІОЛОМ**

**Вступ.** Одним з основних напрямків хімії високомолекулярних сполук є хімічна модифікація синтетичних та природних високомолекулярних полімерів.

Розробка цієї проблеми як для синтетичних, так і для природних полімерів успішно здійснюється в численних лабораторіях. Для синтетичних полімерів таке завдання може бути вирішене зміною складу або співвідношення початкових мономерів у процесі синтезу, а також шляхом перетворення вже отриманих полімерів. Для природних високомолекулярних полімерів, будова й хімічний склад яких визначається процесом біохімічного синтезу, основним методом здійснення цього складного завдання є хімічна модифікація. Хімічна або структурна модифікація дозволяє отримати продукт з найширшим спектром нових практично цінних властивостей [1].

Особливий інтерес у цьому плані має модифікація волокнистих полімерів комплексними сполуками біометалів з метою створення нових видів препаратів медико-біологічного призначення і використання їх в практичній біотехнології, а також одержання лікувальних препаратів на жировій основі.

**Постановка задачі.** Метою роботи є визначення можливості використання координаційних сполук біометалів з біолігандами типу  $[Cu(ТРИС)_2 - H) \cdot H_2O] \cdot X \cdot H_2O$ , де (ТРИС) –  $NH_2C(CH_2OH)_3$  – 2-аміно-2-оксиметил-1,3-пропандіол; X – Cl, Br або  $NO_3$ , для одержання лікувальних мазей на жировій основі – поліетиленгліколь (ПЕГ), і подальшого їх використання в практичній медицині.

Біологічні властивості координаційних сполук залежать як від природи центрального атома, так і від лігандів. Отримано координаційні сполуки перехідних металів з аміноспиртами, лікарськими речовинами. Визначено їх будову, властивості, досліджена залежність фізіологічної активності від будови й природи ліганду. Розроблено емпіричні й теоретичні методи пошуку фармакологічних засобів, які орієнтовані на отримання нових і поліпшення раніше синтезованих ліків [2].

Широкі перспективи для застосування комплексних сполук біометалів у медицині дають можливість хімічної модифікації з їх допомогою різних лікувальних матеріалів, які використовують у клінічній практиці.

Інший аспект цієї проблеми – використання природного біодеструкторного полімеру целюлози для створення пролонгованих форм лікарських препаратів, діючих місцево або які депонують лікарську речовину в організмі.

Найбільш зручним об'єктом для отримання фізіологічно активних похідних целюлози являється діальдегід целюлоза (ДАЦ) і поліетиленгліколь.

Вже в кінці двадцятого століття вчені запропонували перспективне використання протеолітичних ферментів протеаз у вигляді проточного ферментативного некролі-

зу, а також у вигляді ферментів імунодефіцитів на різних носіях. Результати цих досліджень були призупинені для широкого застосування із-за вартості виробництва фіксованих протеаз. Сучасні ж фармакологічні технології дозволяють випускати відносно дешеві засоби з фіксованими на них протеолітичними ферментами. Застосування ж для цих засобів сучасних медичних матеріалів дозволяє значно понизити вказані вище недоліки, а поєднання місцевого лікування різними ферментами залежно від фази раннього процесу з системною ензимотерапією – практично нівелювати їх [3].

Найбільш доступні і відповідають усім сучасним вимогам наступні ферментовмісні лікувальні засоби:

- «Дальцекс – Трипсин». Цей препарат складається з модифікованої целюлози, на основі імунодефіциту протеолітичного ферменту трипсину. Міцний зв'язок ферменту з носієм залишається інтактним, активний центр ферменту таким чином не зачіпає його дію на субстрат. Завдяки наявності хімічного зв'язку препарат має пролонговану дію до 72 годин [4].

«Дальцекс – Трипсин» має потужну протеолітичну дію, прискорює процеси регенерації;

- серветка «Протеокс – М» з трипсином і мексидолом є біологічно активним лікувальним матеріалом на основі медичної марлі у формі діальдегідцелюлози. Мексидол – структурний аналог вітамінної групи В, є антиоксидантом, тобто інгібітором вільно радикальних процесів. Чинить виражену дію антигіпоксії й ефективний при різних видах гіпоксії [5].

Введення в молекулу діальдегідцелюлози двох біологічно активних речовин різних класів забезпечує пролонговану антиоксидантну й протеолітичну дію. У період знаходження в рані серветка повинна зберігати вологість, що забезпечує прояв специфічної активності компонентів, які входять у склад серветки і виключає прилипання до пораненої поверхні;

- серветка «Протеокс – Д» з трипсином і діетаном є біологічно активним лікувальним матеріалом з діальдегідцелюлози, на яку іммобілізовані протеолітичний фермент трипсин і антиоксидант діетон. Механізм дії й спосіб застосування такі ж, як і серветки «АА Протеокс – М» [6];

- серветка з трипсином «Протеокс – Т» – це чотиришарова аплікація з діальдегідцелюлози з хімічно приєднаним до неї ферментом трипсином;

- серветка з лізоамідазом «Лізоамід» є біологічно активним матеріалом для лікування гнійних ран з підвищеною мікробною активністю. Підвищена терапевтична активність серветки забезпечується за рахунок іммобілізації ферментного препарату лізоамідази на діальдегідцелюлозі певної міри окислення. Серветка діє прологоновано і проявляє активність тільки у вологому стані [7]. Привертало увагу одержати лікувальні препарати пролонгованої дії на органічних сполуках з жирною основою і координаційних сполуках біометалів з біолігандами.

Серед різних напрямків сучасної клінічної хірургії значне місце займають питання місцевого лікування гнійних ран. Для лікування ран такого роду використовують різні препарати, в тому числі гомогенні мазі, які характеризуються відсутністю міжфазового поверхневого розділу між лікарською речовиною та мазевою основою. Гомогенні мазі ділять на три типи: мазі-сплави, мазі-розчини та екстракційні мазі. Відомі мазі на основі стрептоциду, але вони мають тільки поверхневу дію і не проникають в тканини організму, багатокомпонентні мазі, в склад яких входять різні антибіотики, сульфаніламід, антисептики. Одержано мазь на основі метилурацилу з поліетиленоксидом і лівomeцитином. Мазь має антибактеріальну, протизапальну, осмолітичну і некролітичну дію, блокує розвиток гнійно-запальних процесів.



В останні роки широке застосування знаходять йодофори – комплексні сполуки з поверхнево-активними речовинами, які випускають у вигляді мазі. Вони мають анти-септичний та антибактеріальний спектр дії.

Відомі мазі дерматологічної дії на основі комплексних сполук солей рідкоземельних металів, їх застосовують для захисту шкіряного покриву від уражень хімічної та біологічної природи [6].

Відомо, що поліетиленоксиди (ПЕО) – це водорозчинні продукти полімеризації етиленоксиду. Вони є фізіологічно-індиферентними сполуками, легко наносяться на поранену поверхню, рівномірно розподіляються по ній, малотоксичні і не подразнюють тканини організму.

У присутності поліетиленоксиду різко підвищується антимікробна активність антибіотиків, антисептиків-сульфаніламідів. Поліетиленоксиди утворюють комплексні сполуки і транспортують їх в глибину тканин.

Завдяки гідрофільній основі поліетиленоксиду дія мазі розповсюджується не тільки на тканини рани, а і на мікробні клітини, які знаходяться в ній.

**Результати роботи.** Раніше нами були описані методи синтезу сполук  $\text{Cu(II)}$  з лікувальним препаратом 2-аміно-2-оксиметил-1,3-пропандіолом (ТРИС) –  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  і одержані лікувальні іmobilізовані препарати на основі окисненої діальдегідцелюлози [7].

2-аміно-2-оксиметил-1,3-пропандіол (ТРИС) –  $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  є перспективною речовиною в біологічному плані, він має лужну реакцію, його 3,6% ізоосмотичний плазма крові і при внутрішньому введенні в організм знижує концентрацію водневих іонів і підвищує лужний резерв крові.

Розроблено методику синтезу лікувальної мазі на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) і комплексної сполуки  $[\text{Cu}(\text{ТРИС})_2 - \text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  пролонгованої дії.

У якості нежирової мазевої основи використовували поліетиленгліколь (ПЕГ) (марка ХЧ) двох модифікацій:

- високомолекулярний – ПЕГ – 1500 (твердий),
- низькомолекулярний – ПЕГ – 400 (рідкий).

Для виготовлення 500 г мазі в хімічний стакан об'ємом 500 мл, поміщали наважку ПЕГ – 1500 в кількості 215 г і наважку ПЕГ – 400 в кількості 245 г.

Твердий компонент переводили в рідку фазу, розігріваючи його на водяній бані до температури 60-70°C. Одержану суміш витримували при температурі 55-60°C протягом 15-20 хв. в термостаті, періодично перемішуючи суміш керамічним або пластиковим шпателем до тих пір, поки маса не ставала однорідною.

Окремо в іншому стакані розчиняли наважку 7,5 г металокомплексу  $[\text{Cu}(\text{ТРИС})_2 - \text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 32 мл дистильованої води.

Розчин перемішували на магнітній мішалці. Температуру в термостаті знижували до 45-50°C, і повільно доливали одержаний розчин комплексної сполуки, при цьому знижували температуру в термостаті до 38-40°C.

Після цього одержану мазь охолоджували. Таким чином ми одержали мазь, яка має в своєму складі 1,5% комплексної сполуки  $[\text{Cu}(\text{ТРИС})_2 - \text{H})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Згідно з вимогами, які висуває фармакологічний комітет, мазь повинна бути однорідною. Для визначення її однорідності брали чотири проби мазі по 0,002-0,003 г, розміщували її на предметному склі, покривали іншим предметним склом і щільно притискали до утворення плями діаметром ~ 2 см. При цьому отримані плями не повинні мати в своєму складі (візуально на відстані 30 см від ока) частинок, які можна побачити.

Виміряно електропровідність розчину комплексу  $10^{-3}$  моль/л. Вимір проводили через 5, 15, 30, 60 і 120 хв. від початку приготування розчину. Вимірювання проводимо за містковою схемою в скляній ємкості з платиновими електродами.

Визначення рН розчинів комплексів проводили за допомогою рН-метра типу рН-121 зі скляним електродом через 5, 15, 30, 60 і 120 хв. від початку готування розчинів.

Контроль вмісту металокомплексу проводили шляхом визначення концентрації міді (II) у зразках методом йодометричного титрування тіосульфатом натрію після вимивання міді з жирової основи кислотою.

У мірній колбі ємкістю 100 мл розчиняють у воді тіосульфат натрію і після розчинення доводять об'єм розчину водою до мітки. Відбирають з колби 10 мл розчину піпеткою у мірну колбу на 100 мл й розбавляють водою до мітки. Термін придатності розчину – 6 місяців при температурі не вище 25°C.

Зразок препарату масою 0,3-1,0 г переносять у конічну колбу об'ємом 100 мл та приливають 20-30 мл води. Додають 2 мл 2н розчину сульфатної кислоти для вимивання металокомплексу та його розкладання. Після цього додають декілька кристалів (0,1-0,2г) йодистого калію та на магнітній мішалці відтитрують жовте забарвлення йоду стандартним розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Висновки.** Лабораторні випробування одержаного препарату продемонстрували його високі сорбційні властивості; показали, що практично виключений процес накопичення під пов'язкою ексудата і відсутні небажані ефекти на поверхні рани. Процес загоєння ран з використанням мазі проходить в 1,5-2 рази скоріше, ніж при використанні традиційних перев'язувальних матеріалів. Результати випробувань зафіксували, що одержана мазь володіє антибактеріальними властивостями і не є токсичною.

Розроблено методику одержання лікувальної мазі на жировій основі – поліетиленгліколь – з імобілізацією комплексної сполуки міді (II) з 2-аміно-2-оксиметил-1,3-пропандіолом. Визначено властивості одержаної сполуки, її хімічний склад.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Евреев В.Н. Три- и тетрагетероядерные комплексы с трис-(оксиметил)-аминометаном / Евреев В.Н. // Координационная химия. – 1978. – Т. 4, вып. 9. – С.1403-1406.
2. Евреев В.Н., Богданов А.П., Зеленцов В.В. // Координационная химия. – 1978. – Т. 4, вып. II. – С.1718-1724.
3. Рыльцев В.В. Полимерные раневые покрытия с ферментативным и антимикробным действием / Рыльцев В.В. // Проблемы модификации природных и синтетических волокнообразующих полимеров: Всесоюз. науч. конф., 29-30 окт., 1991 г.: тезисы докл. – М., 1991. – С.23.
4. Коваленко А.Л. Получение и свойства иммобилизованных препаратов / Коваленко А.Л. // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: Міжнар. наук.техн. конф., 27-28 травня 2010 р.: тези доповідей. – Харків, 2010. – С.202-203.
5. Новая технология получения перевязочных материалов методом текстильной печати / Н.Д.Олтаржевская, Т.С.Васильева, О.А.Субботко, В.В.Рыльцев // Проблемы модификации природных и синтетических волокнообразующих полимеров: Всесоюз. науч. конф., 29-30 окт., 1991 г.: тезисы докл. – М., 1991. – С.27.
6. Биологически активные пленочные и волокнистые материалы для лечения гнойных ран и ожогов / Т.Н.Юданова, С.П.Трусова, Н.Р.Кильдеева [и др.] // Проблемы модификации природных и синтетических волокнообразующих полимеров: Всесоюз. науч. конф., 29-30 окт., 1991 г.: тезисы докл. – М., 1991. – С.83.
7. Строение димерного комплекса меди (II) с 2-гидроксиэтил-(N-пропил)-амином / М.Д.,Мазус, В.Н.Поляков, В.А.Симонов, А.Л.Коваленко / Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, вып. 9. – С.2718-2722.

Надійшла до редколегії 29.03.2017.