

На правах рукописи



Исмаилов Ленар Юнусович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ
НЕПЛОДОВЫХ ЧАСТЕЙ ОБЛЕПИХИ ПОСРЕДСТВОМ
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Научный
руководитель:

кандидат технических наук, доцент
Сафина Альбина Валерьевна

Официальные
оппоненты:

Кравченко Сергей Николаевич, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия», профессор кафедры агроинженерии;

Ульяновский Николай Валерьевич, доктор химических наук, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник лаборатории химии природных соединений и биоаналитики.

Ведущая
организация:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет» (г. Краснодар).

Защита диссертации состоится «22» декабря 2023 года в 11 часов 45 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, Ученый совет.

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=472536>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дилера Фарилевна
Зиятдинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В условиях напряженной эпидемиологической обстановки во всем мире возрастает интерес к биологически активным веществам, полученным из растительного сырья и обладающим высокими терапевтическими свойствами. К растению, имеющему большое количество ценных компонентов можно отнести облепиху крушиновидную, которая содержит в себе более ста видов соединений. В основном данную культуру ценят за ягоды, однако известно, что и неплодовые части облепихи, такие как кора, листья, побеги и древесная часть богаты широким спектром биологически активных веществ (БАВ).

При сборе ягод облепихи и проведении плановых агротехнических мероприятий, связанных с омоложением облепиховых массивов, образуется значительное количество неплодового сырья, которое вывозится в отвалы или сжигается, что снижает ресурсосберегающий потенциал комплексного использования растительных материалов. В связи с этим поиск способов повышения выхода биологически активных веществ из растительного сырья является актуальной задачей в рамках импортозамещения косметических и фармацевтических фитопрепаратов, а также расширения отечественной продукции. Данная работа направлена на разработку научно-обоснованных технологических решений, способствующих повышению эффективности экстракции растительного сырья, а именно неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания исходного сырья.

Степень разработанности темы. Вопросы экстрагирования различных частей биомассы растений, а также терапевтической ценности облепихи и ее неплодовой части достаточно широко освещены в трудах зарубежных и отечественных исследователей: Кукиной Т.П., Мазнева Н.И., Запрометова М.Н., Cristiana Radulescu, Radu Lucian Olteanu и др.

Достаточно много исследований посвящено вопросам интенсификации процессов экстракции растительного материала и влияющих на них факторов. К таким исследованиям относятся работы Рудобашты С.П., Кошкарновой А.Г. Казуба В.Т., Кравченко С.Н., Ульяновского Н.В. Sparr-Eskilsson С. и др.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является повышение эффективности процесса классической экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания исходного сырья для увеличения выхода биологически активных веществ.

Для достижения указанной цели в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- 1) разработка способа повышения выхода биологически активных веществ в технологии классической экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания сырья;
- 2) исследование физических показателей неплодовых частей облепихи, имеющих значение в процессе экстракции;
- 3) разработка математической модели, проведение экспериментальных

исследований и математического моделирования классического процесса экстракции с предварительно замороженным сырьем;

4) химический анализ сухих экстрактов, получаемых при реализации предлагаемого способа;

5) разработка технологии классической экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья и обоснование ее энергоэффективности.

Научная новизна результатов работы. Работа содержит научно-обоснованные технические и технологические решения предлагаемого способа повышения эффективности классического способа экстракции:

1. Разработан способ экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием исходного сырья, основанный на механическом разрыве внутренней структуры материала кристаллами льда с целью увеличения выхода экстрактивных веществ (ЭВ). Установлено, что предварительное замораживание сырья со средней скоростью замораживания 0,1 – 0,3 см/ч позволяет повысить выход биологически активных веществ в процессе водной экстракции в зависимости от вида неплодовой части до 69 % и при экстрагировании 40%-ым водным раствором этанола – до 41 % по сравнению с классическим методом экстрагирования.

2. Впервые определены физические (значения истинной и средней плотности, коэффициента пористости) и массопроводные (коэффициенты диффузии веществ через стенки пор и стесненной диффузии) характеристики отдельных неплодовых частей облепихи, имеющие значение для оценки массообменных процессов при экстракции.

3. Разработана математическая модель процесса экстракции растительного сырья с предварительным замораживанием, учитывающая молекулярную диффузию экстрактивных веществ через пористую клеточную оболочку и последующую стесненную диффузию по капиллярам к поверхности и далее в экстрагент.

4. Определены рациональные режимные параметры процесса экстракции неплодовых частей облепихи, позволяющие увеличить выход биологически активных веществ:

- экстрагент дистиллированная вода: гидромодуль 1:10; температура экстракции 60 – 80 °С; продолжительность экстракции для коры и побегов – 20 мин; для листьев, древесины и целых ветвей – 30 мин. Установлено, что при температуре 60 °С из 1 кг абсолютно сухих ветвей облепихи извлекается до 86,3 г моносахарида 3-О-метил-D-глюкоза. При 80 °С извлекается 63,7 г/кг 3-О-метил-D-глюкозы и 21,5 г/кг многоатомного спирта инозитол;

- экстрагент 40%-ый водный раствор этанола: гидромодуль 1:10; температура экстракции 40 – 80 °С; продолжительность экстракции для листьев – 20 мин; для коры, побегов, древесины и целых ветвей – 30 мин. Установлено, что при водно-спиртовой экстракции ветвей облепихи максимально возможное количество 3-О-метил-D-глюкозы (105,8 г/кг)

извлекается при 40 °С с минимальным выходом инозитола (20,1 г/кг). Экстракция при температуре 60 °С позволяет извлекать средние значения ценных компонентов: 68,3 г/кг 3-О-метил-D-глюкозы и 56,7 г/кг инозитола. При температуре экстракции 80 °С извлекается максимальное количество инозитола – 80,6 г/кг и минимальное количество 3-О-метил-D-глюкозы – 51,7 г/кг относительно абсолютно сухого сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость представленной работы заключается в разработке математической модели процесса экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, позволяющей оценить влияние режимных параметров процесса на выход биологически активных веществ и определить рациональную продолжительность каждой стадии, что может быть использовано при технологических расчетах и аппаратурном оформлении предлагаемого способа экстракции.

Практическая значимость работы заключается в разработке экстракционной установки с использованием принципа теплового насоса и технологической схемы процесса экстракции предварительно замороженных неплодовых частей облепихи, позволяющей извлекать целевые вещества с определенным выходом посредством вариации температурного режима и вида экстрагента. Предлагаемый способ экстрагирования с использованием предварительного замораживания сырья обеспечивает получение водных, водно-спиртовых и сухих экстрактов с повышенными показателями выхода экстрактивных веществ, в частности, 3-О-метил-D-глюкозы и инозитола.

Реализация работы. Предложенная технология экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья была внедрена на предприятии ЗАО «Ласкрафт» (г. Казань) для получения фармакологических компонентов и лекарственных препаратов. Теоретические аспекты использованы в учебном процессе бакалавров по направлению подготовки 35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств при формировании лекционного материала, а экспериментальное оборудование и практические результаты исследований использованы при проведении лабораторных работ по дисциплине «Современные технологии деревоперерабатывающих и мебельных производств» в ФГБОУ ВО «КНИТУ». Разработанные методики проведения экспериментальных исследований и полученные результаты использованы при научно-исследовательской подготовке магистров по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов в ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования. Методологической и теоретической базой исследования являются известные положения теории экстрагирования растительного сырья и замораживания влажных материалов, математическое описание процессов экстракции и методы решения задач с подвижной границей раздела фаз. В работе были использованы методы математического и физического моделирования

рассмотренных процессов. Достоверность проведенных исследований обеспечивается с помощью современных средств измерений, а также методик статистической обработки данных и стандартизированных методов проведения испытаний.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология классической экстракции неплодовых частей облепихи, предусматривающая предварительное замораживание сырья и последующее извлечение целевых компонентов. Объектами исследования являются неплодовые части облепихи, а именно: листья, побеги, кора и древесная часть.

Основные положения, выносимые на защиту. В процессе выполнения работы соискателем получены следующие научные результаты:

1. Способ повышения эффективности классической экстракции неплодовых частей облепихи (коры, листьев, побегов и древесной части) посредством предварительного замораживания сырья.

2. Математическая модель процесса классической экстракции с предварительно замороженными неплодовыми частями облепихи, позволяющая определить рациональные режимные параметры отдельных стадий и общую продолжительность процесса извлечения.

3. Результаты исследований классической водной и водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи с указанием основных факторов, влияющих на эффективность извлечения целевых компонентов.

4. Результаты исследований физических показателей отдельных неплодовых частей облепихи как объектов экстракции.

5. Результаты химического анализа сухих экстрактов неплодовых частей облепихи, полученных с помощью классической водной и водно-спиртовой экстракции предварительно замороженного сырья.

Достоверность полученных результатов обеспечена методологическим анализом теоретических положений в области тепломассообменных процессов, описывающих явления фазового перехода при замораживании влажных материалов, растворимости, гетерогенного равновесия и диффузии при экстракции БАВ. Результаты математического моделирования статистически обработаны и подтверждены опытно-экспериментальными исследованиями с использованием поверенного оборудования. Расхождения теоретических и экспериментальных данных находятся в пределах 5 %.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и постановке задач, проведении экспериментов, обработке данных и формулировке научных выводов. Его навыки в организационно-техническом планировании позволили достичь достоверных результатов исследования, которые были обобщены и представлены в виде научных статей и докладов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Полученные результаты диссертационной работы соответствуют п. 2 «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической

переработки» (пункт 4 научной новизны); п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункты 1, 2, 3 научной новизны) паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: «Актуальные проблемы лесного комплекса» (Брянск, 2021 г.), «Earth and Environmental Science» (Ташкент, 2021 г.), «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса» (Кострома, 2021 г.), «Earth Environ» (Бристоль, 2022 г.), «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2022 г.), МНТК «ИМТОМ–2022» (Казань, 2022 г.), Е3S (Ташкент, 2023 г.); на всероссийских конференциях: «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021)» (Москва, 2021 г.), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023 г.); на научных сессиях в рамках секций по технологическим процессам ФГБОУ ВО «КНИТУ» (Казань, 2020-2023 гг.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в Перечень ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в реферативную базу Scopus и 6 трудов в прочих изданиях. Получен 1 патент в области измерения объемов тел и 1 решение о выдаче патента в области предлагаемого способа экстракции.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Основное содержание изложено на 130 страницах машинописного текста, включающих 54 рисунка и 14 таблиц. Библиографический список включает 241 наименование цитируемых работ, в том числе 84 – на иностранном языке.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика работы.

В первой главе проанализирована терапевтическая ценность биологически активных веществ облепихи, рассмотрено технологическое и аппаратное оформление процессов экстракции неплодовых частей облепихи и представлен обзор исследований в области повышения эффективности экстракционных процессов.

Во второй главе описана физическая картина процессов. Математическая модель процесса экстракции с предварительным замораживанием сырья включает математическое описание отдельных стадий замораживания,

пропитки нагретым экстрагентом и непосредственно экстракции, отличающихся спецификой кинетики тепломассопереноса.

Стадия замораживания предполагает наличие фазовых переходов, характерной особенностью которых является наличие подвижной границы раздела фаз $\xi(\tau)$ и сводится к решению одномерной двухфазовой задачи Стефана с граничным условием второго рода на подвижной границе:

$$\frac{\partial T_{M1}}{\partial \tau} = a_1 \frac{\partial^2 T_{M1}}{\partial x^2}; \quad (0 \leq x \leq \xi_3(\tau)); \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_{M2}}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_{M2}}{\partial x^2}; \quad (\xi_3(\tau) \leq x \leq S). \quad (2)$$

Начальное условие:

$$T_{M2}(x, 0) = T_n; \quad 0 \leq x \leq S. \quad (3)$$

Граничные условия:

- на поверхности ($x = 0$):

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha(T_{\text{пов}} - T_{\text{кр}}); \quad (4)$$

- в центре симметричной пластины:

$$T_M(x = S; \tau) = \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

Условие на фронте промерзания $x = \xi_3(\tau)$:

$$T_{M1} = T_{M2} = T_{\text{кр}} = \text{const}; \quad (6) \quad \lambda_1 \frac{\partial T_{M1}}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_{M2}}{\partial x} = \gamma \cdot \frac{m_{\text{воды}}}{V_2} \cdot \frac{\partial \xi_3}{\partial \tau}. \quad (7)$$

В уравнениях индекс 1 соответствует мерзлой фазе, индекс 2 – влажной (переохлажденной) зоне с изменяющейся с течением времени границей между ними – зоной замораживания.

Влагосодержание материала в период охлаждения максимально возможное и постоянное:

$$U_M(x; \tau = 0) = U_n = \text{const}. \quad (8)$$

Математическое описание процесса пропитки предполагает нахождение нестационарного поля концентрации экстрагента в случае одномерной диффузии в неограниченной пластине посредством решения уравнения согласно второму закону Фика:

$$\frac{\partial C_3}{\partial \tau} = D_3 \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2}. \quad (9)$$

Коэффициент диффузии экстрагента представляет собой коэффициент свободной диффузии согласно формуле Стокса-Эйнштейна, скорректированный на поправочный коэффициент, обуславливающий преодоление дополнительного сопротивления жидкости при прохождении через волокна древесины.

Начальные условия задаются исходными значениями концентрации экстрагента в сырье и его температурой, а граничные условия на границе

пропитываемой частицы определяются свойствами экстрагента.

Математическое описание процесса оттаивания предполагает решение обратной задачи Стефана и представлено уравнениями (1) – (9), в которых подвижная межфазовая граница является зоной оттаивания. В начальный момент времени температура материала соответствует профилю распределения температурного поля к окончанию процесса замораживания, а условие на границе фронта оттаивания учитывает затраты тепла вследствие поглощения скрытой теплоты таяния кристаллов льда.

Изменение концентрации экстрактивных веществ по сечению материала обусловлено градиентом концентрации по длине капилляра и притоком экстрактивных веществ через пористую оболочку клеток и согласно закону Фика описывается уравнением:

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = D_{\text{стесн}} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + \frac{\partial j}{\partial x}. \quad (10)$$

Значение коэффициента стесненной диффузии для пористых материалов определяется по значению коэффициента свободной диффузии в жидкости и по параметру общей пористости материала ϵ , который является функцией коэффициента извилистости и коэффициента формы пор:

$$D_{\text{стесн}} = 0,9 \cdot D_0 \cdot \epsilon^{4,3}. \quad (11)$$

Изменение плотности диффузионного потока по длине капилляра зависит от коэффициента диффузии экстрактивных веществ через пористую стенку клетки и структурных параметров материала:

$$\frac{\partial j}{\partial x} = D_{\text{пор}} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \rho_{\text{ист}} \cdot f_{\text{пор}} \cdot (1 - \epsilon). \quad (12)$$

Начальные условия определяются исходной концентрацией экстрактивных веществ в сырье:

$$C_B(x; \tau)|_{\tau=0} = C_B(x; 0) = C_{B \text{ нач}}. \quad (13)$$

Изменение концентрации на границе материала описывается уравнением:

$$\left. \frac{\partial C_B}{\partial \tau} \right|_{x=0} = \Delta j \cdot \frac{f'_q}{V_q}. \quad (14)$$

Движущей силой процесса экстракции является разность потоков экстрактивных веществ, подводимых изнутри материала и отводимых с поверхности посредством массоотдачи согласно уравнению (15). Поток целевых компонентов из центра частицы к ее поверхности описывается уравнением (16), а перенос компонентов с поверхности частицы в экстрагент – уравнением массоотдачи (17):

$$\Delta j = j_1 - j_2; \quad (15) \quad j_1 = D_{\text{стесн}} \cdot \frac{dC}{dx}; \quad (16) \quad j_2 = \beta \cdot (C_{\text{пов}} - C_{\text{вэ}}). \quad (17)$$

Начальная концентрация экстрактивных веществ в экстрагенте равна нулю, а с течением времени значение концентрации определяется по уравнению:

$$C_{\text{вэ}}(y = 0; \tau = \tau_{\text{диф}}) = \frac{j \cdot f_{\text{пор}} \cdot m_c}{V_3} \cdot \tau_{\text{диф}}. \quad (18)$$

В начальный период процесса считаем, что концентрация экстрактивных веществ в клеточном содержимом стенок капилляров равна максимально возможному равновесному значению. Если клетки материала истощены и их концентрация опускается ниже максимальной концентрации в состоянии равновесия, то для определения C_v производится расчет, основанный на отношении оставшейся массы целевого вещества в материале к объему жидкости, находящейся в капиллярах. При этом объем жидкости в капиллярах соответствует объему пор в материале.

Система уравнений (1) – (18) описывает взаимосвязанные процессы тепломассопереноса на каждой стадии рассматриваемого способа экстракции.

В третьей главе были определены физические параметры отдельных неплодовых частей облепихи, проведены экспериментальные исследования и математическое моделирование изучаемых процессов, проверена адекватность разработанных математических описаний.

На начальном этапе для решения математической модели были определены физические характеристики отдельных неплодовых частей облепихи (листьев, побегов, коры и древесины), имеющие важное значения для оценки массообменных процессов при экстракции, а именно: истинная и средняя плотность, удельная поверхность пор, пористость.

Далее определялось максимальное содержание экстрактивных веществ отдельных неплодовых частей облепихи на установке Сокслета в водном и водно-спиртовом растворе. Исследования показали, что наибольшее количество экстрактивных веществ содержится в коре облепихи, а наименьшее – в древесной части. В листьях и побегах облепихи содержится примерно одинаковое количество растворимых веществ.

Для проведения экспериментальных исследований в области экстракции неплодовых частей облепихи и установления адекватности разработанного математического описания был поставлен ряд опытов на спроектированном лабораторном стенде. В процессах экстракции, согласно обзору литературных источников, рациональный размер частиц составляет 3 – 4 мм.

В ходе экспериментальных исследований определялись рациональный вид экстрагента и гидромодуль. Было установлено, что для экстракции неплодовых частей облепихи рациональным растворителем является 40%-ый водный раствор этанола с гидромодулем 1:10.

Для решения математической модели процесса экстракции неплодовых частей облепихи были проведены исследования их массопроводных характеристик. Значения коэффициентов диффузии экстрактивных веществ через стенку поры для различных частей облепихи были получены на основе экспериментальных кинетических зависимостей процесса экстракции и анализа скорости массопереноса водорастворимых веществ для установившегося регулярного режима извлечения. Значение коэффициентов стесненной диффузии веществ для всех исследуемых частей облепихи были получены расчетным путем по уравнению (11). На рисунке 1 представлены

значения указанных коэффициентов для водно-спиртовой экстракции.

Экспериментальными исследованиями подтверждено эффективное влияние предварительного замораживания сырья на выход БАВ. Результаты экстракции листьев облепихи без стадии заморозки и с предварительным замораживанием представлены на рисунке 2.

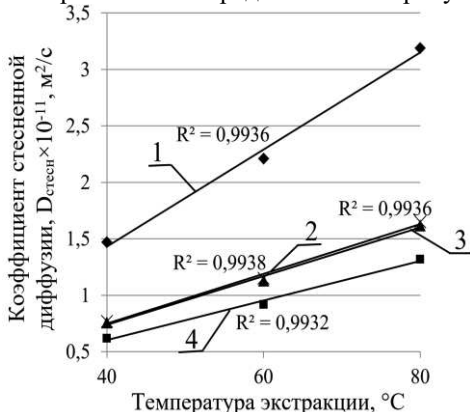


Рисунок 1 – Коэффициенты стесненной диффузии ЭВ в зависимости от температуры при водно-спиртовой экстракции: 1 – листья; 2 – побеги; 3 – кора; 4 – древесная часть



Рисунок 2 – Влияние предварительного замораживания на выход экстрактивных веществ из листьев облепихи

Установлено, что замораживание сырья перед экстракцией способствует увеличению выхода ЭВ от 14 % до 69 % в зависимости от вида неплодовой части облепихи при водной экстракции и от 9 % до 41 % при экстрагировании водно-спиртовым растворителем. При медленном замораживании влажного сырья происходит образование больших кристаллов льда в межклеточном пространстве, что вызывает существенные повреждения структурных элементов клеток, таких как оболочка и мембраны. Именно разрушение структуры клеток способствует более эффективному извлечению БАВ.

Посредством математического моделирования были определены рациональные параметры таких стадий, как замораживание, пропитка с оттаиванием и непосредственно экстракция неплодовых частей облепихи.

Математическое моделирование локального изменения температуры по сечению частицы позволило построить расчетные кривые положения границы зоны кристаллизации с течением времени (рисунок 3) и определить время замораживания древесных частиц различной толщины (рисунок 4). При моделировании учитывалось, что частица рассматривается как симметричная пластина толщиной S от центра до поверхности. На графике 3 точками указаны расчетные значения, сплошными линиями – аппроксимированные значения.

Установлено, что продолжительность замораживания всех неплодовых частей как при водной, так и при водно-спиртовой экстракции составляет для

коры и листьев облепихи 20 – 30 мин, для побегов – 40 мин, а для древесной части – 60 мин. При экстракции веток облепихи, содержащих все указанные части, длительность предварительного замораживания должна составлять не менее 60 мин. При увеличении продолжительности замораживания исходного сырья свыше 60 мин повышения выхода ЭВ не наблюдается.

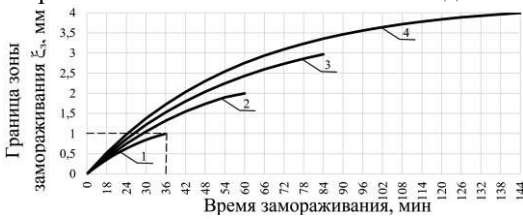


Рисунок 3 – График изменения границы зоны замораживания с течением времени для частиц различной толщины: 1 – толщина $S=1$ мм; 2 – толщина $S=2$ мм; 3 – толщина $S=3$ мм; 4 – толщина $S=4$ мм

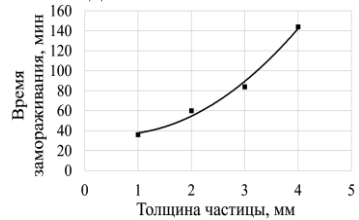


Рисунок 4 – График продолжительности замораживания в зависимости от толщины частицы растительного сырья

В ходе последующего математического моделирования получены графики изменения глубины зоны оттаивания с течением времени и продолжительности стадии пропитки и оттаивания древесной частицы облепихи в зависимости от ее толщины. Установлено, что для древесных частиц облепихи толщиной 4 мм ($S = 2$ мм) рациональное время оттаивания составляет 168 сек. Экспериментально исследовано влияние температуры экстрагента на выход экстрактивных веществ. Установлено, что при пропитке дистиллированной водой для листьев, коры и побегов облепихи наибольший выход целевых компонентов обеспечивается при начальной температуре растворителя 60 °С с последующим экстрагированием при 80 °С. В случае пропитки 40%-ым водным раствором этанола для обеспечения наибольшего выхода ЭВ из коры и побегов облепихи достаточно также 60 °С. Для оттаивания и растворения веществ древесной части облепихи и листьев требуется более нагретый экстрагент (до 80 °С).

На рисунке 5 представлены кинетические кривые процесса водно-спиртовой экстракции неплодовых частей облепихи, где точками указаны экспериментальные значения, а сплошными линиями результаты, полученные математическим моделированием.

Установлено, что рациональное время экстрагирования при заданных условиях для листьев облепихи составляет 20 минут ввиду ее высокой пористости. Для побегов, древесной части и коры облепихи рациональным временем экстрагирования является 30 мин. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных не превышает 5 %, что подтверждает адекватность математического описания процесса переноса растворенных веществ в порах неплодовых частей облепихи путем молекулярной диффузии, а также истинность найденных физических

параметров неплодовых частей облепихи.

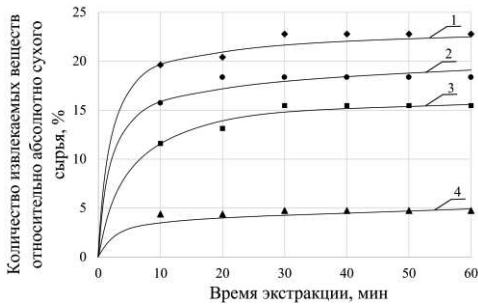


Рисунок 5 – Кинетические кривые выхода экстрактивных веществ при экстрагировании неплодовых частей облепихи 40%-ым водным раствором этанола и температуре 60 °С: 1 – кора; 2 – листья; 3 – побеги; 4 – древесная часть

40 мин при экстрагировании с температурой 40 °С и 30 мин – при температурах 60 и 80 °С.

Таким образом, общая продолжительность предлагаемого способа экстракции предварительно замороженного сырья при температуре 60 °С составляет 90 мин, где 60 мин отводится на замораживание неплодовых частей облепихи, а 30 мин на сам процесс экстракции, из которых 2 мин и 48 сек отводится на пропитку, оттаивание и равномерный прогрев замороженного сырья.

В четвертой главе представлены результаты химический анализа получаемых экстрактов и промышленной апробации предлагаемого способа экстракции.

В результате анализа состава сухих экстрактов было установлено, что все неплодовые части облепихи содержат широкий спектр химических соединений. При этом превалирует содержание таких компонентов, как моносахарид 3-О-метил-D-глюкоза во всех исследуемых частях облепихи и многоатомный спирт инозитол, извлекаемый из листьев. С 1 кг абсолютно сухих ветвей облепихи водной экстракцией при 60 °С возможно извлечь около 86,3 г 3-О-метил-D-глюкозы, а при 80 °С – 63,7 г моносахарида и 21,5 г иноzitола. При экстрагировании 40%-ым водным раствором этанола эффективность выхода многоатомного спирта возрастает при незначительном снижении выхода моносахарида.

Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования позволили разработать технологическую схему процесса экстракции неплодовых частей облепихи, позволяющую получать целевые компоненты в зависимости от потребностей заказчика путем вариации температурных режимов и выбора экстрагента. На основе существующей технологии переработки плодоносящих ветвей облепихи разработана

Дальнейшим моделированием были определены значения рациональной продолжительности процесса экстрагирования для отдельных неплодовых частей облепихи в зависимости от вида растворителя и температуры процесса. По результатам полученных данных было установлено, что в среднем эффективным временем экстрагирования для всех неплодовых частей облепихи вне зависимости от вида растворителя является

пилотная экстракционная установка на основе принципа теплового насоса. Ветви с ягодами облепихи замораживаются, а высвобождаемая тепловая энергия направляется на размораживание неплодовой части, ее прогрев и последующий подогрев растворителя до заданной температуры процесса экстракции. Экономические и энергетические расчеты доказали эффективность предлагаемого способа экстракции. Существенная передача тепла при минимальных затратах электроэнергии при использовании принципа теплового насоса и повышение выхода экстрактивных веществ при предварительном замораживании сырья обеспечивают значительное снижение энергетических затрат на получение 1 кг условного экстракта.

Полученные результаты позволили внедрить предлагаемую технологию экстракции неплодовых частей облепихи с предварительным замораживанием сырья на ЗАО «Ласкрафт» (г. Казань) для реализации производства по получению фармацевтических компонентов, являющихся сырьем в производстве радиофармацевтических препаратов для молекулярной визуализации и диагностики заболеваний.

В приложении представлены протоколы испытаний, результаты экспериментальных исследований, статистическая обработка результатов исследования, результаты химического анализа, полученные патенты и акт внедрения разработанной технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ повышения эффективности процесса экстракции неплодовых частей облепихи посредством предварительного замораживания сырья. Замораживание материала приводит к механическому разрыву внутренней структуры растительного материала кристаллами льда, что, в свою очередь, способствует увеличению выхода биологически активных веществ.

2. Для изучения кинетики процессов были исследованы и определены физические показатели отдельных неплодовых частей облепихи (истинная и средняя плотность, коэффициент пористости), отражающие количественное содержание биологически экстрактивных веществ в древесном сырье, а также массопроводные характеристики, в частности, коэффициенты диффузии веществ через стенки пор и стесненной диффузии, необходимые для оценки диффузионных явлений.

3. В соответствии с физической картиной разработана математическая модель процесса экстракции с предварительным замораживанием исходного сырья, учитывающая процессы, связанные с фазовыми переходами при замораживании и оттаивании и молекулярную диффузию экстрактивных веществ через пористую клеточную оболочку и последующую стесненную диффузию по капиллярам материала.

4. По результатам химического анализа было установлено, что при экстракции предлагаемым способом из всех неплодовых частей облепихи извлекается такой ценный моносахарид, как 3-О-метил-D-глюкоза, а из

листьев облепихи – многоатомный спирт инозитол. Определены параметры извлечения указанных компонентов в зависимости от вида экстрагента и температуры процесса.

5. Разработана технологическая схема процесса экстракции неплодовых частей облепихи, позволяющая получать целевые компоненты в зависимости от потребностей заказчика. Представлена пилотная установка по переработке плодоносящих веток облепихи на основе принципа теплового насоса. Тепловыми расчетами доказана целесообразность и экономичность эффективности предлагаемых решений, поскольку энергетические затраты на получение 1 кг условного экстракта снижаются более, чем в 4 раза.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Перспективными представляются дальнейшие исследования в области поиска направлений утилизации остающегося после экстракции растительного жмыха. Одним из таких направлений является использование растительного шрота в качестве наполнителя древесно-полимерных композитов, который требует более тщательного изучения и является предметом для дальнейших исследований.

Список сокращений и условных обозначений: Т – температура, °С; $\xi(\tau)$ – подвижная граница раздела фаз; S – толщина, мм; а – коэффициент температуропроводности, м²/с; r – удельная теплота кристаллизации, Дж/кг; m – масса, кг; D – коэффициент диффузии, м²/с; C – концентрация, кг/м³; ε – коэффициент пористости материала; ρ – плотность вещества, кг/м³; V – объем, м³; j – поток целевых компонентов, кг/(м²·с); β – коэффициент массоотдачи, м/с; τ – продолжительность, с; x, y – координаты, м; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); f – площадь, м²/кг; f' – площадь, м²; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); U – влагосодержание, кг в/кг сух.

Индексы: кр – кристаллизация; э – экстрагент; м – материал; з – замораживания; н – начальная; стесн – стесненная; ист – истинная; ч – частица; пов – поверхность; пор – через стенку пор; вз – веществ в экстракте; в – вещества; диф – диффузия.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, входящие в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Сафина А.В. Обзор исследований в области интенсификации процессов экстракции растительного сырья / Сафина А.В., Исмаилов Л.Ю. // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2021. – № 2. – С. 85-97.

2. Исмаилов Л.Ю. Технология переработки плодоносящих веток облепихи с использованием теплового насоса / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2022. – № 2. – С. 54-60.

3. Сафина А.В. Программное моделирование процесса экстракции ценных компонентов из растительного сырья / Сафина А.В., Ахметханова Е.Н., Сафин Р.Р., Исмаилов Л.Ю., Байгильдеева Е.И. // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2022. – № 3. – С. 42-50.

4. Сафина А.В. Исследование эффективного коэффициента диффузии водорастворимых веществ из неплодовой части облепихи / Сафина А.В., Исмаилов Л.Ю. // *Деревообрабатывающая промышленность.* – 2023. – №1 – С. 78-86.

Статьи в научных изданиях, сборниках научных трудов и материалах конференций, индексируемых базами данных Scopus и/или Web of Science:

5. Ismailov L.Yu. Effect of vacuum on microwave extraction of hawthorn fruit / Ismailov L.Yu., Safin R.R., Safina A.V. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering. Krasnoyarsk, Russian Federation. – 2021. – 012039.

6. Ismailov L.Yu. Analysis of the release of water-soluble substances from the barren part of the sea buckthorn / Ismailov L.Yu., Safin R.R., Safina A.V. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Dushanbe. – 2022. – 012022.

7. Safina A.V. Intensification of water extraction of non-fruit parts of sea buckthorn (Hippóphaë rhamnóides)/ Safina A.V., Ismailov L.Yu., Safin R.R., // E3S Web Conf. Volume 371, 01092. – 2023.

Патент:

8. Пат. 2779771 Российская Федерация, МПК G01F 17/00 СПК G01F 17/00. Устройство для измерения объемов тел / Р.Х. Гайнуллин, Р.Р. Сафин, Р.Х. Гайнуллин, Л.Ю. Исмаилов, Е.М. Цветкова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет» – № 2022110569; заявл. 19.04.2022.; опубл. 13.09.2022., Бюл. №26 – 4 с.

Труды в прочих изданиях:

9. Исмаилов Л.Ю. СВЧ-экстракция плодов боярышника под воздействием вакуума / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2021. – № 59. – С. 135-138.

10. Исмаилов Л.Ю. Сверхвысококачественная экстракция растительного сырья в вакууме / Исмаилов Л.Ю. // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности. Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. – Москва, 2021. – С. 203-207.

11. Исмаилов Л.Ю. Влияние вакуума на выход продуктов СВЧ-экстракции растительного сырья / Исмаилов Л.Ю., Сафин Р.Р., Сафина А.В. // Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса. Материалы IV Международной научно-практической конференции. – Кострома, 2021. – С. 134-137.

12. Исмаилов Л.Ю. Технология переработки плодоносящих веток облепихи с использованием теплового насоса / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды XVII Международного Евразийского симпозиума. – Екатеринбург, 2022. – С. 48-59.

13. Исмаилов Л.Ю. Промышленная установка с тепловым насосом для экстракции растительного сырья / Исмаилов Л.Ю. // МНТК «ИМТОМ-2022». Секция №3. – Казань. – С. 60–64.

14. Исмаилов Л.Ю. Влияние гидромодуля на выход биологически активных компонентов из неплодовых частей облепихи / Исмаилов Л.Ю., Сафина А.В. // Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Казань, 2023. – С.232-236.