

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Фахрутдинова Лейсан Рамилевна

**ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА
ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ КОРЫ БЕРЁЗЫ**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Сафин Рушан Гареевич

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЁЗЫ.....	10
1.1 Современное состояние теории извлечения биологически активных компонентов из растительного сырья.....	10
1.2 Бетулин в составе коры берёзы и его применение.....	17
1.3 Сепарация бересты от коры берёзы.....	21
1.4 Технологическое и аппаратное оформление процессов экстракции биологически активных веществ из отходов древесины берёзы.....	27
ГЛАВА II МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ.....	42
2.1 Физическая картина процесса извлечения биологически активных веществ из отходов древесины берёзы.....	42
2.2 Формализация процесса.....	44
2.3 Математическое описание процесса извлечения бетулина из бересты берёзы.....	45
2.3.1 Математическое описание процесса прогрева и пропитки частиц бересты экстрагентом.....	46
2.3.2 Математическое описание процесса экстракции бетулина	48
ГЛАВА III ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
3.1 Экспериментальный комплекс.....	52
3.1.1 Установка для пропитки бересты берёзы толуолом.....	53
3.1.2 Установка для определения коэффициента массопроводности.....	54
3.1.3 Установка для извлечения бетулина из коры берёзы.....	55
3.2 Методика исследований по сепарации коры березы на бересту и	

луб.....	56
3.3 Анализ результатов математического и физического моделирования.....	58
3.3.1 Анализ результатов исследований по сепарации луба от бересты берёзы.....	59
3.3.2 Анализ результатов определения коэффициента массопроводности.....	67
3.3.3 Анализ результатов исследований процессов прогрева и пропитки бересты.....	68
3.3.4 Анализ результатов экстракции бетулина из частиц бересты.....	72
ГЛАВА IV. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЁЗЫ.....	77
4.1. Промышленная реализация способа получения бетулина.....	77
4.2 Инженерная методика расчёта экстрактора в установке извлечения бетулина из бересты берёзы.....	80
4.3. Инженерная методика расчёта узла регенерации в установке извлечения бетулина.....	89
4.4 Оценка экономической эффективности внедрения технологии на АО «Ласкрафт» (г. Казань).....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	120
Приложение А. Статистическая обработка результатов.....	121
Приложение Б. Акт внедрения.....	126
Приложение В. Дипломы и сертификаты.....	127
Приложение Г. Патенты.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время на деревообрабатывающих предприятиях Российской Федерации, в частности, на фанерно-мебельных производствах и домостроительных комбинатах ежедневно образуется до 4,3 т неостребованной коры березы [17, 24, 39]. При этом в берёзовой коре содержится биологически активное вещество – бетулин. Бетулин является пентациклическим тритерпеновым спиртом ряда лупана с химической формулой $C_{30}H_{50}O_2$ и химическим названием – бетуленол [4, 83, 88]. Он синтезируется клетками растения и в его внешней оболочке выполняет функции защиты от неблагоприятных факторов внешней среды. Бетулин является ценным сырьем для медицинской, фармацевтической, косметической, а также ветеринарной и пищевой промышленности [16].

Бетулин проявляет антиоксидантное, антисептическое, противовоспалительное, противовирусное, гастропротекторное, онкопротекторное, регенерирующее, иммуномоделирующее и ряд других свойств. В сельском хозяйстве он используется для введения прикорма в рацион животных, заменяя антибиотик. В косметологии бетулин применяют как компонент, оказывающий противовоспалительное, увлажняющее и омолаживающее действие. В пищевой промышленности его используют как замену антиоксидантов и консервантов, при производстве БАДов. В фармацевтике бетулин входит в состав ряда препаратов, применяемых при различных заболеваниях [7, 68, 74,75].

Благодаря эффективности бетулина и широкому спектру его свойств в последние 2 – 3 года наблюдается значительный рост спроса на него. Стоимость бетулина на мировом рынке варьируется в пределах 30 – 60 тыс. руб. за кг в зависимости от чистоты продукта. Основная доля поставки бетулина осуществляется из-за рубежа.

На данный момент потребность в бетулине на отечественном рынке составляет примерно 3 тыс. кг в месяц. При этом на территории Российской Федерации производится только 1 тыс. кг, а 2 тыс. кг импортируется, в том числе

из Китая, США и Канады. При этом практически 80 % мирового парка берез расположено на территории Российской Федерации.

На основании вышеизложенного становится очевидной необходимость усовершенствования технологии отечественного производства бетулина. Это позволит эффективно использовать ресурсы, образующиеся на деревообрабатывающих предприятиях, и минимизировать зависимость от импорта.

Работа выполнялась в рамках конкурса научно-исследовательских проектов «ТехноСтарт» на тему «Способ получения бетулина из коры берёзы» по договору № 1-25 от 29.01.2025 г. и гранта «Умник» на тему «Разработка процесса высокоэффективной экстракции бетулина из отходов древесины (бересты берёзы)» по договору 19320ГУ/2024 от 17.05.2024 г.

Степень разработанности темы. В процессе диссертационного исследования проанализированы работы, посвященные вопросу извлечения биологически активных веществ из древесного сырья. Теоретическими основами процесса извлечения ценных компонентов из твердых материалов занимались российские ученые Рошин В. И., Кузнецов А.Н., Кутакова Н.А., Кочетов А.С., Третьяков С.И., Кузнецов Б.Н., Бадюгина А.И., Белякова А.Ю., Трошкова И.Ю., Щипко М.Л., Полежаева Н.И., Фалева А.В. [2, 25, 26, 27, 28, 31, 33, 34, 43, 50].

Изучением биологически активных веществ древесины берёзы и методами их извлечения занимались ученые Кислицин А.Н., Юнусов М.С., Хлебникова Т.Б, Стернин Ю.И., Левданский В.А., Коптелова Е.Н., Скворцова Г.П., Веприкова В.А. [23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 36, 37, 42, 44, 47, 49, 70].

Цель работы заключается в разработке технологии и аппаратурного оформления процесса извлечения бетулина из коры берёзы и обосновании целесообразности использования полученных результатов малыми предприятиями.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Проведение аналитического обзора методов современного извлечения бетулина из коры березы.
2. Исследование физико-химических свойств луба и бересты берёзы, влияющих на

их сепарируемость.

3. Выявление рациональных режимов процесса сепарации бересты от луба и экстракции бетулина из бересты берёзы.
4. Разработка математической модели процесса извлечения бетулина из бересты берёзы, отражающей зависимость интенсивности извлечения от температуры и концентрации экстрагента.
5. Выявление рациональных режимов экстрагирования путём математического моделирования.
6. Разработка технологического и аппаратного оформления процесса извлечения бетулина в промышленных масштабах.

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология извлечения бетулина из отходов древесины берёзы. Объектами исследования являются кора берёзы и получаемый из нее биологически активный компонент – бетулин.

Научная новизна:

1. Разработан способ сепарации бересты от луба с параметрами:
 - начальная влажность коры 42 – 52 %;
 - продолжительность измельчения коры в молотковой дробилке 45 – 90 с;
 - выделение фракции измельченной коры размерами 1 – 2 мм;
 - гравитационное осаждение выделенной фракции в воде в течение 3 – 10 мин;
2. Определена температурная зависимость коэффициента массопроводности бересты.
3. Разработана математическая модель процесса извлечения бетулина из бересты берёзы раствором толуола.
4. Выявлены рациональные режимные параметры процесса извлечения бетулина из бересты:
 - размеры частиц бересты 1 – 2 мм;
 - продолжительность пропитки и прогрева 10 – 15 мин;
 - температура экстракции 110 °С;
 - модуль экстракции 1:2,5.

5. Разработана технология комплексной переработки коры берёзы. Научная новизна принятых решений подтверждена патентами РФ № 2801732 и № 2829457.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных основ процесса извлечения бетулина из растительного сырья органическими растворителями. Проведенные исследования показывают целесообразность извлечения бетулина из бересты берёзы водонерастворимым органическим растворителем – толуолом.

Разработанная технология, позволяющая извлечь бетулин, характеризуется интенсивностью процесса, высоким выходом конечного продукта и возможностью получения бетулина с высокой степенью чистоты.

Практическая значимость работы заключается в формулировании методических рекомендаций и предложений для организации процесса извлечения бетулина из коры берёзы, включая этапы подбора оптимальных режимных параметров процесса, позволяющих улучшить качество конечного продукта и повысить его конкурентоспособность на российском и зарубежном рынках.

Полученные результаты исследований приняты к внедрению в АО «Ласкрафт» (г. Казань), а также применяются в учебном процессе по дисциплине «Современные технологии химической переработки древесины» в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили сведения о свойствах сырья, модуле процесса экстракции, виде экстрагента, которые выступают в качестве основных факторов, влияющих на режимные параметры исследуемой технологии. Теоретическую базу исследований составили труды учёных, занимающихся вопросами извлечения биологически активных веществ из древесного сырья, а также нормативные документы, определяющие качественные характеристики получаемого продукта.

Достоверность результатов исследований обусловлена тем, что:

- в ходе экспериментальных работ результаты были получены с использованием сертифицированного оборудования и проведением калибровки

приборов;

- использованы современные методики отбора и подготовки образцов;
- применены адекватные статистические методы для анализа данных, что позволило определить значимость результатов и исключить случайные ошибки;
- научные результаты, полученные автором, согласуются с опубликованными ранее экспериментальными данными других исследователей и не противоречат существующим представлениям.

Личное участие автора заключалось в проведении экспериментов, анализе полученных данных и интерпретации результатов, разработке экспериментальных стендов и установок для проведения необходимых испытаний и измерений, в подготовке основных публикаций по выполненной работе, включая статьи, доклады и презентации на конференциях и семинарах. Автору принадлежат основные идеи работ, опубликованных в соавторстве.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Основные результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: п. 2. «Химия, физико-химия и биохимия 12 основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» (пункты 1, 2, 3 научной новизны); п. 4. «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесопильном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» (пункт 4 научной новизны).

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный способ сепарации бересты от луба.
2. Математическая модель процесса извлечения бетулина из бересты берёзы раствором толуола.
3. Результаты моделирования процесса извлечения бетулина из коры берёзы.

4. Рекомендации по промышленному внедрению разработанного аппаратурного оформления.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на международных конференциях: «Механика и машиностроение» (Санкт-Петербург, 2022 г.), «Перспективы развития лесного комплекса» (Брянск, 2023 г.), «Наука и технологии в лесопромышленном комплексе» (Брянск, 2023 г.), «Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология» (Казань, 2024), «Биологизация и биоэкономика АПК: вызовы и перспективы» (Москва, 2025); на всероссийских конференциях: «Вакуумная техника и технология» (Казань, 2023 г.), «Актуальные проблемы лесного хозяйства и деревопереработки» (Казань, 2023 г.).

Результаты исследований отмечены дипломом победителя конкурса стипендий Академии наук Республики Татарстан (2023 г.), грантом фонда содействия инновациям «УМНИК» (2023 г.), дипломом победителя научно-исследовательских проектов аспирантов КНИТУ «ТехноСтарт» (2025 г.), грантом фонда содействия инновациям «Студенческий стартап» (2025 г.).

Публикации. По теме диссертационного исследования автором опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК и 1 статья в издании, входящем в реферативную базу Scopus, 2 патента на изобретение, 9 публикаций – в прочих изданиях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертационная работа изложена на 131 странице, включает 55 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 123 наименования цитируемых работ, из них 74 источника российских авторов и 49 наименований работ зарубежных исследователей.

ГЛАВА I СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЁЗЫ

1.1 Современное состояние теории извлечения биологически активных компонентов из растительного сырья

Березовая кора (особенно ее наружный слой – береста) богата тритерпеноидом – бетулином, который придает березе характерный белый цвет. Содержание бетулина в сухой бересте может достигать 20 – 30 %, а в некоторых случаях – 40 % [13]. Таким образом, бересту (побочный продукт фанерного и лесоперерабатывающего производства) целесообразно перерабатывать в бетулин вместо сжигания на теплоэлектростанциях [51]. Бетулин и его производные обладают ценными фармакологическими свойствами (противовоспалительными, противоопухолевыми, гиполипидемическими и др.), что определяет спрос на фармацевтический бетулин высокой чистоты [28].

Существует множество методов выделения бетулина из бересты. Основные из них – традиционная экстракция органическими растворителями, сверхкритическая экстракция, водные (гидротермальные) методы [12].

Ниже приведен обзор этих методов с указанием их эффективности, чистоты продукта, экологических и экономических аспектов, а также пригодности для получения фармсубстанции.

Классическая экстракция растворителями – наиболее отработанный и широко применяемый метод. В качестве растворителя могут использоваться спирты (этанол, изопропанол, бутанол и др.), ацетон, толуол, гексан и пр. Бересту, как правило, высушивают, измельчают и кипятят в растворителе (периодическая экстракция), либо проводят непрерывную экстракцию в аппаратах с обратным холодильником или перколяторах. Бетулин слабо растворим в холодных растворителях, поэтому после экстракции его выделяют охлаждением экстракта или разбавлением водой, вызывая кристаллизацию [13]. Полученный сырой бетулин (осадок) содержит основную массу целевого

продукта с некоторыми примесями (другие тритерпеноиды – лупеол, бетулиновая кислота и пр.). Выход бетулина при органической экстракции составляет примерно 18 – 25 % от абсолютно сухой бересты, причём содержание бетулина в сыром осадке достигает 88 – 92 %.

Для достижения фармацевтической чистоты требуется перекристаллизация: после повторной перекристаллизации содержание бетулина повышается до 98 % и выше.

Например, известен способ [49], где береста экстрагируется кипящим бутанолом с последующей щелочной очисткой и осаждением; выход бетулина при этом 18 – 25 %, чистота осадка 90 %, а после перекристаллизации – свыше 98 %.

Другой метод предусматривает непрерывную экстракцию петролейным эфиром и толуолом с выходом ~ 20 % экстракта (чистота ~ 85 %), после перекристаллизации выход чистого бетулина ~ 15 % от массы бересты при чистоте > 95 % [31].

В целом органический метод обеспечивает высокий выход и относительную простоту аппаратуры (экстракционные кубы, фильтры, испарители и т.д.), однако требует обращения с большими объемами огнеопасных растворителей и значительных тепловых затрат на их нагрев и рекуперацию. С экологической точки зрения, ключевая задача – замкнуть цикл растворителя, минимизировать выброс летучих органических соединений и безопасно утилизировать растворимые примеси [9]. Для фармацевтического применения данный метод пригоден, если использовать разрешенные фармакопеей растворители (например, этанол) и обеспечить их полный отгон из продукта.

Достоинство – высокий выход бетулина из бересты и возможность достижения высокой чистоты; недостатки – пожароопасность и энергозатратность процесса (кипячение и дистилляция сотен литров растворителя на каждые десятки килограммов продукта).

Сверхкритическая экстракция при давлениях более 7,4 МПа и умеренных температурах (~ 40 – 60 °С) [20] может выступать как “зелёный” растворитель для извлечения неполярных природных соединений. Преимуществами этого метода экстракции являются безопасность и экологичность: углекислый газ нетоксичен, не оставляет остаточных растворителей в продукте и после процесса легко отделяется (достаточно сбросить давление). Экстракцию проводят в герметичных высоконапряжённых экстракторах, куда загружается измельченная кора; экстрагент циркулирует под давлением через сырьё, экстрагируя бетулин и сопутствующие вещества.

На практике для повышения эффективности добавляют небольшое количество модификатора – соразтворителя (5 – 10 % этанола, метанола или ацетона). Даже с учетом модификаторов выход бетулина при сверхкритической флюидной экстракции (SC-CO₂) ниже, чем при органической: по литературным данным он составляет около 1 – 6 % от массы бересты. Например, при давлении 35 МПа и температуре 60 °С с добавлением спирта выход бетулина не превышает ~ 5,8 %. Это существенно ниже потенциального содержания бетулина (что говорит о неполноте извлечения), хотя возможно проведение многократной переработки сырья.

Достоинства метода – отсутствие токсичных растворителей (важно для фармакачества), мягкий температурный режим (снижен риск разложения термолабильных веществ) и высокое качество экстракта без необходимости интенсивной очистки от растворителя. Экстракт, полученный экстракцией SC-CO₂, содержит ~ 70 – 90 % бетулина (схожий состав с экстрактами органических растворителей) и может потребовать рекристаллизации для фармакачества.

Недостатки – сложность и стоимость оборудования (высокое давление требует специальных экстракторов, насосов, сепараторов) и более низкая производительность. Энергозатраты идут в основном на работу компрессоров и поддержание давления. Несмотря на это, SC-CO₂ технология считается перспективной и экологичной; она уже применяется для получения растительных экстрактов в фармацевтике и косметике. Для промышленного

выпуска бетулина 99 % чистоты на относительно небольших мощностях этот метод пригоден, но экономически не оправдан.

Чистая водная экстракция бетулина затруднена, поскольку бетулин нерастворим в холодной воде и слабо растворим в нагретой. Тем не менее, исследуются гидротермальные технологии – экстракция при высокотемпературной воде под давлением (так называемая субкритическая вода). В таких условиях полярность воды снижается, что позволяет извлекать некоторые органические вещества. Однако основным продуктом субкритической водной обработки бересты является не бетулин, а бетулиновая кислота – окисленный дериват, содержащий карбоксильную группу. Так, при оптимальных условиях субкритической водной экстракции из бересты получено около 2,8 мг/г бетулиновой кислоты (в пересчёте ~ 0,28 % от массы коры), тогда как исходного бетулина вода почти не извлекает. Очевидно, такой выход крайне мал по сравнению с органическими растворителями [54].

Другой подход – водно-щелочной гидролиз: обработка измельченной коры горячим водным раствором щелочи (NaOH). Щелочь разрушает полимерную матрицу суберина в коре, высвобождая бетулин. Максимальный выход бетулина достигается при щелочном гидролизе; однако условия этого процесса являются достаточно жесткими и экологически неблагоприятными. Например, при обработке бересты 20%-ным NaOH с последующей экстракцией бутанолом выход бетулина превышает 10 %, а при сочетании с микроволновым нагревом – до 15 – 18 %. В новейших разработках щелочной гидролиз сочетают с добавлением водно-спиртового растворителя, что приводит к расщеплению суберина и одновременному выделению бетулина в органическую фазу [47].

Так, Кузнецова С.А. в соавторстве [34] предложили экстрагировать бересту бутанолом с добавлением водного NaOH, образуя двухфазную систему: кислые примеси переходят в водный слой, а бетулин концентрируется в органическом. Выход бетулина описан на уровне 18 – 25 %, а после рекристаллизации – более 98 % чистоты, однако метод требует нейтрализации щелочных сточных вод.

В целом водно-щелочные методы дают высокий выход и чистый продукт (за счёт удаления кислотных сопутствующих веществ), но связаны с коррозионно-активными реагентами и образуют химические отходы, требующие очистки.

Использование чистой водной экстракции без применения реагентов является неэффективным для извлечения бетулина. В наиболее благоприятных случаях ее применяют лишь на предварительных этапах обработки, например, для вымывания из коры водорастворимых примесей (дубильных веществ, сахаров), что опосредованно облегчит последующую экстракцию бетулина [34,61]. Также существует технология экстракции острым паром: пропаривание коры перегретым паром (неизобарический парокрекинг), приводящее к разрушению структуры коры. Сам по себе в пару бетулин не растворяется, однако такая обработка сырья способствует его последующему более эффективному извлечению растворителями. Кроме того, паровая обработка может стимулировать сублимационное осаждение бетулина на холодных поверхностях. Тем не менее, в промышленности такие многостадийные комбинации, включая паровую активацию и последующую экстракцию, применяются редко в связи с их технологической сложностью [62].

К альтернативным способам получения бетулина относятся сублимация и термические методы, а также физические методы интенсификации экстракции.

Исторически бетулин был впервые выделен с использованием процесса сублимации, который включает в себя выпаривание с последующим осаждением вещества в кристаллической форме из бересты. Тем не менее, данный метод, а также современные исследования, связанные с вакуумной сублимацией бетулина, обладают высокой энергоёмкостью и не подходят для промышленного производства. Это обусловлено необходимостью применения высокотемпературных вакуумных печей, работающих при температурах около 300 °С, что делает данный процесс экономически нецелесообразным для обработки больших объёмов вещества.

Вакуум-пиролиз при температурах выше 350 °С вызывает частичное

разложение бетулина и образование смесей различных продуктов, что делает его непригодным для целевого получения бетулина. Однако данный метод может использоваться как этап комплексной переработки сырья для получения субериновых кислот и дегтя [19].

Микроволновая экстракция представляет собой воздействие СВЧ-поля, ее воздействие разогревает влагу внутри ткани коры, создавая эффекты взрыва изнутри, что разрушает структуру бересты и облегчает выход экстрактивных веществ. При таком способе микроволны позволяют ускорить извлечение бетулина в 5 раз по сравнению с классическим кипячением [11].

Микроволновую обработку можно осуществлять как напрямую настраивая режим так, чтобы бетулин переходил в конденсат, либо в комбинации с растворителем, используя микроволновый нагрев экстракционной смеси для повышения эффективности извлечения.

Существенным минусом микроволновой экстракции по сравнению с классической экстракцией толуолом является сложность контроля температуры и давления в процессе. В то время как традиционные методы экстракции, такие как мацерация или перколяция, позволяют более точно регулировать условия, микроволновая экстракция может привести к перегреву растворителя и неконтролируемому пенообразованию, что может привести к потерям целевого продукта и снижению выходов.

Кроме того, использование микроволнового нагрева требует специализированного оборудования и дополнительных мер безопасности, таких как экранирование, что увеличивает стоимость и сложность установки. В отличие от этого классические методы экстракции хотя и могут быть более длительными, часто требуют меньших затрат на оборудование и легче в реализации, особенно в лабораторных условиях. Также стоит учитывать, что некоторые компоненты экстракта могут быть чувствительными к высокотемпературным условиям, что может привести к их разрушению при использовании микроволнового метода.

Ультразвуковая экстракция – это метод, основанный на использовании

ультразвука (например, в диапазоне 20 – 40 кГц), который создает кавитационные пузырьки в жидкости. Эти пузырьки, схлопываясь, локально разрушают частицы сырья и значительно усиливают массообмен. В частности, для извлечения бетулина ультразвук оказывается особенно эффективным в сочетании со спиртами [18].

Одним из основных недостатков ультразвуковой экстракции бетулина является возможность термического разложения целевого соединения. При использовании ультразвука важно контролировать параметры, такие как температура и время обработки, так как чрезмерное воздействие может привести к нагреву и образованию свободных радикалов. Это может негативно сказаться на стабильности бетулина, снижая его биологическую активность и качество экстракта. Поэтому необходимо тщательно подбирать условия экстракции, чтобы минимизировать риск деградации вещества и сохранить его полезные свойства.

Также ведутся исследования по применению альтернативных растворителей, таких как натуральные терпеновые (лимонен, α -пинен) или глубоководные растворители, с целью замены традиционных летучих органических растворителей на более экологически безопасные аналоги [109, 120]. Такие подходы находятся на стадии опытов и пока не получили широкого применения.

С экономической точки зрения классическая экстракция характеризуется большей простотой осуществления и низкими капитальными затратами, в то время как использование CO_2 в сверхкритическом состоянии (SC-CO_2) требует дорогостоящее оборудование. Физические методы (СВЧ, УЗ) сами по себе не являются отдельными способами получения, а служат дополнениями, которые могут существенно повысить эффективность основного метода.

Обобщая приведенный анализ, можно сделать вывод, что толуол представляет собой эффективный и экономически целесообразный растворитель для экстракции бетулина из растительных материалов, таких как березовая кора. Его высокая полярность и способность к селективному извлечению

обеспечивают максимальную чистоту конечного продукта, что особенно важно для фармацевтической промышленности. Использование классического метода экстракции с кристаллизацией в замкнутом цикле растворителя не только повышает эффективность процесса, но и способствует соблюдению экологических стандартов за счет минимизации выбросов. Таким образом, толуол остается одним из лучших выборов для экстракции бетулина, сочетая в себе эффективность, доступность и безопасность [52].

1.2 Бетулин в составе коры берёзы и его применение

Бетулин ($C_{30}H_{50}O_2$) – это тритерпеновый спирт, который имеет характерную стероидную структуру. Его молекула состоит из 30 углеродных атомов, 50 водородных атомов и двух атомов кислорода [15]. Структура бетулина включает пять циклических колец, что придаёт ему характерные физико-химические свойства [116] (рис 1.1).

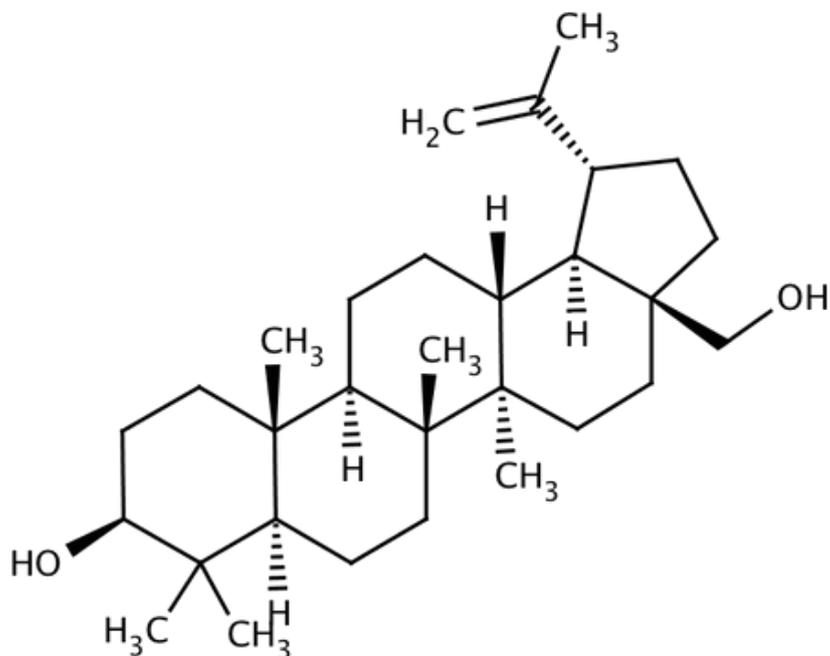


Рисунок 1.1 – Химическая структура бетулина

Бетулин представляет собой белый или слегка желтоватый кристаллический порошок (рис. 1.2), являясь самым распространенным

тритерпеноидом, содержание которого в бересте может достигать 35 % [117].



Рисунок 1.2 – Внешний вид бетулина

Бетулин растворяется в органических растворителях. Он обладает низкой растворимостью в воде (менее 0,1 г/л), но хорошо растворим в органических растворителях, таких как этанол, метанол и хлороформ. Это делает их подходящим для экстракции из растительных материалов. Температура плавления бетулина составляет примерно 250 – 255 °С, что указывает на его стабильность при высоких температурах [23].

Кроме того, бетулин проявляет устойчивость к окислению, что делает его ценным компонентом в антиоксидантных формулах. Его высокая стабильность при хранении позволяет сохранять биологическую активность на протяжении длительного времени. Исследования показывают, что бетулин может оказывать защитное действие на клетки, что открывает новые горизонты для его применения в области медицины, особенно в профилактике и лечении заболеваний, связанных с окислительным стрессом.

В последние годы также наблюдается растущий интерес к бетулину как к потенциальному противораковому средству, так как он демонстрирует способность ингибировать рост опухолевых клеток и вызывать их апоптоз. Это делает бетулин многообещающим кандидатом для дальнейших исследований и разработок в области лечения онкологии [102].

Бетулин устойчив к термическому разложению и не подвержен значительным изменениям при стандартных условиях хранения. Как

тритерпеновый спирт, бетулин может участвовать в различных химических реакциях, включая окисление, восстановление и реакции с кислотами, что открывает возможности для синтеза производных бетулина. Эти свойства делают бетулин привлекательным для применения в фармацевтике, косметологии и пищевой промышленности [104].

Его биологическая активность и стабильность способствуют разработке новых препаратов и добавок на его основе. Научно установлено большое количество полезных свойств бетулина, которые подтверждены лабораторными исследованиями [112]. Он восстанавливает работу ферментов в организме человека, воздействуя на их подвижность, а также контролирует их синтез и распад. Как природный гепатопротектор он способствует лечению поражения печени. Также бетулин восстанавливает мозговое кровообращение, оказывая положительный эффект как противовирусное средство. Он способствует заживлению ран, снижает уровень холестерина и сокращает количество «атеросклеротических бляшек» в сосудах, нормализует желчеотделение, увеличивает уровень устойчивости организма к кислородной недостаточности [113, 122].

Благодаря ценным свойствам бетулин используется в качестве добавки в различных производственных областях. Схема основных направлений применения бетулина по отраслям промышленности представлена на рисунке 1.3. В медицине нанодисперсия, полученная из тритерпеноидов коры березы, является многообещающей лекарственной формой для гидрофобных лекарств [13]. Препараты, содержащие бетулин, снижают вирулентность (способность вызвать гибель) возбудителя через прямое взаимодействие с прионами (вирусами) [98, 103, 110]. Бетулин также обладает эмульгирующими свойствами, образуя маслянистые эмульсии. Неизменяемость вкуса и цвета при термической обработке обуславливает его преимущество перед пробиотиками. Поэтому в сельском хозяйстве он используется для введения прикорма в рацион животных, заменяя антибиотик [69]. В косметологии бетулин применяют как компонент, который оказывает увлажняющее, противовоспалительное и омолаживающее

действие. В пищевой промышленности его используют как замену антиоксидантов и консервантов, то есть он увеличивает стойкость продуктов к окислению [63]. В фармацевтике распространены БАДы с содержанием бетулина [58].



Рисунок 1.3 – Основные направления применения бетулина по отраслям промышленности

Бетулин демонстрирует многообещающие фармакологические свойства, которые могут быть использованы при лечении различных заболеваний:

- противовоспалительное действие – бетулин демонстрирует способность снижать воспалительные процессы в организме. Исследования показывают, что он может ингибировать (снижать) синтез противовоспалительных цитокинов и ферментов, таких как циклооксигеназа (ЦОГ) и липоксигеназа, которые играют ключевую роль в воспалительных реакциях. Это делает бетулин потенциальным средством для лечения различных воспалительных заболеваний, включая артрит, астму и другие хронические воспалительные состояния [81, 83, 96];
- антиоксидантные свойства – бетулин обладает выраженной антиоксидантной активностью, что позволяет ему эффективно нейтрализовать свободные радикалы. Свободные радикалы могут вызывать окислительный

процесс, который связан с развитием многих заболеваний, включая сердечно-сосудистые заболевания и рак. Защита клеток от окислительного повреждения может способствовать замедлению старения и снижению риска развития различных патологий [121, 123];

- противоопухолевая активность – исследования показывают, что бетулин может подавлять рост опухолевых клеток и вызывать апоптоз (программируемую клеточную смерть) в определённых типах рака, таких как рак молочной железы, легких и простаты. Механизмы его противоопухолевого действия включают: ингибирование пролиферации (снижение процесса разрастания) опухолевых клеток, связанных с программируемой клеточной смертью, подавление ангиогенеза (образования новых кровеносных сосудов), что ограничивает питание опухоли. К комплексное изучение механизмов действия бетулина и его взаимодействия с другими терапевтическими агентами может привести к созданию новых, более эффективных противораковых препаратов [96];

- антимикробная активность – бетулин проявляет активность против различных патогенных микроорганизмов, включая бактерии и грибы. Это открывает возможности для использования бетулина в качестве природного антимикробного агента в фармацевтических и косметических продуктах [123]. Поскольку бетулин содержится только в бересте, для получения чистого бетулина необходимо провести качественную сепарацию бересты от луба берёзы. Береста – это внешняя часть коры берёзы, которая содержит высокий уровень бетулина, в то время как луб, находящийся под ней, не содержит этого соединения и не представляет интереса для экстракции.

1.3 Сепарация бересты от коры берёзы

Содержание березовой коры составляет 10 – 12,5 % от массы дерева, на долю бересты приходится 16 – 20 % ее массы [8, 10, 5]. Важной задачей для целлюлозно-бумажной, фанерной и деревообрабатывающей промышленности

является создание безотходных технологий переработки древесины. Вопрос использования избыточного количества березовой коры превращается в актуальную и серьезную проблему. Кору сжигают или вывозят в отвалы, в то время как береста – сильнейший природный антисептик и биостимулятор. Береста и луб березы обладают различными свойствами и поэтому имеют разное применение [36].

Береста содержит до 50 % экстрактивных веществ, наиболее важным из которых является бетулин, обладающий немалым потенциалом как сырье для химической отрасли с целью получения новых продуктов и биологически активных добавок [1, 40]. Для извлечения бетулина высокой степени чистоты требуется предварительная сепарация коры от луба.

Луб – основная часть березовой коры (около 80 %) – имеет в составе водорастворимые вещества, наиболее ценными из которых являются таннины – полифенольные соединения, обладающие дубящими свойствами, а также содержащие антоцианидиновые красители [2, 37].

Поварниным И.Г. был предложен способ отделения бересты от березовой коры [54], при котором кору обрабатывают кипячением в воде около двух часов до полного размягчения луба и древесины. После того как луб и древесина размягчились, их отправляют на соскабливание или на обкатку в барабан. После отделения бересты от луба и древесины, её подсушивают до влагосодержания 3 – 6 %.

Известен способ получения бересты [45], предложенный Балакшиным В.В. и Чистяковым А.Н., при котором сырая кора березы, оставшаяся после лущения на фанерных производствах, перебирается. Набухшая кора отправляется на измельчение в молотковую дробилку. В процессе измельчения происходит расслоение луба и пробковой ткани. Сепарированная береста отправляется на дальнейшую переработку.

Способ переработки березовой коры представлен в патенте Сироткина Г. В. и др. [46]. Данный способ включает в себя измельчение коры в две стадии: на первой стадии применяется корорубка или ножевая дробилка, на

второй стадии дробления используется молотковая дробилка. Процесс проводится при влажности 55 %. После измельчения сепарация коры на луб и бересту также осуществляется в две стадии: на первой разделение частиц происходит на вибросите или на любом другом устройстве, на второй используется пневматический классификатор. После измельчения и сепарирования производят экстракцию бетулина из бересты березы. Схема способа переработки березовой коры представлена на рисунке 1.4.

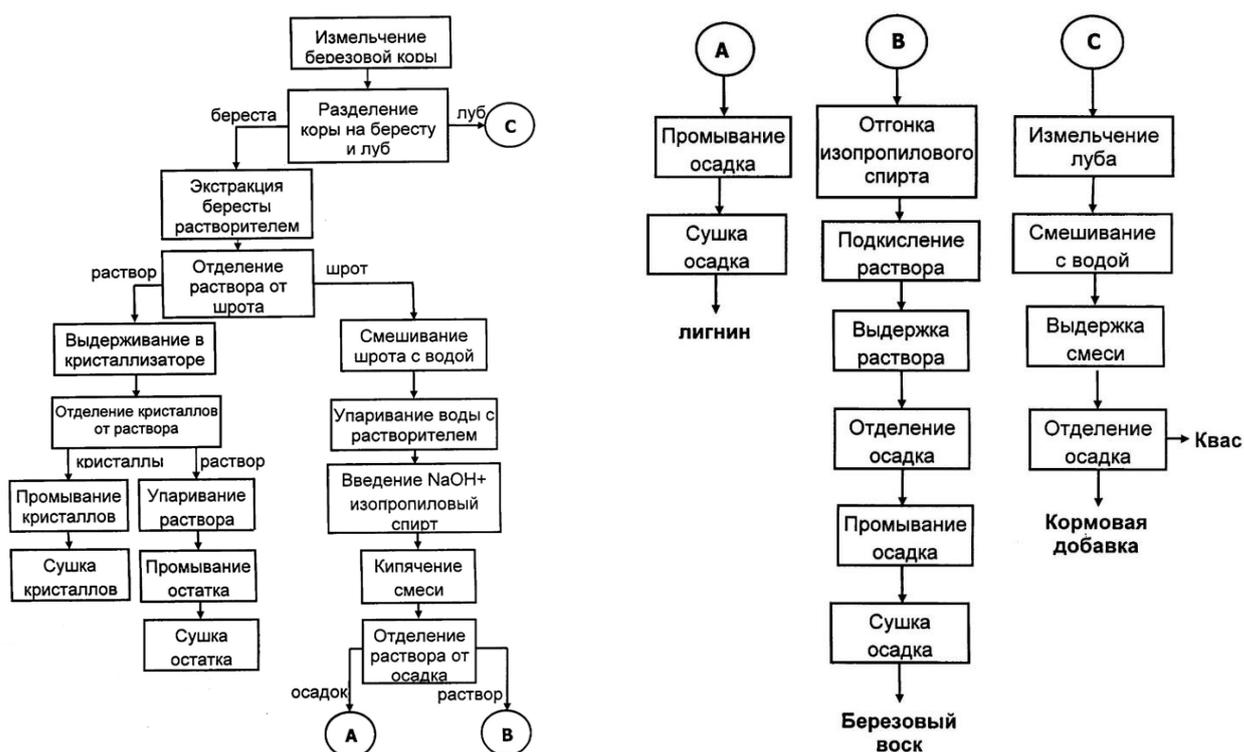


Рисунок 1.4 – Последовательность выполнения операций по переработке коры

Pavel A. Krasutsky описал способ переработки коры [94, 106]. В его работе обозначена проблема переработки древесных отходов, а именно древесины березы. Отходы деревообрабатывающих предприятий Канады, США, Финляндии, России (Карелии, Сибири) и Китая насчитывают 40 тонн сырой коры ежедневно, что составляет 12 % от общей массы березы. Также 27,5 % коры березы используется в качестве дешевого топлива. Важнейшая часть переработки коры березы заключается в отделении бересты от луба. Специально разработанные процессы измельчения и просеивания коры позволяют получать наружную бересту хорошего качества, но с

большими её потерями. Также низкая насыпная плотность наружной бересты (~0,1 г/мл) делает это сырье дорогостоящим при транспортировке и неэффективным при извлечении. В городе Ту-Харборс, штат Миннесота, запущено первое в мире предприятие по производству гранул из бересты. Это можно считать началом промышленного периода её переработки.

Воскресенским В.Е. и др. [55] предложен способ переработки берёзовой коры, включающий окорку чурака и одновременное измельчение нанесением продольных надрезов с получением смеси бересты и луба необходимой фракции, с последующим снятием коры лентами по винтовым линиям. На рисунке 1.5 показана схема снятия коры лентами с одновременным её измельчением на фракции требуемых размеров.

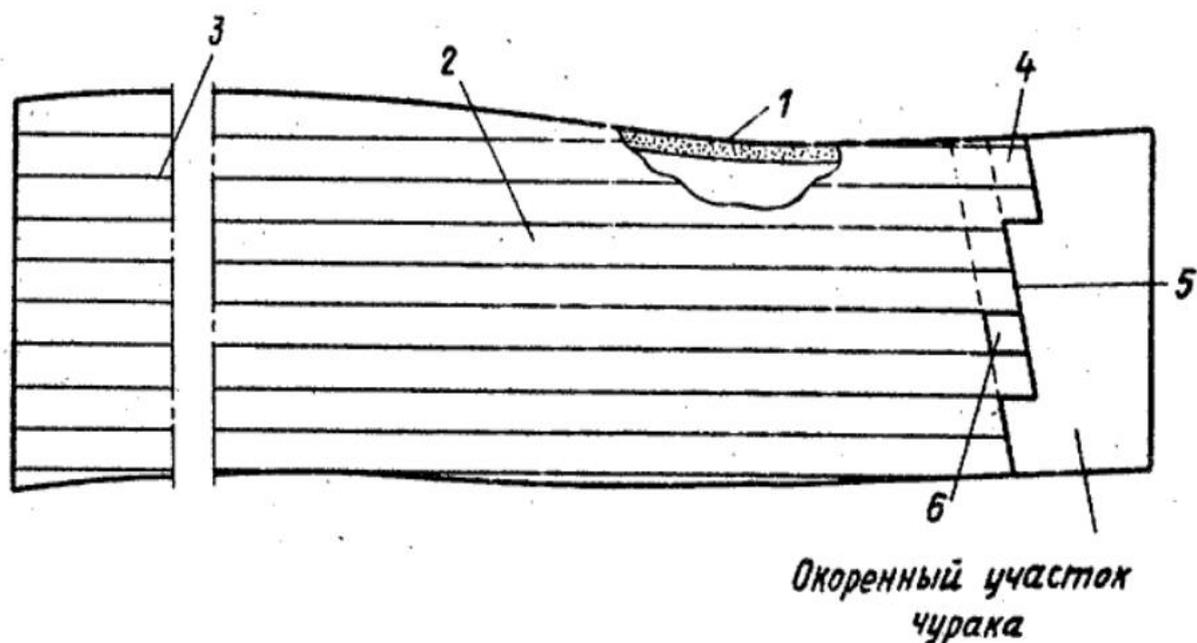


Рисунок 1.5 – Схема снятия коры лентами с одновременным его измельчением на фракции требуемых размеров: 1 – берёзовая кора; 2 – чураки; 3 – продольные надрезы; 4 – ленты для снятия коры; 5 – винтовые линии; 6 – частицы коры в форме параллелограмма

Перед окоркой березового чурака 2 на нем делают продольные надрезы 3 на глубину 0,8 – 1,0 толщины коры 1 с последующим снятием коры лентами 4, сходящими с чурака по винтовым линиям 5.

Способ комплексной переработки березовой коры, предложенный Кузнецовым Б.Н. и др. [50] представленный на рис. 1.6. включает в себя

измельчение коры любым известным способом, сепарацию коры на бересту и луб, экстракцию биологически активных веществ из бересты и луба. При этом выход бетулина составил 22,5 %, выход суберина составил 31 % от общей массы бересты, выход порошка полифенолов составил 10 % от общей массы луба.

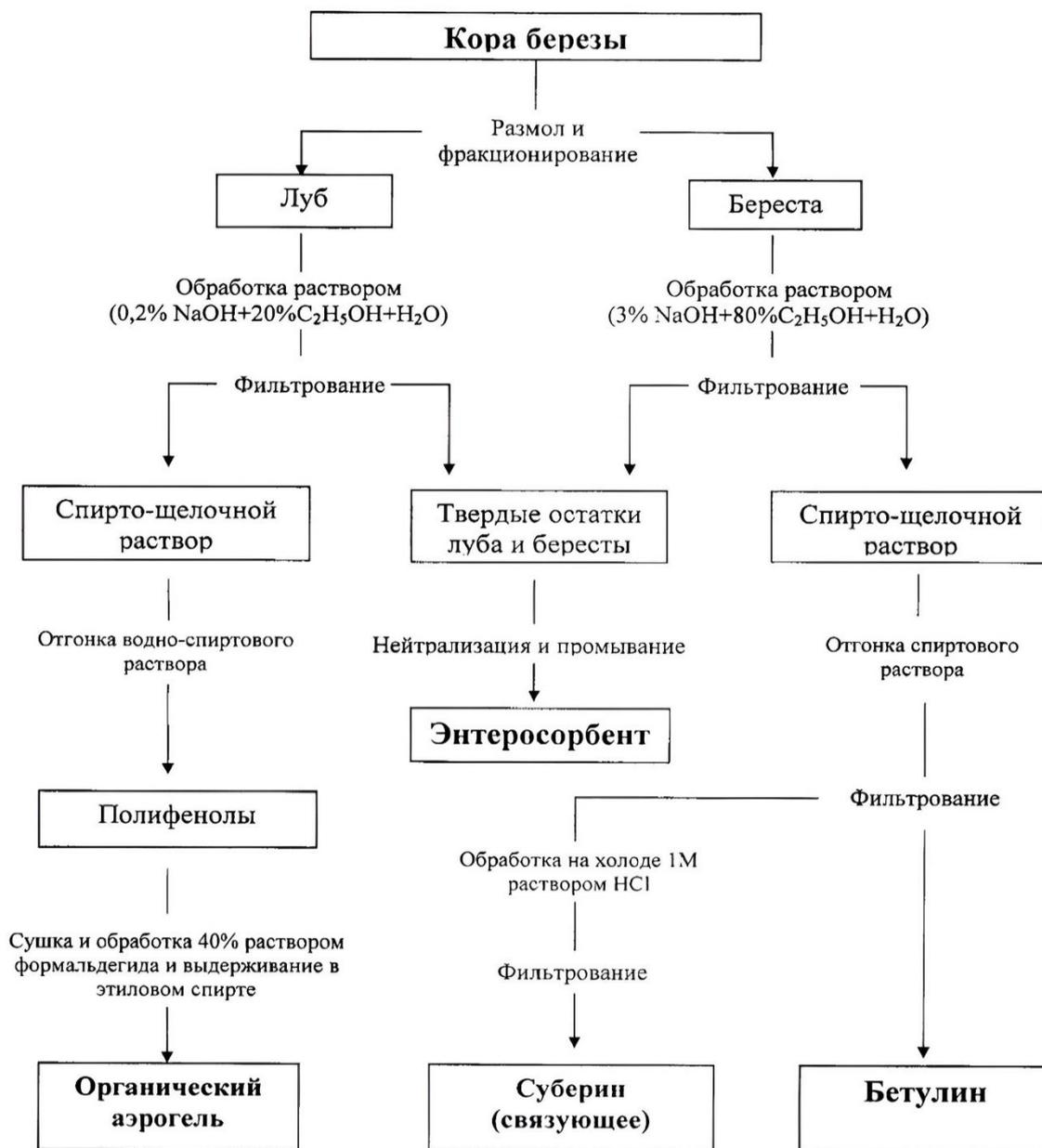


Рисунок 1.6 – Способ комплексной переработки берёзовой коры

В работе Robert M. Carlson и др. [108] представлены два способа сепарации бересты от луба берёзы. Первый способ заключается в разделении путем просеивания смеси через сетку с отверстиями промежуточного размера между меньшими кусочками бересты и более крупными внешними кусочками коры.

Более мелкие частицы коры проходят через сито и отделяются от бересты. Второй способ заключается в отделении коры от бересты с помощью воздушного классификатора. Воздушный классификатор представляет собой устройство, которое работает по принципу различных свойств двух компонентов (например, коры и бересты) в потоке воздуха для осуществления физического разделения. Как правило, менее плотная часть коры – луб переносится воздушным потоком на большее расстояние, чем более плотная часть – береста. В результате внутренняя и внешняя часть коры могут быть разделены. После отделения бересты от луба обычно получают внешнюю березовую кору в количестве от 10 до 45 масс. % в зависимости от исходного содержания бересты.

Все разработанные способы и аппаратное оформление не имеют теоретической базы. Однако выявлено, что сепарируемость зависит от влажности коры, способов влагонасыщения, степени измельчения и т. д., поэтому актуально систематизировать исследование этих параметров, влияющих на сепарируемость бересты от луба [73].

Влажность коры в свежесрубленной берёзе в зависимости от места произрастания варьируется в диапазоне 30 – 70 % и может превышать 100 %, влажность бересты при этом составляет 7 – 27 % (в соответствии с табл. 1.1). В процессе транспортировки и складирования березы происходит естественная сушка [72].

Таблица 1.1 – Влажность древесины

<i>Древесина</i>	<i>Относительная влажность древесины, %</i>	<i>Коэффициент для</i>	
		<i>пиления</i>	<i>фрезерования</i>
Сплавная	70	1,15	0,85
Свежесрубленная	50 – 70	1,10	0,90
Полусухая (воздушносухая)	25 – 30	1,05	0,95
Сухая	10 – 15	1,00	1,00
Очень сухая	5 – 8	0,90	1,10

При этом влажность древесины снижается до 22 – 40 % в зависимости от времени года. Критической для фрикционной окорки является влажность 42 %, ниже которой сырье не окаривается до тех пор, пока не увлажнится [73]. Для достижения требуемой влажности коры более 42 %, её насыщают водой.

Степень измельчения для конкретного вида сырья зависит от конструкции измельчителя, скорости движения измельчающего элемента, размеров сита, установленных на выходе из измельчителя.

1.4 Технологическое и аппаратное оформление процессов экстракции биологически активных веществ из отходов древесины берёзы

Извлечение бетулина из коры берёзы представляет собой сложный процесс, основанный на взаимодействии растительных тканей и экстрагентов. Кора берёзы состоит из различных клеток, включая флоэму, ксилему и паренхимные клетки, которые выполняют функции транспортировки, хранения и защиты. Основная часть коры берёзы состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а бетулин, как один из основных биологически активных компонентов, содержится в смолистых и эфирных фракциях, находящихся в бересте – верхней части коры берёзы [3].

Как показано ранее, использование бетулина актуально в промышленности для производства различных видов продукции. При этом важное значение имеют технологические вопросы получения его экстрактов, оптимизация существующих методов извлечения и поиск решений для повышения эффективности процессов экстракции.

В настоящее время разработано множество способов выделения бетулина с использованием различных растворителей. Ниже представлен обзор существующих исследований в области экстракционных методов получения бетулина.

В работе Левданского В.А. [48] предложен способ извлечения бетулина с помощью гидролиза при перемешивании в 15 – 25 % щелочи с добавлением бутанола, изопропанола или изобутанола при температуре кипения 100 °С. На первом этапе

проводится экстракция гексаном в течение 3 – 5 часов и промывка водой. На втором этапе гексан удаляли для дальнейшего использования, а осадок отфильтровывали. Предлагаемый способ позволяет достичь 95 – 97 %-ного выхода бетулина из коры. В таблицах 1.2 и 1.3 представлены данные по выходу бетулина от концентрации различных растворителей.

Таблица 1.2 – Выход бетулина от концентрации растворителя (KOH)

С, % KOH	<i>Продолжительность гидролиза, ч</i>								
	3,0			3,5			4,0		
	<i>Выход бетулин, % от абсолютно сухой бересты при экстракции:</i>								
	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH
15	22,9	24,2	23,1	24,3	24,1	25,9	23,8	26,7	23,8
20	24,6	26,7	25,6	24,8	25,9	27,6	25,2	28,3	26,1
25	24,9	27,0	25,3	25,1	26,0	27,4	25,7	28,4	26,3

Таблица 1.3 – Выход бетулина от концентрации растворителя (NaOH)

С, % NaOH	<i>Продолжительность гидролиза, ч</i>								
	3,0			3,5			4,0		
	<i>Выход бетулин, % от абсолютно сухой бересты при экстракции:</i>								
	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₉ OH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH
15	23,6	24,8	24,5	24,1	27,4	26,2	24,3	27,2	26,4
20	25,9	25,3	26,1	26,0	27,8	27,3	24,5	26,8	26,9
25	25,7	26,5	26,3	25,8	27,4	27,5	24,4	27,0	27,1

В статье С.А. Кузнецовой и др. [32] описан метод извлечения бетулина из коры с помощью гексана С₆Н₁₄. Измельченную до необходимых размеров бересту подвергали экстракции гексаном С₆Н₁₄ в аппарате Сокслета в течение 36 – 40 ч. Далее проводили процесс отделения гексана от экстракта на роторном испарителе. В результате был получен порошок белого цвета с выходом 15 – 20 % от общего веса сухой коры.

Известен способ получения бетулина [44] из измельченной коры с помощью раствора $C_5H_{12}O$ метил-трет-бутилового эфира. Процесс экстракции состоит из трех этапов. На первом этапе смесь кипятили в течение 2 часов. Вторым этапом провели фильтрацию экстракта от остатков исходного сырья и добавили новую порцию раствора $C_5H_{12}O$ и кипятили в течение 40 минут. Этот этап повторили 4 раза. На третьем этапе экстракт промывали раствором гидроксида натрия $NaOH$, водой и сушили безводным раствором сульфата магния $MgSO_4$. Полученный продукт очищали кипячением с добавлением гексана C_6H_{14} . Часть, которая не растворилась в гексане C_6H_{14} , сушили на воздухе с получением 16 %-го бетулина от сухой массы коры при температуре 252 – 254 °С.

В работе Меньшутиной И.В. [38] представлен метод сверхкритичной экстракции рис. 1.7, в качестве экстрагента использовали диоксид углерода, который позволил выделить 17 % бетулина. Исходное сырьё загружается в экстракционный аппарат. Диоксид углерода из баллона 1 подаётся в конденсатор 2, где происходит его дополнительное ожижение. Предварительное охлаждение углекислого газа перед подачей в насос 3 необходимо для обеспечения непрерывности жидкой фазы и предотвращения кавитационных явлений. После выхода из конденсатора жидкий диоксид углерода с помощью насоса высокого давления направляется в теплообменник 4, где нагревается до температуры, превышающей его критическую точку.

В дальнейшем углекислый газ в сверхкритическом состоянии подаётся в экстрактор 5, где осуществляется процесс сверхкритической флюидной экстракции в периодическом режиме. Растворение целевых компонентов начинается непосредственно при контакте экстрагента с загруженным сырьём.

Смесь экстрагента с извлечёнными веществами – такими как жирные кислоты, полифенольные соединения, пигменты и другие биологически активные компоненты – поступает в сепаратор 8 через одноступенчатый регулятор давления. В сепараторе происходит дросселирование потока, вследствие чего диоксид углерода переходит в газообразное состояние, что приводит к выпадению экстракта в осадок.

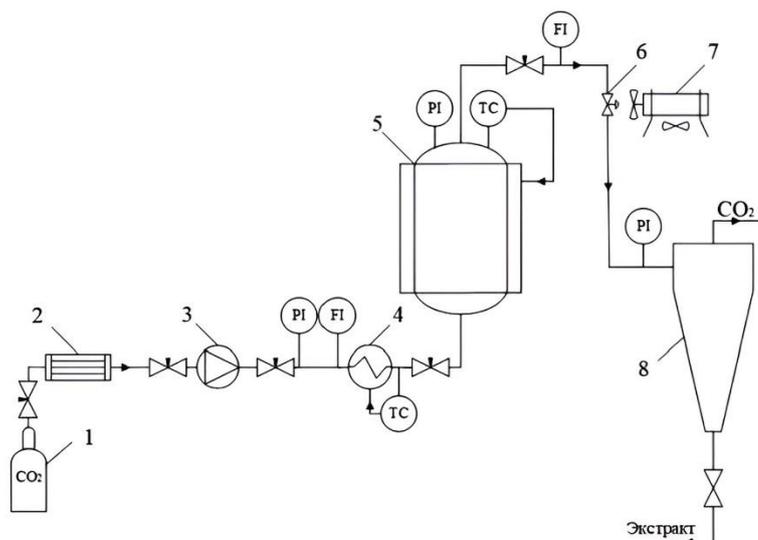


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема установки проведения процесса сверхкритической экстракции в среде диоксида углерода: баллон CO_2 – 1; конденсатор – 2; насос – 3; теплообменник – 4; экстрактор – 5; регулятор давления – 6; нагревательный элемент 7; сепаратор – 8; регулятор температуры – TC; расходомер – FI; датчик давления PI

В.И. Рощин и др. [43] предложили способ получения бетулина в экстракторе с использованием смеси толуола и петролейного эфира. В экстрактор загружали сырье и добавляли растворитель. В качестве экстрагента была использована смесь петролейного эфира $70 - 100^\circ\text{C}$ с 30 % толуолом. Экстракцию проводили в течение 5 часов. После экстракции горячий экстракт сливали в кристаллизатор. Экстракт кристаллизовался, высушивался и фильтровался. Выход бетулина составил от 16 % до 25 %. Также в их работе было представлено аппаратное оформление процесса в виде технологической схемы (см. рис. 1.8).

Технологический процесс экстракции заключается в следующем. Измельченную кору березы загружают в экстрактор 1, куда из сборника 2 насосом 3 подают растворитель, который нагревается в подогревателе 4. Пары растворителя конденсируются в холодильнике 5. После экстракции горячий экстракт сливают в кристаллизатор 6. Остатки растворителя от коры отгоняют острым паром, растворитель отделяется во флорентине 7 и поступает в сборник

2. Кристаллизатор снабжен мешалкой и охлаждающей рубашкой. После охлаждения экстракт подают на вакуумный нутч-фильтр 8. Фильтрат через промежуточный приемник 9 идет на упаривание в выпарной аппарат 10. Растворитель из осадка удаляют острым паром. Выход экстракта составил 16 % от абсолютно сухого вещества.

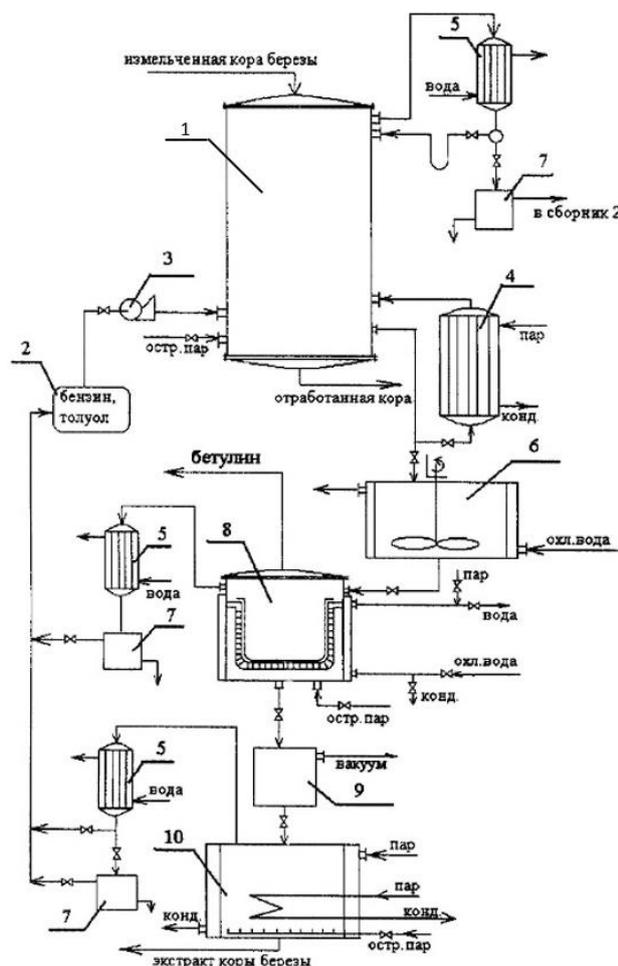


Рисунок 1.8 – Технологическая линия процесса экстракции: экстрактор – 1; сборник – 2; насос – 3; подогреватель – 4; холодильник – 5; кристаллизатор 6; флорентина – 7; вакуумный нутч-фильтр – 8; промежуточный приемник – 9; выпарной аппарат 10

Т.Б. Хлебникова с др. в статье [70] представили способ получения бетулина в водном растворе изопропанола C_3H_8O , $(CH_3CH(OH)CH_3)$ при соотношении изопропанол:вода (9:1). После проведения 3-х часовой экстракции в аппарате Сокслета экстракт охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. В конечном итоге было получено 6 г бетулина (13 % от

общей массы сухой коры).

В работе Г.В. Сироткина [42] описан способ (см. рис. 1.9) извлечения бетулина с использованием 90 – 95 % этилового спирта с температурой 90 – 95 °С и добавлением активированного угля. Сырьё заливали растворителем – этиловым спиртом и добавляли активированный уголь, данную смесь выдерживали в течение 3 часов при температуре 70 – 75 °С. Затем раствор отделяли фильтрацией, а фильтрат упаривали досуха. Выход составил 26 – 30 %.

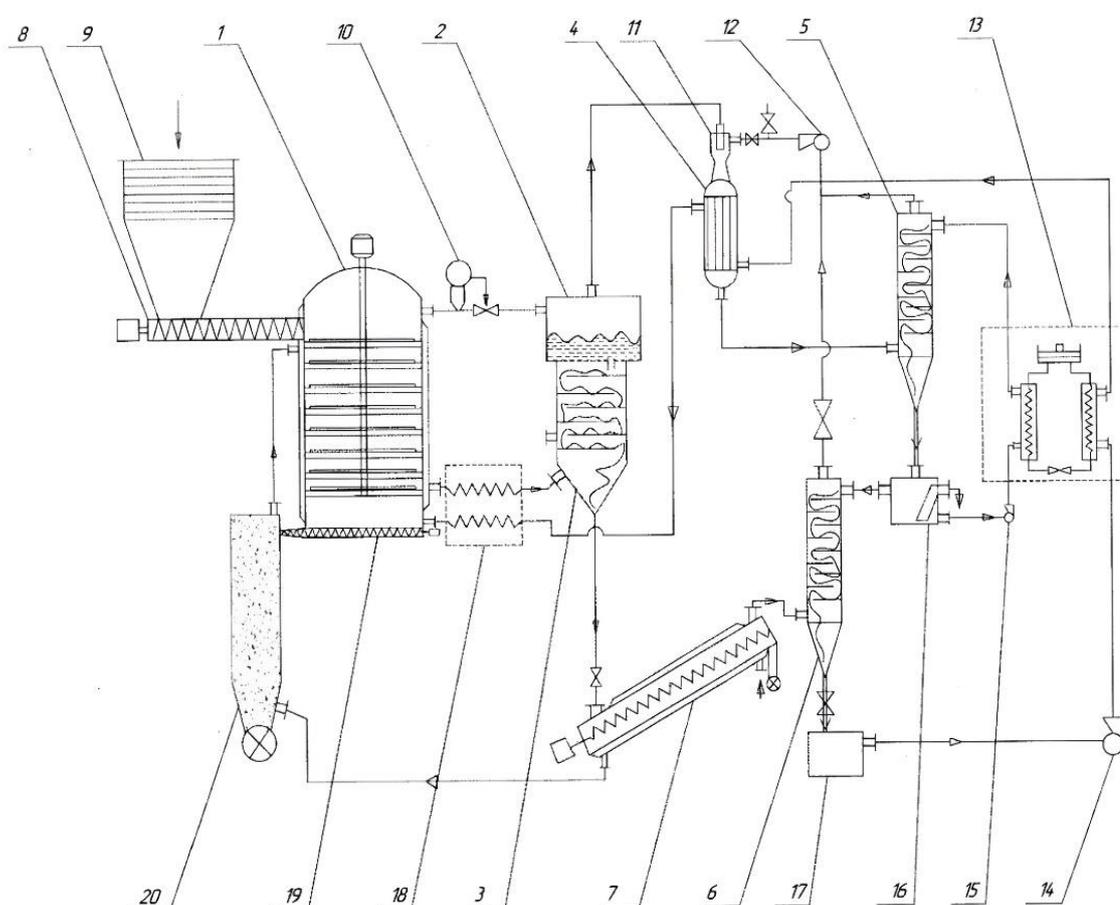


Рисунок 1.9 – Аппаратурное оформление процесса получения бетулина: экстрактор – 1; дозатор – 2; аппарат реакционный (реактор, ферментер) – 3; теплообменник – 4; дистилляционная колонна – 5; конденсатор – 6; насос – 7; резервуар для промежуточного продукта – 8; штуцер подачи сырья – 9; патрубок для подачи воды – 10; испаритель – 11; дефлегматор – 12; холодильник – 13; фильтр – 14; вакуум-насос – 15; емкость для готового продукта – 16; вентиль/кран – 17; каркас оборудования – 18; аппарат для отделения отходов (шнековый выгрузчик, сепаратор) – 19; бункер для отходов – 20

В другой своей работе С.А. Кузнецова и др. [33] описали способ получения бетулина с помощью гидролиза коры. Смесь, состоящую из измельченной коры, гидроксида натрия и воды, выдерживали при температуре 95 – 100 °С. Далее смесь перемешивали в течение 3 – 6 часов. Затем снизили температуру до 70 – 75 °С и добавили этиловый спирт. После этого доводили до кипения при перемешивании в течение 30 – 40 минут. Горячую реакцию массу фильтровали, а фильтрат упаривали. Бетулин промывали на фильтре горячей водой. На последнем этапе экстракт просушивали при комнатной температуре. В результате получили экстракт бетулина, который составил 20 – 30 % от веса сухой коры.

Б.Н. Кузнецов в работе [30] описал способ извлечения бетулина экстракцией с помощью растворителей, таких как гексан, этилацетат, изопропиловый спирт и вода в аппарате Сокслета. Раствор упаривали и охлаждали. После чего разбавляли водой и проводили процесс фильтрации для выделения остатка. Бетулин промывали на фильтре до нейтральной реакции промывных вод. Выход бетулина составил 10 – 20 %.

Кузнецов Б.Н. в работе [29] предложил способ извлечения бетулина с помощью взрывного автогидролиза с последующей экстракцией алифатическими спиртами. Такой метод получения бетулина ускоряет процесс и увеличивает выход бетулина. Затем проводили щелочной гидролиз активированной коры и последующую экстракцию бетулина низшими алифатическими спиртами, например, этанолом C_2H_6O , C_2H_5OH , изопропанолом C_3H_8O , $CH_3CH(OH)CH_3$, 2-пропанолом C_3H_8O , $CH_3CH(OH)CH_3$, N-пропанолом C_3H_7OH . Процент извлеченного бетулина доходит до 95 %.

Исследователями предложен способ извлечения бетулина с помощью гидролиза щелочью (рис 1.10) [41]. Процесс экстракции состоял из трех этапов. На первом этапе происходило измельчение и гидролиз сырья в водном растворе 15 – 25 %-ной щелочи при интенсивном перемешивании. На втором этапе проводили концентрирование бетулина выпариванием при

давлении 110 – 120 кПа. На третьем этапе экстракт отфильтровали, промыли водой и сушили. Выход бетулина составил 35 %.

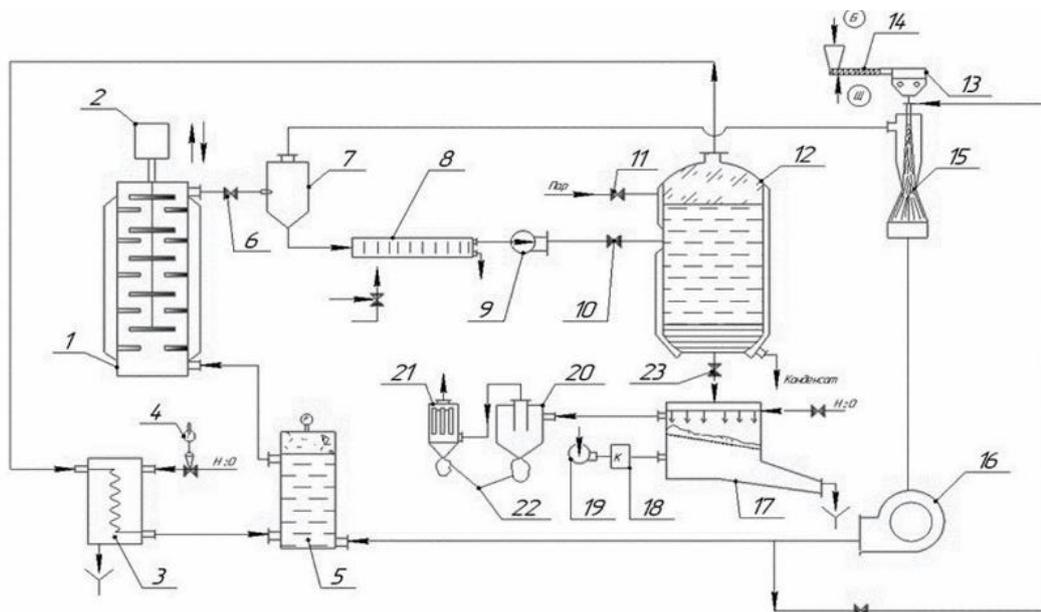


Рисунок 1.10 – Аппаратурное оформление процесса получения бетулина: прямоточная пульсационная колонна – 1, пульсатор – 2, теплообменник – 3, датчик температуры – 4, буферную емкость – 5, дросселирующее устройство – 6, выдувной резервуар – 7, сепаратор гравитационного типа – 8, центробежный насос – 9, нормально открытый вентиль – 10, регулятор расхода пара – 11, куб-испаритель – 12, дисковую мельницу – 13, шнековый дозатор – 14, эжектор – 15, массонасос – 16, фильтр – 17, калорифер – 18, вентилятор – 19, циклон – 20, рукавный фильтр – 21, сборник продукта – 22, нормально закрытый вентиль – 23.

В работе [26] исследован способ СВЧ-экстракции коры на базе бытовой микроволновой печи. Преимуществом СВЧ-экстракции является высокая скорость внутреннего прогрева коры в полярном растворителе, его вскипание в клетках коры и интенсивный выброс образовавшегося экстракта в окружающий растворитель (эффект бародиффузии). Согласно этому способу, 90 %-ная степень извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) наблюдается через 90 мин без СВЧ-обработки и через 10 мин в СВЧ-камере. Достижение степени извлечения, равной 50 %, при обычной экстракции составляет 16 – 20 мин, а в поле СВЧ – менее одной минуты.

Схема-конструкция установки экстракции ценных веществ из растительного сырья с помощью СВЧ-энергии представлено на рисунке 1.11.

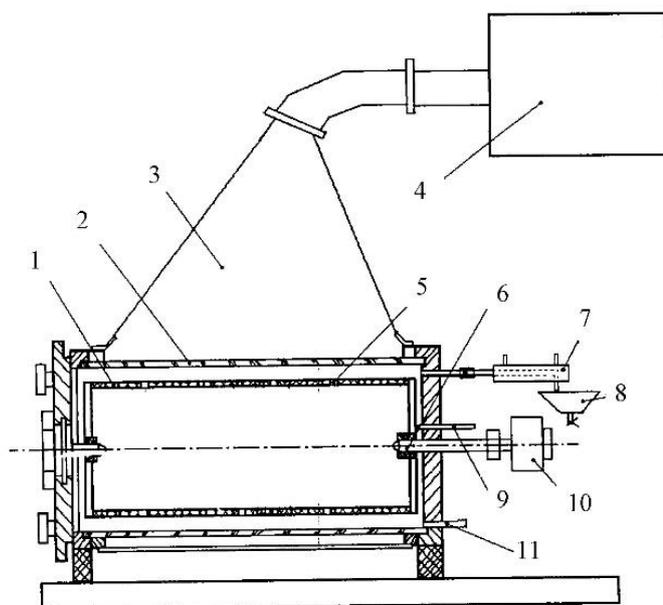


Рисунок 1.11 – Схема-конструкция установки экстракции ценных веществ из растительного сырья с помощью СВЧ-энергии: 1 – отверстие для выхода пара; 2 – кварцевая камера; 3 – рупор; 4 – магнетрон; 5 – тефлоновая камера; 6 – ось вращения; 7 – конденсатор; 8 – сосуд для сбора конденсата; 9 – термopара; 10 – двигатель; 11 – патрубок

Кварцевая камера 2 – цилиндрическое устройство объемом 8 литров с фланцами, один из которых служит дверцей, а другой имеет выходные патрубки: один для отвода пара в конденсатор 7, другой (патрубок 11) – для создания разрежения или увеличения давления. На этом фланце установлена термopара 9 для контроля температуры. Ось 6 позволяет вращать тефлоновую камеру 5 с сырьем с помощью двигателя 10. Тефлоновая камера имеет объем 6 литров и отверстия 1 для выхода пара, который конденсируется в сосуде 8.

Сырье обрабатывается СВЧ-энергией от магнетрона 4 мощностью 1 кВт через рупор 3, наклоненный под углом 20° для оптимального согласования. СВЧ-энергия проходит через кварцевые и тефлоновые стенки и поглощается сырьем, создавая продольные токи и обеспечивая минимальное отражение мощности, не превышающее 4 %.

В работе Хайянь Чен и др. [81] кору берёзы экстрагировали этанолом в ультразвуковом экстракторе при разных соотношениях коры к

растворителю, концентрациях и температурах. Продолжительность процесса составила 30 – 35 мин. В таблице 1.4 представлены данные по зависимости параметров экстракции от общей длительности процесса.

Таблица 1.4 – Экспериментальные данные получения бетулина раствором этанола в ультразвуке

№	Независимая переменная	Индекс излучения		
		-1	0	+1
1	Концентрация этанола, %	55	65	75
2	Соотношение твёрдое вещество / растворитель, мг/мл	1:20	1:25	1:30
3	Температура экстракции, °C	20	30	40
4	Время экстракции, мин	25	30	35

В работе [101] бетулин был извлечён из коры берёзы с использованием двух методов: классического кипячения с обратным холодильником и жидкостной экстракции под давлением (см. рис. 1.12). Оценивался выход, чистота и промышленная целесообразность каждого метода. Чистота экстрактов анализировалась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), масс-спектрометрии и заряженного аэрозольного детектирования.

В работе [31] было проведено термогравиметрическое исследование термической сублимации бетулина из коры Берёзы повислой с целью определения оптимальных условий сублимации. Исследование проводилось в широком диапазоне температур (30 – 550 °C) при двух давлениях: атмосферном и 3,3 кПа. При атмосферном давлении сублимация бетулина происходит в диапазоне температур 250 – 370 °C. Бетулин образуется одновременно с летучими веществами, образующимися при термическом разложении коры. В результате обнаруживается большое количество примесей. При давлении 3,3 кПа

абсолютная температура сублимации бетулина снижается на 50 – 70 °С. В таблице 1.5 представлено влияние концентрации щелочи на выход бетулиносодержащих продуктов и содержание в них бетулина.

Таблица 1.5 – Влияние концентрации щелочи на выход бетулиносодержащих продуктов и содержание в них бетулина

№ образца	Концентрация щелочи, масс. %	Выход продукта, % от массы а.с.б.		Содержание бетулина, % от массы продукта	
		NaOH	KOH	NaOH	KOH
1	5	34,3	32,5	62,7	79,3
2	10	39,4	38,0	73,7	85,3
3	15	39,8	37,4	74,0	86,2
4	20	43,1	36,7	75,3	89,3
5	25	41,5	39,1	73,1	88,5
6	30	42,9	38,7	74,2	88,1
7	35	41,9	39,0	73,9	88,3

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 1.5, свидетельствует о сложном характере влияния концентрации щёлочи на выход бетулиносодержащих продуктов и их качественный состав, выраженный в содержании целевого тритерпенового соединения. При использовании обоих типов щёлочей (NaOH и KOH) наблюдается увеличения выхода продукта с ростом концентрации щёлочного агента, однако интенсивность данного процесса и пределы стабилизации существенно различаются. Так, при обработке NaOH выход возрастает от 34,3 % при 5%-ной концентрации до максимального значения 43,1 % при 20 %-ной, после чего фиксируется его незначительное снижение и последующая стабилизация в пределах 41,5 – 42,9 %, что указывает на наличие оптимальной области концентраций, обеспечивающей максимально эффективное протекание процесса деструкции и экстракции целевых компонентов из бересты. При

Использовании NaOH содержание бетулина постепенно возрастает от 62,7 % до 75,3 % при увеличении концентрации до 20 %-ной, после чего отмечается тенденция к снижению до 73,1 – 74,2 % на фоне повышения концентрации щёлочи, что обусловлено частичной деградацией бетулина или усилением процессов образования сопутствующих оксигенированных тритерпенов. В случае KOH при возрастании концентрации щёлочи от 5 до 20 %-ов содержание бетулина возрастает от 79,3 % до максимального значения 89,3 %, а дальнейшее увеличение концентрации сопровождается лишь незначительным снижением (до 88,1 – 88,5 %), что указывает на высокую селективность данного реагента в отношении бетулина.

Таким образом, сопоставительный анализ указывает на то, что NaOH обеспечивает более высокий общий выход бетулиносодержащего продукта, тогда как KOH формирует продукт меньшего выхода, но с существенно более высоким содержанием целевого соединения.

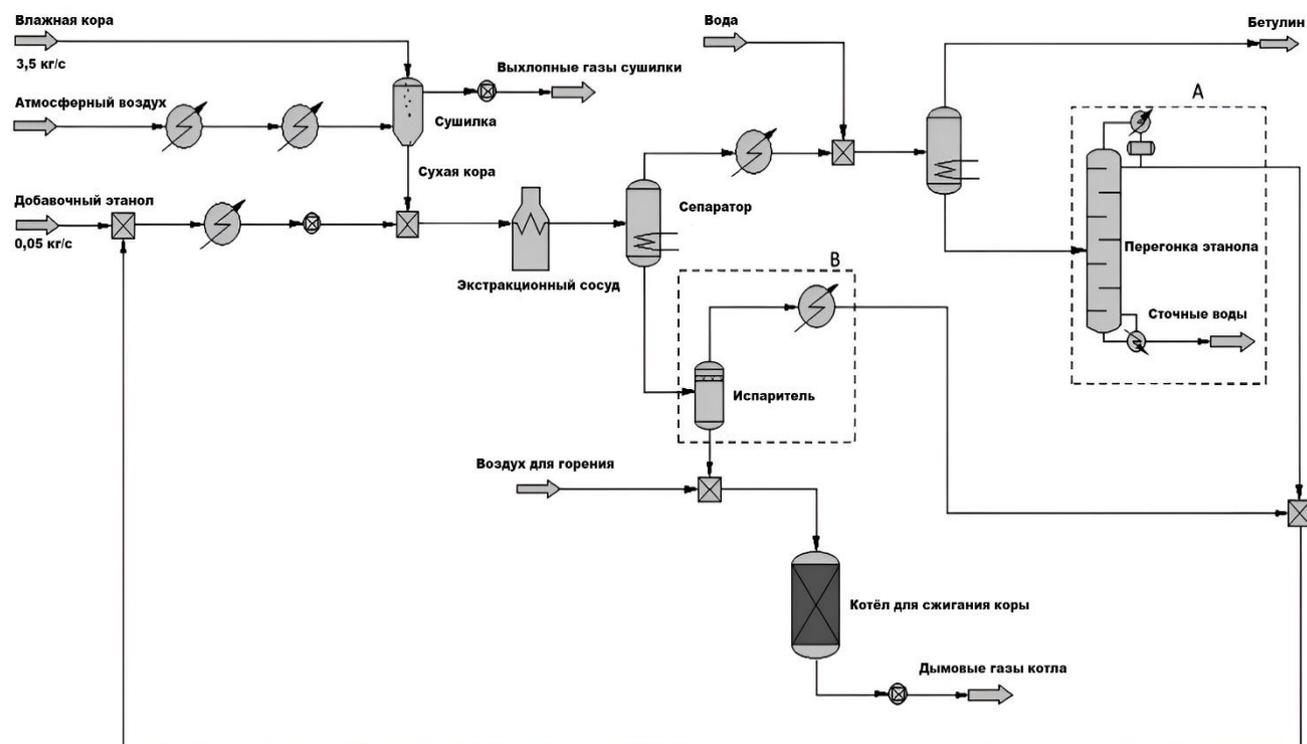


Рисунок 1.12 – Схема переработки коры берёзы

В работе [67] приведены результаты лабораторных исследований и изучения влияния способов экстракции толуолом на выход бетулина из

отходов древесины березы, получены экспериментальные данные по изменению концентрации бетулина как в бересте, так и в экстракте при двух вариантах экстракции: путем кипячения и в аппарате Сокслета. Установлено, что наибольший выход бетулина (40 %) получен экстракцией в аппарате Сокслета. При кипячении целесообразно предусмотреть возможность обновления экстрагента. Получены кинетические зависимости концентрации экстракта в аппарате, которые позволили рекомендовать временные параметры процесса и получить равновесную зависимость для последующего определения рационального числа ступеней экстракции. По результатам экспериментальных исследований было предложено аппаратное оформление процесса извлечения бетулина из коры березы, показанное на рис. 1.13.

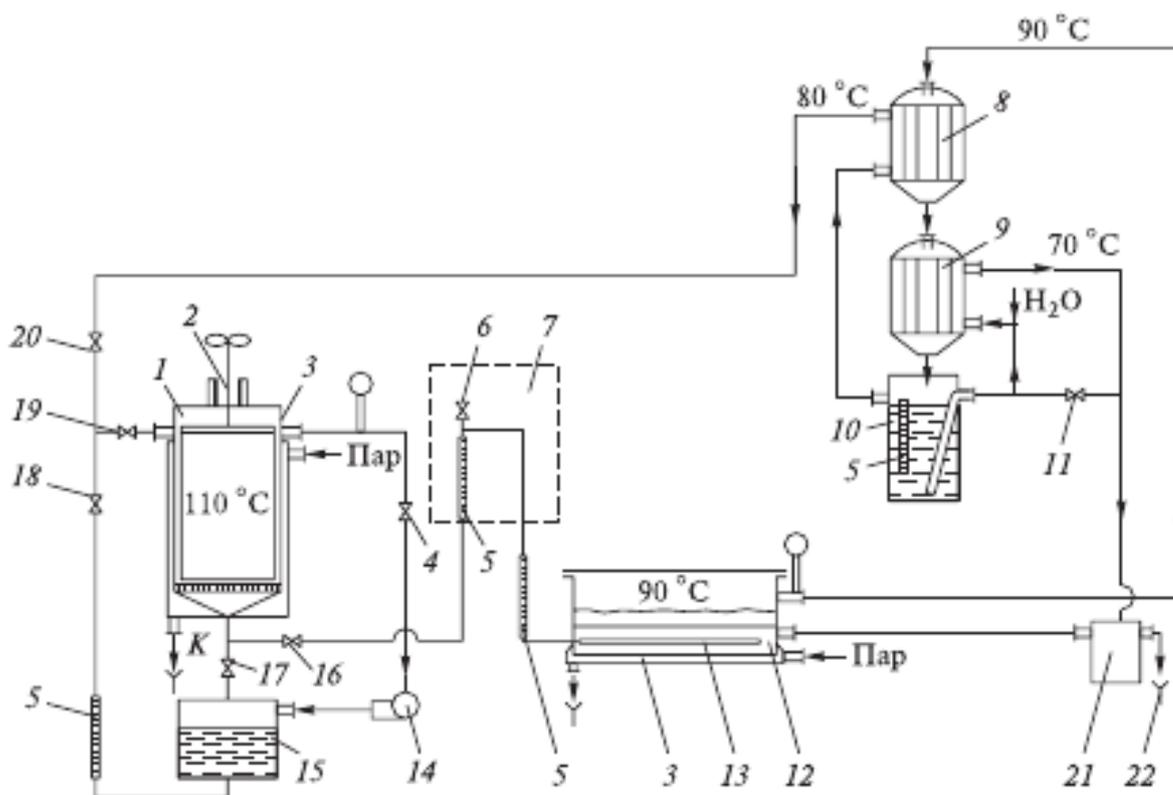


Рисунок 1.13 – Схема опытно-промышленной установки извлечения бетулина из коры берёзы: 1 – экстрактор; 2 – отжимное устройство; 3 – рубашка; 4, 6, 11, 16–20 – вентили; 5 – уровнемер; 7 – блок поддержания уровня жидкости в экстракторе; 8, 9 – конденсаторы; 10 – флорентина; 12 – узел выпаривания; 13 – коллектор; 14 – компрессор; 15 – буферная емкость; 21 – сливное устройство; 22 – канализация

Работа установки (рис. 1.13) начинается с загрузки сырья в экстрактор 1 и закрытия крышки. Экстрагент (толуол) подается из буферной емкости 15 с помощью компрессора 14 при открытых вентилях 18 и 19. Процесс включает две стадии: экстракцию бетулина из березовой коры и его сепарацию путем перегонки с водяным паром. Бетулин накапливается в испарителе 12 и может быть очищен рекристаллизацией.

Для интенсификации массообмена можно использовать пульсатор или периодическую циркуляцию экстрагента. Экстрагент поступает в испаритель 12 через коллектор 13, где испаряется толуол, оставляя бетулин. Пары воды и толуола конденсируются в конденсаторах 8 и 9, разделяясь на экстрагент и воду. Толуол возвращается в экстрактор, а вода – в испаритель.

Для сокращения энергозатрат сепарированную воду можно пропускать через теплообменник 9. Уровнемеры 5 контролируют уровень жидкости в аппаратах. После завершения экстракции экстрагент собирается в буферной емкости 15, а остатки экстракта удаляются отжимным устройством 2.

Анализ научно-технической литературы и патентных источников свидетельствует о наличии широкого спектра методов извлечения бетулина из коры берёзы, отличающихся как по типам применяемых экстрагентов (органические растворители, водные и спиртовые растворы, сверхкритические флюиды и др.), так и по аппаратурному оформлению экстракционного процесса (термостатируемые экстракторы различной конструкции, Soxhlet-аппараты, автоклавные установки, сверхкритические установки и т.д.). Кроме того наблюдаются значительные различия в режимных параметрах (температурный режим, давление, время экстракции, кратность переработки сырья), что непосредственно влияет на выход и чистоту целевого продукта.

Несмотря на имеющееся разнообразие методов, в настоящее время сохраняется высокая потребность в разработке усовершенствованных технологий извлечения бетулина, ориентированных на повышение технико-экономических и экологических показателей процесса. Ключевой задачей остаётся устранение недостатков традиционных методов, таких как высокая

энергоёмкость, использование токсичных растворителей, длительность технологического цикла и низкая степень очистки целевого продукта.

Особую актуальность представляет создание инновационных подходов, обеспечивающих повышение степени извлечения и чистоты бетулина при одновременном снижении удельных энергозатрат и минимизации негативного воздействия на окружающую среду. Разработка и внедрение новых технологий обеспечит успешную интеграцию бетулиносодержащих продуктов в фармацевтическую, косметическую и пищевую промышленность.

ГЛАВА II МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

2.1 Физическая картина процесса извлечения биологически активных веществ из отходов древесины берёзы

Извлечение биологически активных веществ из отходов древесины берёзы представляет собой многоступенчатый процесс, который включает подготовку сырья, выбор растворителя, сам процесс экстракции, а также разделение и очистку полученных экстрактов.

Сначала отходы древесины подвергаются процессам окорки и измельчения. Далее измельчённая кора высушивается до заданной влажности. Измельчение позволяет увеличить площадь контакта с растворителем, что способствует более эффективному извлечению активных веществ. Важно выбрать подходящий растворитель в зависимости от целевых извлекаемых соединений. Это может быть вода, спирт, эфир или органические растворители, каждый из которых имеет свои преимущества.

Процесс экстракции может осуществляться различными методами. Например, можно использовать настаивание, при котором измельченные отходы помещаются в растворитель на определенное время. Также существуют более современные методы, аналогичные технологии извлечения в аппаратах Сокслета [13].

После экстракции полученный раствор фильтруется для удаления твердых остатков древесины, а экстракт может быть концентрирован с помощью испарения растворителя. Для дальнейшей очистки и разделения компонентов могут применяться методы хроматографии или раскристаллизации.

На всех этапах процесса присутствуют такие физические процессы, как теплопередача и массообмен. Нагревание растворителя может ускорить процесс извлечения, так как скорость извлечения зависит от того, как быстро растворитель

проникает в древесину и вымывает активные соединения.

Схема процесса извлечения бетулина из коры берёзы может быть представлена следующим образом (рис. 2.1):

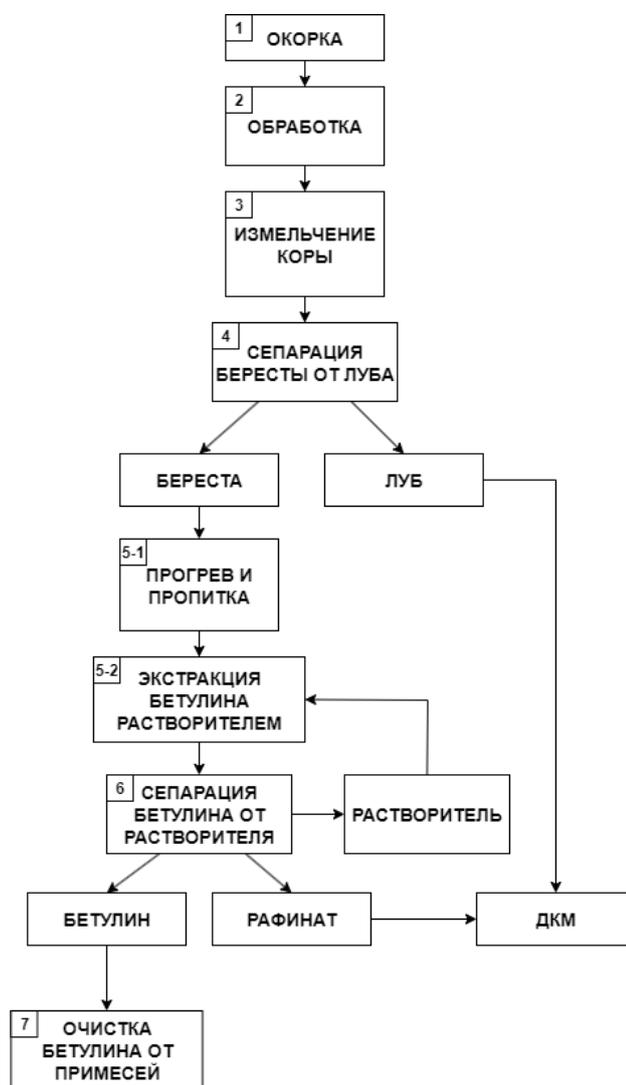


Рисунок 2.1 – Схема процесса извлечения бетулина из коры

На первой стадии проводится окорка-снятие коры берёзы. Для проведения окорки используют окорочный станок. На второй стадии ведется обработка коры до постоянной влажности в сушильной камере или в камере гидратации. На третьей стадии сырьё измельчается с помощью различного оборудования: молотковая дробилка, ножевая дробилка, дефибратор или дисмембратор. На четвёртой стадии производится процесс сепарации бересты от луба отстаиванием, ситовым отбором или воздушным классификатором. На пятой стадии проводится прогрев и пропитка

бересты, экстракция растворителем (этанол, гексан, изопропанол, толуол). На шестой стадии бетулин путем осаждения или выпаривания сепарируют от экстрагента. Экстрагент поступает обратно в экстрактор, рафинат вместе с лубом отправляют на участок производства ДКМ. На седьмой стадии проводят очистку бетулина от примесей дистиллированной водой, спиртом или уайт-спиритом.

Задачами исследования являются:

- определение кинетических зависимостей влаго- и водопоглощения коры, бересты, луба от температуры;
- определение кривых распределения измельченных частиц в зависимости от их влажности и времени измельчения;
- определение плотности бересты и луба от влагосодержания;
- определение кинетических зависимостей скорости гравитационного осаждения бересты и луба от размеров частиц;
- разработка способа сепарации бересты от луба;
- разработка математического описания процесса прогрева, пропитки и экстрагирования бересты растворителем;
- моделирование процесса извлечения бетулина из бересты;
- разработка инженерного метода расчёта аппаратного оформления;
- аппаратное оформления процесса извлечения бетулина из коры березы.

2.2 Формализация процесса

Пропитка и экстракция бересты берёзы представляют собой сложный тепло- массообменный процесс, включающий сложное взаимодействие между растительными тканями и экстрагентами [114]. Для упрощения математического моделирования при описании диффузионных явлений в системах «жидкость-твёрдое тело» принимают следующие допущения:

- 1) сырьё (береста) считается однородным по составу;

- 2) измельчённые частицы имеют одинаковый геометрический размер;
- 3) береста рассматривается как бесконечная симметричная пластина;
- 4) растворитель и сырьё являются взаимно нерастворимыми;
- 5) процессы пропитки и экстракции происходят последовательно;
- 6) при пропитке частиц используется модель идеального смешения;
- 7) экстракция в периодическом режиме проходит в три стадии: в режиме идеального смешения без подачи свежего растворителя на I и III стадии и при непрерывном процессе подачи экстрагента в режиме идеального вытеснения на II стадии;
- 8) концентрация растворителя на поверхности частицы равна концентрации биологически активных веществ в растворе;
- 9) температура поверхности частицы считается равной температуре экстракта.

Схема процессов пропитки и экстракции при использовании модели идеального смешения может быть представлена следующим образом.

В реактор загружается береста с начальной температурой и начальной концентрацией биологически активных веществ. Параллельно заливается экстрагент с температурой и нулевой концентрацией активных веществ. Для поддержания условий пропитки экстрагент циркулирует с помощью внешнего насоса и нагревается с использованием проточного нагревателя. На II стадии экстракция осуществляется в режиме идеального вытеснения, свежий растворитель непрерывно подается в экстрактор и вытесняет экстракт [52].

2.3 Математическое описание процесса извлечения бетулина из бересты берёзы

Математическое описание процесса извлечения бетулина из бересты берёзы играет ключевую роль в оптимизации и улучшении технологий экстракции. Оно позволяет исследовать влияние различных факторов, таких

как температура, время и концентрация растворителя на эффективность извлечения [22]. С помощью математических моделей можно прогнозировать результаты экстракции, что помогает заранее оценить концентрацию бетулина и избежать ненужных экспериментов.

Математическое описание процесса извлечения бетулина из бересты берёзы включает математическое описание процессов прогрева и пропитки частиц бересты экстрагентом и экстракции бетулина.

2.3.1 Математическое описание процесса прогрева и пропитки частиц бересты экстрагентом

Процесс прогрева и пропитки бересты описывается системой дифференциальных уравнений тепло и массопереноса, которые для бесконечной пластины имеют вид [113]:

$$\frac{\partial C_{DW}}{\partial \tau} = a_m \frac{\partial C_{DW}^2}{\partial x^2} + \delta a_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad , \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad . \quad (2.2)$$

Локальное изменение концентрации толуола в бересте C_{DW} в дифференциальном уравнении (2.1) определяется изменением концентрации за счет градиента концентрации (первое слагаемое в правой части) и за счёт градиента температуры (второй член в правой части).

Дифференциальное уравнение (2.2) описывает локальное изменение температуры бересты.

Начальные условия для уравнений (2.1) и (2.2) определяются исходной концентрацией толуола в бересте и начальной температурой бересты.

$$C_{DW}(x; 0) = 0; T(x; 0) = T_H. \quad (2.3)$$

Условия на границе пропитываемых пластин определяются условиями пропитки бересты толуолом, что включает в себя такие параметры, как температура, давление и концентрация экстрагента.:

$$C_{DW}(0; \tau) = C^* ; T(0; \tau) = T^* , \quad (2.4)$$

где: T^* – текущая температура толуола, $^{\circ}\text{C}$; C^* – максимальная концентрация толуола в бересте при длительной пропитке погружением, %.
 $\delta_{,aT}$ – термоградиентный коэффициент и коэффициент температуропроводности, соответственно.

Текущая температура экстрагента T^* при непрерывном подводе тепловой энергии определяется мощностью нагревателя и производительностью экстрактора. Уравнение теплового баланса записываем соотношением:

$$(C_6 \cdot m_6 + C_T \cdot m_T) dT^* = N \cdot m_6 d\tau , \quad (2.5)$$

где: C_6, C_T – теплоёмкости, соответственно, бересты и толуола, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot ^{\circ}\text{C}}$;

m_6, m_T – массы, соответственно, бересты и толуола, кг; N – удельная мощность нагревателя, приходящая на единицу экстрагируемой бересты, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

Обработкой табличных данных [64] получена линейная зависимость теплоёмкости толуола от температуры:

$$C_T = 1.68 + 0,0033T . \quad (2.6)$$

Разделив левую и правую части уравнения (2.5) на массу перерабатываемой бересты и подставив (2.6), получим соотношение:

$$dT^* = \frac{N \cdot d\tau}{C_6 + [1,68 + 0,0033 \cdot T]M} , \quad (2.7)$$

где $M = \frac{m_T}{m_6}$ – модуль процесса экстракции.

На рисунке 2.2 приведён алгоритм расчёта кинетической зависимости температуры экстракта в толуоле от мощности нагревательного элемента, который включает в себя ключевые этапы, такие как определение начальных условий, расчет массы экстракта и изменение температуры в зависимости от переданного тепла.

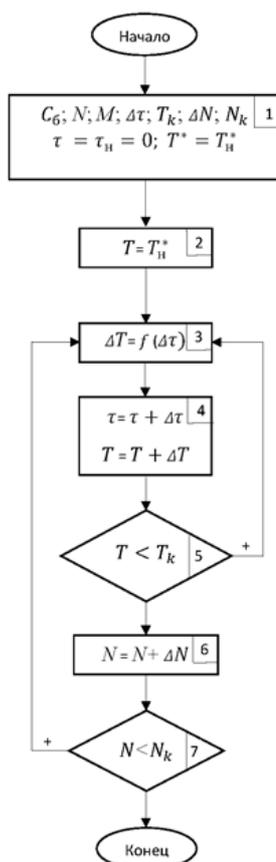


Рисунок 2.2 – Алгоритм расчета процесса прогрева бересты берёзы
Совместное решение уравнений (2.1) и (2.2) при краевых условиях (2.3), (2.4) и (2.7) описывает процессы пропитки и прогрева пластины бересты

2.3.2 Математическое описание процесса экстракции бетулина

На 1-й стадии экстракция идет в толуоле без его обновления, все частицы находятся в одинаковых условиях, поэтому процесс извлечения бетулина из бересты можно рассматривать на примере одной частицы [4]. Скорость локального изменения содержания бетулина в бересте определяется законом Фика. Бересту в первом приближении можно представить в виде бесконечной пластины, поэтому дифференциальное уравнение массопроводности Фика запишем так:

$$\frac{\partial C_w}{\partial \tau} = a_m \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2}, \quad (2.8)$$

где C_w – содержание бетулина в бересте, кг/кг; a_m – массопроводность бересты, м²/с; x – координата локальной точки в частице бересты, м.

Содержание бетулина в бересте определяется из выражения:

$$C_w = \frac{m_6}{m_c}, \quad (2.9)$$

где m_6 – масса бетулина, кг; m_c – масса сырья.

Начальное условие для уравнения (2.8) находим через начальное содержание бетулина в бересте:

$$C_w(x; \tau)|_{\tau=0} = C_w(x; 0) = C_{wH}. \quad (2.10)$$

Граничное условие для дифференциального уравнения (2.8) определяется текущим содержанием бетулина в толуоле:

$$C_w(x; \tau)|_{x=0} = C_w(0; \tau) = \frac{1}{K} C_D(\tau), \quad (2.11)$$

где K – коэффициент распределения бетулина между берестой и толуолом; C_D – содержание бетулина в толуоле:

$$C_D = \frac{m_6}{m_T},$$

где m_T – масса толуола, кг.

Скорость изменения текущего содержания бетулина в толуоле, м/с [65]:

$$\frac{dC_D}{d\tau} = a_m \frac{f}{C_w + M} \text{grad} C_w \Big|_{x=0}, \quad (2.12)$$

где f – удельная поверхность, м²/г; M – модуль процесса экстракции.

Совместное решение дифференциальных уравнений (2.8), (2.12) определяет локальное изменение содержания бетулина на 1-й стадии экстракции при краевых условиях (2.10), (2.11) и позволяет определить продолжительность 1-й стадии.

На 2-й стадии процесса из экстрактора непрерывно отводят экстракт бетулина и вводят свежий экстрагент. В этом случае содержание бетулина в толуоле изменяется не только во времени, но и по высоте экстрактора. Локальное изменение содержания бетулина в экстрагенте на 2-й стадии при применении

идеальной модели вытеснения будет описываться дифференциальным уравнением [66]:

$$\frac{\partial C_D}{\partial \tau} = W \frac{\partial C_D}{\partial h} + \frac{a_m f}{C_w + M} \frac{\partial C_w}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (2.13)$$

где W – скорость прохождения экстрагента через слой материала, м/с; h – координата высоты экстрактора, м.

Первый член в правой части уравнения отражает изменение локального содержания бетулина в экстрагенте за счет конвективного переноса экстракта со скоростью, определяемой по соотношению:

$$W = \frac{4Q_D}{\varepsilon \pi d^2}, \quad (2.14)$$

где Q_D – расход свежего экстрагента, кг/с; ε – порозность слоя, ($\text{см}^3/\text{см}^3$); d – диаметр экстрактора, (м^2).

Второй член уравнения (2.13) отражает изменение локального содержания бетулина в экстрагенте за счет стока массы бетулина из бересты в экстракт.

Начальное условие определяется концентрацией бетулина в экстрагенте в конце 1-й стадии экстракции $C_{DK}(\tau_1)$:

$$C_D(h, \tau) \Big|_{\tau=0} = C_D(h, 0) = C_{DK}(\tau_1). \quad (2.15)$$

Граничное условие дифференциального уравнения (2.13) зависит от содержания бетулина в свежем экстрагенте:

$$C_D(h, \tau)_{h=0} = D(0, \tau) = 0. \quad (2.16)$$

Текущие значения продолжительности и координаты высоты экстрактора, на которой рассматривается процесс, связаны соотношением:

$$\tau = \frac{h}{W}. \quad (2.17)$$

Зная продолжительность 2-й стадии процесса экстракции, по уравнению (2.14) можно рассчитать высоту экстрактора:

$$H = \tau_{II} W. \quad (2.18)$$

Подставив (2.17) в дифференциальное уравнение (2.8), получим локальные изменения содержания бетулина в бересте по высоте:

$$\frac{\partial C_w}{\partial h} = Wa_m \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2}. \quad (2.19)$$

Из этого уравнения видим, что локальное содержание бетулина в бересте меняется как по сечению, так и по высоте $C_w(x; h)$.

Начальное распределение бетулина в бересте равномерно по всей высоте, а его величина определяется конечным значением после 1-й стадии экстракции:

$$C_w(x; h) = C_w(x; \tau_1). \quad (2.20)$$

Граничное условие $C_w(0; h)$ определяется содержанием бетулина в толуоле:

$$C_w(0; h) \Big| = \frac{1}{K} C_D(h; \tau_{II}). \quad (2.21)$$

Совместное решение уравнений (2.13), (2.19) при краевых условиях (2.15), (2.16), (2.20) и (2.21) определяет динамические кривые бетулина в бересте и экстракте на 2-й стадии экстракции.

Последующая обработка результатов моделирования позволит рекомендовать рациональные режимные параметры процесса экстракции бетулина из бересты березы, а именно гидромодуль и скорость подачи свежего экстрагента, продолжительность отдельных стадий и геометрические размеры экстрактора.

ГЛАВА III ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Экспериментальный комплекс

Для исследования процессов сепарации луба от бересты, извлечения бетулина из коры берёзы был создан экспериментальный комплекс. Данный комплекс состоит из набора стандартного сертифицированного исследовательского оборудования и отдельных уникальных установок.

Классификация оборудования экспериментального комплекса по видам проведённых исследований для извлечения бетулина из отходов деревообрабатывающих производств представлена на рисунке 3.1.

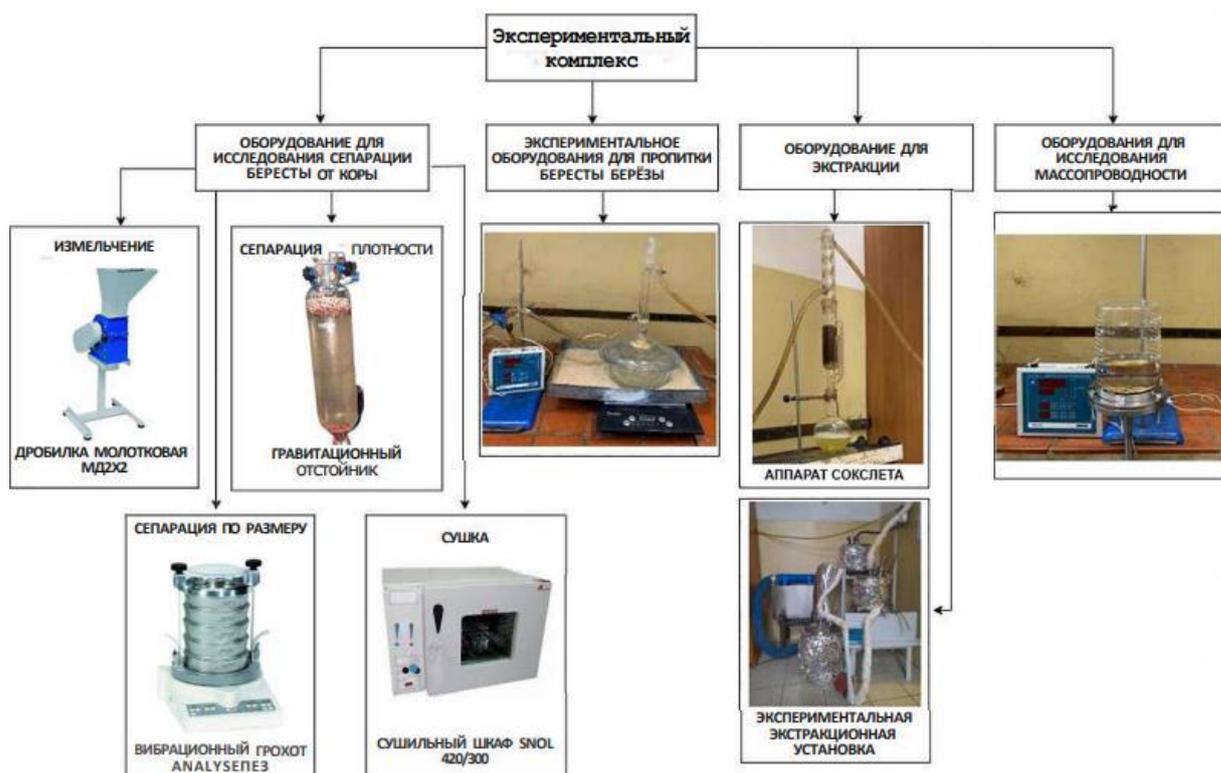


Рисунок 3.1 – Классификация оборудования экспериментального комплекса

Экспериментальный комплекс включает в себя:

- набор стандартного оборудования для исследования процесса сепарации коры на бересту и луб;
- установку для пропитки бересты;

- аппараты для экстрагирования бересты;
- установку для определения массопроводности бересты.

3.1.1 Установка для пропитки бересты берёзы толуолом

На рисунке 3.2. представлена установка для пропитки бересты берёзы.

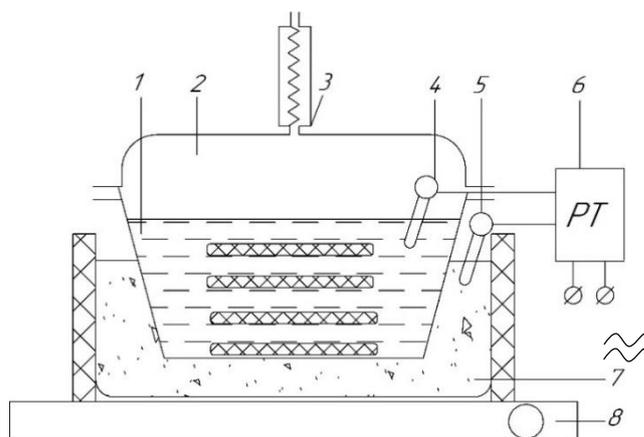


Рисунок 3.2 – Установка для пропитки бересты берёзы: а) принципиальная схема; б) внешний вид установки: ванна – 1; крышка ванны – 2; обратный холодильник – 3; датчики температуры – 4 и 5; регулятор температуры – 6; буферная ёмкость с песком – 7; индукционная плита – 8.

Эксперимент проводился следующим образом. Ванну 1 устанавливали в буферную емкость 7 с индукционной плитой 8. Непосредственно ванна 1 погружена в песок, что обеспечивает равномерный нагрев экстрагента. Далее в ванну заливался толуол и начинался процесс нагрева. Температура процесса пропитки менялась регулятором температуры 6 с датчиками 4 и 5, которые регистрировали значения температуры песка и толуола. При заданной температуре процесса в толуол погружали четыре пластины, которые поочередно вынимали на 1-й, 3-ей, 6-й и 10-й минутах пропитки и помещали в целлофановый пакет, который герметизировали и взвешивали. Определение содержания толуола в бересте производилось путем досушивания образцов до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

3.1.2 Установка для определения коэффициента массопроводности

Коэффициент массопроводности a_m отражает интенсивность теплового движения молекул и представляет собой количество вещества, переносимое в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентрации, равном единице [113].

Коэффициент массопроводности бересты при пропитке можно определить из соотношения:

$$a_m = \frac{\Delta m \cdot B}{F \cdot \Delta C \cdot \Delta \tau} \quad , \quad (3.1)$$

где Δm – изменение массы пластины бересты за время $\Delta \tau$, кг; B – толщина бересты, м; F – площадь поверхности образца бересты, м²; ΔC – разность концентраций толуола на противоположных плоскостях бересты, кг/кг; $\Delta \tau$ – период времени исследования, с.

Для определения временного показателя и расчёта коэффициента массопроводности разработана установка, представленная на рисунке 3.3.

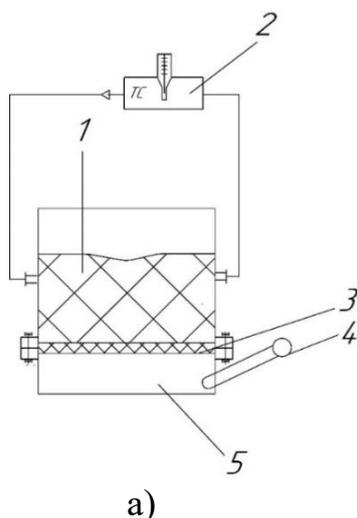


Рисунок 3.3 – Установки для определения массопроводности бересты берёзы: а) принципиальная схема; б) внешний вид установки: верхняя ёмкость с толуолом – 1; термостат с регулятором температуры – 2; образец бересты – 3; датчик концентрации толуола – 4; нижняя ёмкость – 5

Установка работает следующим образом. Между верхней 1 и нижней 5 ёмкостями устанавливается пластина бересты 3. В верхнюю ёмкость 1 заливается

нагретый до заданной температуры толуол из термостата 2. Для поддержания температуры осуществляется циркуляция толуола за счет циркуляционного насоса, находящегося в термостате 2. Нижняя емкость 5 является пустой и содержит датчик концентрации 4, который регистрирует пары толуола. Нагретый толуол пропитывает образец. При этом регистрируется время, в течение которого толуол окажется на противоположной поверхности бересты. Разность концентрации бересты на противоположных концах образца принимается равной 1 кг/кг.

Коэффициент массопроводности a_m отражает интенсивность теплового движения молекул и представляет собой количество толуола, переносимое в единицу времени через единицу поверхности при постоянном градиенте концентрации через опытный образец.

3.1.3 Установка для извлечения бетулина из коры берёзы

На рисунке 3.4 представлена принципиальная схема установки для экстракции бетулина.

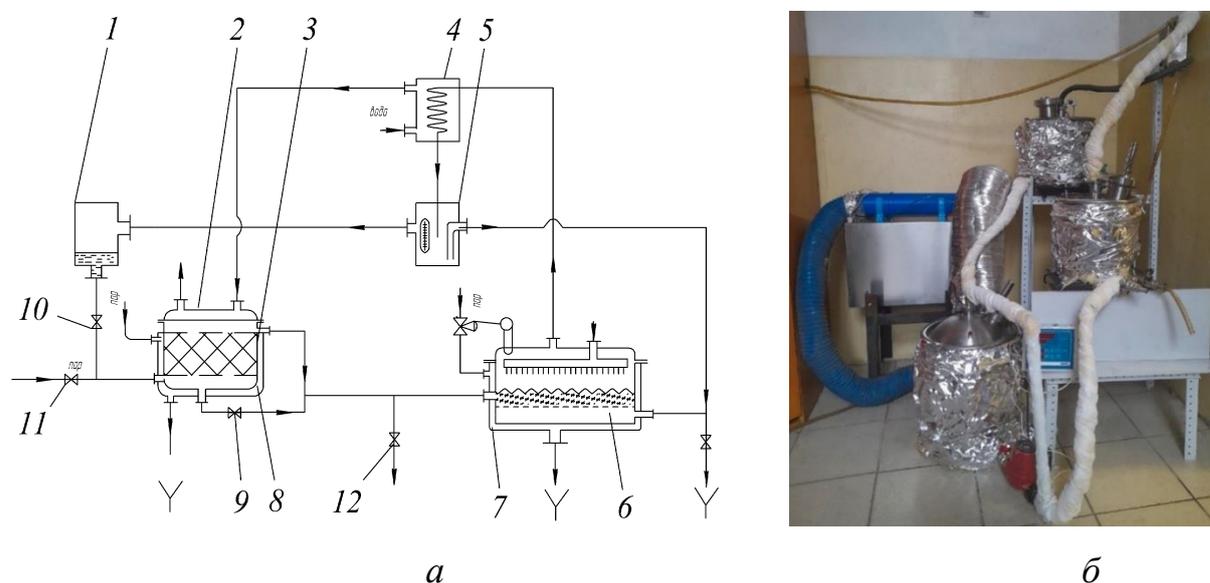


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) установки для экстракции бетулина: 1 – сборник экстрагента; 2 – охлаждаемая крышка экстрактора; 3 – экстрактор; 4 – конденсатор; 5 – флорентина; 6 – куб-испаритель; 7, 8 – рубашка; 9 – вентиль отвода экстракта; 10 – вентиль подвода экстрагента; 11 – вентиль для подачи пара, 12 – вентиль для отбора проб

Работа установки заключается в следующем: предварительно измельченную бересту загружают в экстрактор 3, затем в экстрактор заливают 9/10 объема толуола открытием вентиля 10, подают пар в рубашку 7, 8 и ведут прогрев, пропитку и экстракцию бересты в неподвижном слое экстрагента, через заданное времени снова открывают вентиль 10 и сливают остатки 1/10 от объема толуола, которые вытесняют экстракт с верхнего патрубка экстрактора в куб-испаритель.

В кубе-испарителе происходит совместное испарение воды и толуола и выделение кристаллов бетулина. Пары толуола и воды отводятся в конденсатор 4, образующийся конденсат стекает во флорентину 5. Хладагент из конденсатора поступает на охлаждающую крышку 2 экстрактора 3, выполняющую роль обратного холодильника. Во флорентине конденсат сепарируется на толуол и воду. Толуол через буферную емкость 1 поступает в экстрактор, а вода в куб-испаритель. После завершения экстрагирования открывают вентиль 9 и экстракт сливается в куб-испаритель 4. Извлечение остатков экстрагента из рафинированной бересты ведется подачей острого пара открытием вентиля 11. Отбор проб экстракта ведется через вентиль 12.

3.2 Методика исследований по сепарации коры березы на бересту и луб

В качестве сырья для исследования физических свойств использовалась свежая и сухая кора березы, полученная с луцильного станка. Кинетику влаго- и водонасыщения коры определяли при температурах 25 °С, 55 °С, 90 °С и 100 °С [63].

Влажность коры березы, а также отдельно луба и бересты определялась путем замера массы образцов после погружения в воду или насыщения паром. Температура воды поддерживалась термостатом. Насыщение паром проводили при атмосферном давлении и температуре 100 °С.

В результате проведенных исследований процесса влаго- и

водопоглощения коры березы были получены экспериментальные кинетические зависимости водо- и влагопоглощения при различных температурах. Влажность коры при пропитке вычисляли как отношение разности масс пропитанной ($m_{вл}$) и абсолютно сухой (m_c) коры к массе влажной коры ($m_{вл}$):

$$U = \frac{m_{вл} - m_c}{m_{вл}} \cdot 100 \% \quad (3.2)$$

Для осуществления процесса измельчения образцов применяли молотковую дробилку марки МД 2х2 со скоростью вращения ротора 1500 об/мин и выходным отверстием 5 мм. Время измельчения определялось по максимальному значению выхода требуемой фракции. Начальная влажность образцов коры составляла 25 %, 35 %, 45 % и 55 %. Сырье измельчалось до размеров 0,1 – 30 мм в течение 1-й, 2-х и 3-х мин, затем проводился ситовый анализ на вибро-ситовой установке ANALYSETTE 3 PRO. После сепарации каждая фракция с сита взвешивалась и рассчитывалась её доля – отношение массы фракции (m_i) к общей массе ($\sum m$).

По данным ситового анализа строились гистограммы распределения частиц по размерам при различных значениях начальной влажности и времени измельчения.

Плотность луба и бересты в зависимости от влажности материала определяли путем вымачивания образцов в воде при комнатной температуре. Плотность (ρ_U) каждого образца при влажности (U) в момент испытания вычислялась по соотношению:

$$\rho_U = \frac{m_{вл}}{V_U} = \frac{m_{вл}}{V_0 \cdot (1 + \beta \cdot U)}, \quad (3.3)$$

где $m_{вл}$, V_U – масса и объем, соответственно, образца при влажности U ; V_0 – объем абсолютно сухого образца; β – коэффициент разбухания (значение для луба – 0,77 [1], для бересты – 0,28 [110]).

Массу влажного материала можно выразить через массу сухого материала:

$$m_{вл} = \frac{m_c}{1 - U}. \quad (3.4)$$

Совместным решением (3.3) и (3.4) получаем аналитическое описание плотности луба и бересты от влажности через плотности абсолютно сухих образцов ρ_0 :

$$\rho_U = \frac{\rho_0}{(1+\beta \cdot U) \cdot (1-U)} \quad (3.5)$$

Кинетика гравитационного осаждения луба определяется визуально с помощью мензурок. В мензурку заливается вода, затем в воду погружается измельченная кора (смесь луба и бересты). В течение 10 минут проводится наблюдение за тем, как происходит осаждение частиц. Интенсивность осаждения луба рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta \tau}, \quad (3.5)$$

где ΔV – изменение объема осажденных частиц луба за время $\Delta \tau$.

Экспериментальные значения, приведенные в работе, получены усреднением трёх повторных измерений.

3.3 Анализ результатов математического и физического моделирования

Анализ результатов математического и физического моделирования является ключевым этапом в научных исследованиях, позволяющим оценить точность и применимость разработанных моделей. Важным шагом в этом процессе является сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, что позволяет выявить расхождения и понять возможные причины этих различий.

Кроме того, важно провести анализ чувствительности модели, чтобы определить, как изменения входных параметров влияют на конечные результаты. Это помогает выявить критические переменные, которые имеют наибольшее значение для точности модели.

Валидация модели также играет значительную роль – необходимо проверить ее адекватность с использованием статистических методов и кросс-валидации, что позволяет оценить устойчивость модели к различным наборам

данных. Анализ погрешностей включает в себя выявление источников ошибок, как систематических, так и случайных, а также использование статистических методов для оценки неопределенности результатов.

Интерпретация полученных данных позволяет выявить закономерности и сформулировать выводы, которые могут оказать влияние на дальнейшие исследования или практическое применение. Визуализация данных с помощью графиков и диаграмм делает результаты более наглядными и понятными, что способствует их лучшему восприятию.

3.3.1 Анализ результатов исследований по сепарации луба от бересты берёзы

В результате проведенных исследований процесса влаго- и водопоглощения коры берёзы были получены экспериментальные кинетические зависимости водо- и влагопоглощения при различных температурах.

Результаты измерений кинетики водо- и влагопоглощения при различных температурах, рассчитанных по уравнению (3.1), представлены на рисунке 3.5.

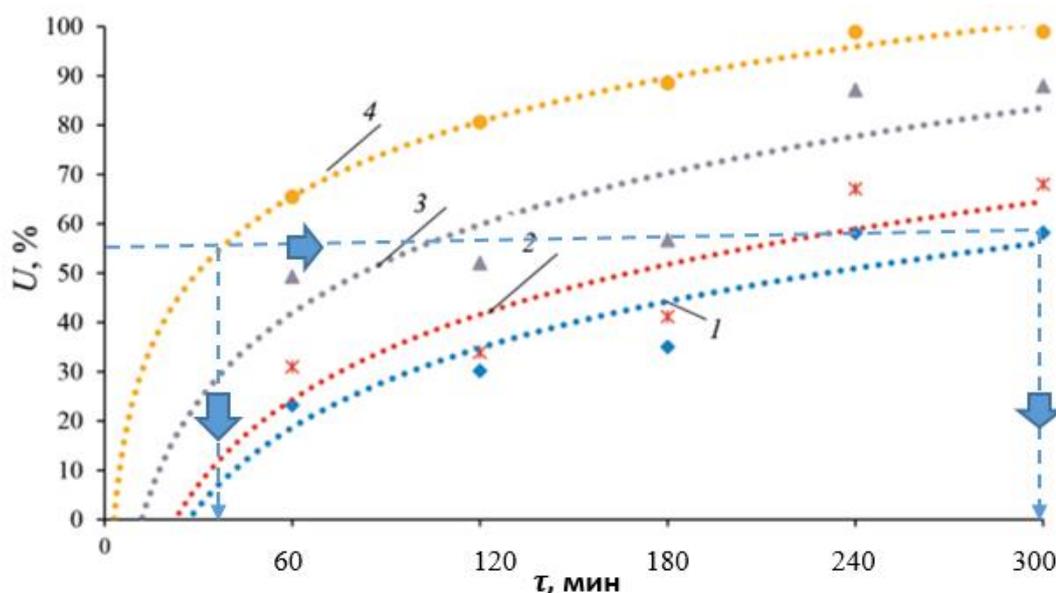


Рисунок 3.5 – Кинетика поглощения воды корой берёзы при различных температурах: водопоглощение: 1 – при 25 °C; 2 – при 55 °C; 3 – при 90 °C; 4 – влагопоглощение насыщенным паром при 100 °C

Анализ представленных кривых показывает, что водопоглощение до влажности 55 % в воде без подогрева составляет 300 мин, а в среде насыщенного пара при 100 °С около 40 мин. Для ускорения процесса увлажнения «сухой» коры целесообразно вести влагопоглощение в среде влажного насыщенного пара при атмосферном давлении.

На рисунке 3.6 представлены гистограммы распределение частиц, измельченных в молотковой дробилке при различных начальных влажностях коры.

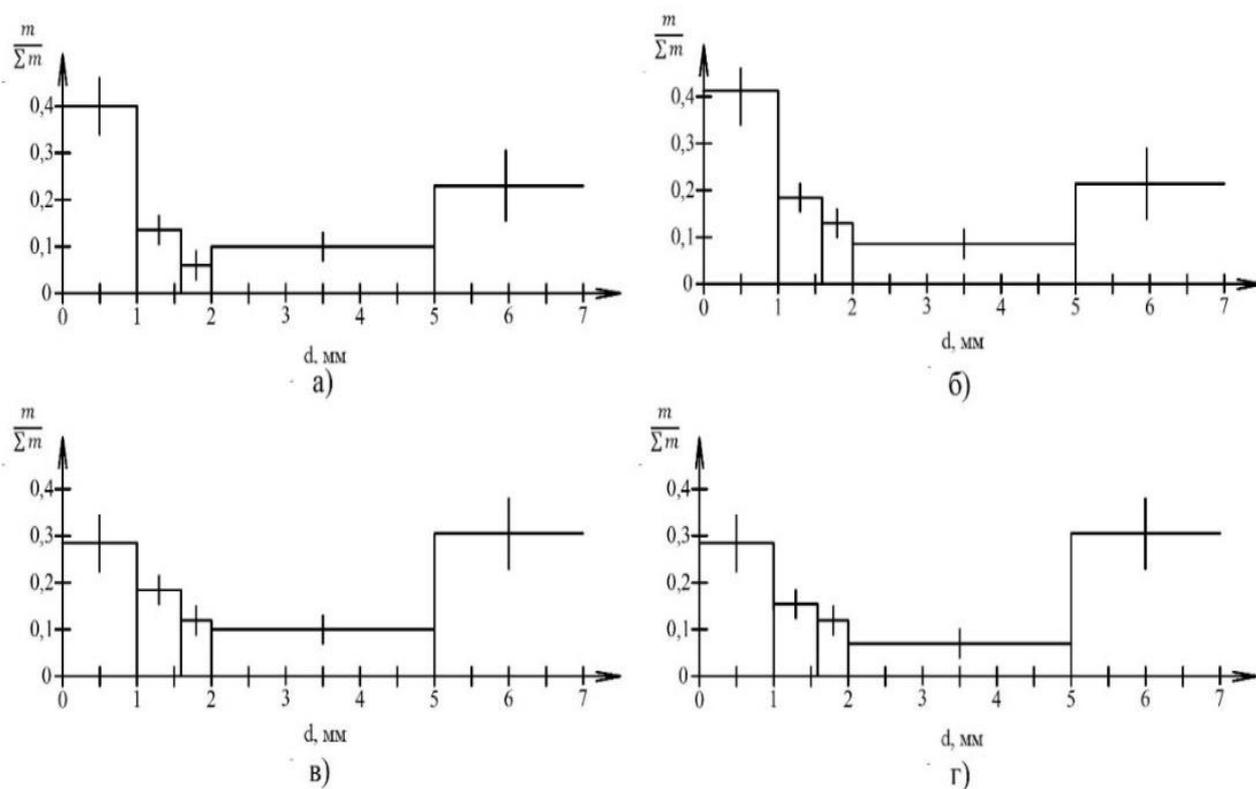


Рисунок 3.6 – Гистограмма распределения частиц коры, измельченных в молотковой дробилке при различной начальной влажностях: а) 25 %; б) 35 %; в) 45 %; г) 55 %

Обработкой полученных гистограмм построены зависимости выхода удельных фракций от начальной влажности коры (см. рис. 3.7).

Анализ приведенных зависимостей показывает, что в диапазоне влажности 42–52% достигается максимальное значение крупной фракции ($d > 2$ мм), которая содержит значительное количество бересты с бетулином. Это связано с тем, что в этом диапазоне влажности структура коры становится более пластичной и податливой, что способствует более эффективному отделению крупных частиц от мелких. При влажности ниже 42% кора может быть слишком

сухой и хрупкой, что приводит к образованию большего количества мелкой фракции и снижению выхода бересты. В то же время, при влажности выше 52% кора может стать излишне влажной, что также негативно сказывается на процессе экстракции: увеличивается вязкость и затрудняется отделение крупных фракций.

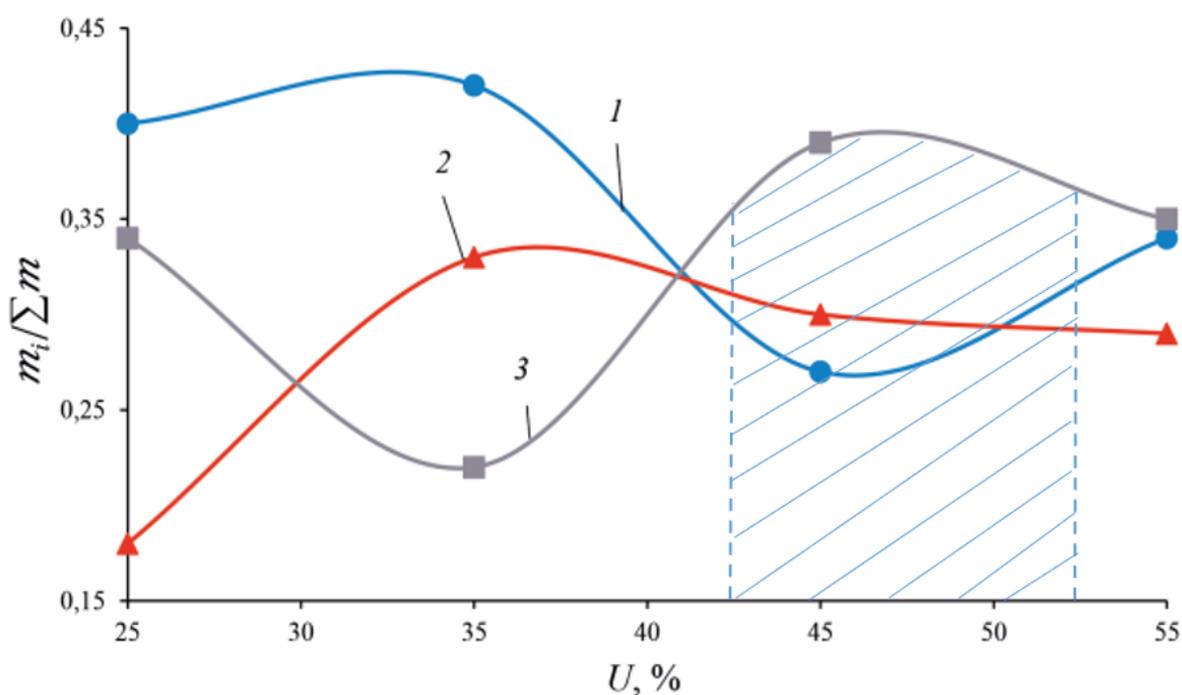


Рисунок 3.7 – Выход удельных фракций от начальной влажности коры: 1 – мелкая фракция ($d = 0 \div 1$); 2 – средняя фракция ($d = 1 \div 2$); 3 – крупная фракция ($d > 2$ мм)

Визуальный анализ частиц на ситах показывает, что частицы размером более 2 мм представляют практически чистую бересту, а частицы менее 1 мм представляют, в основном, луб коры с небольшой примесью бересты. Поэтому сепарируемость измельченных частиц целесообразно исследовать в диапазоне их размеров 1 – 2 мм. Для этих целей измельченные частицы коры распределены на 3 фракции: крупная фракция – более 2 мм, средняя фракция 1 – 2 мм, мелкая фракция – менее 1 мм.

На рисунке 3.8 представлены кривые средних значений выхода удельных масс фракций от времени измельчения, полученные обработкой гистограмм распределения частиц коры с начальной влажности 42 – 55 %, измельченных в молотковой дробилке.

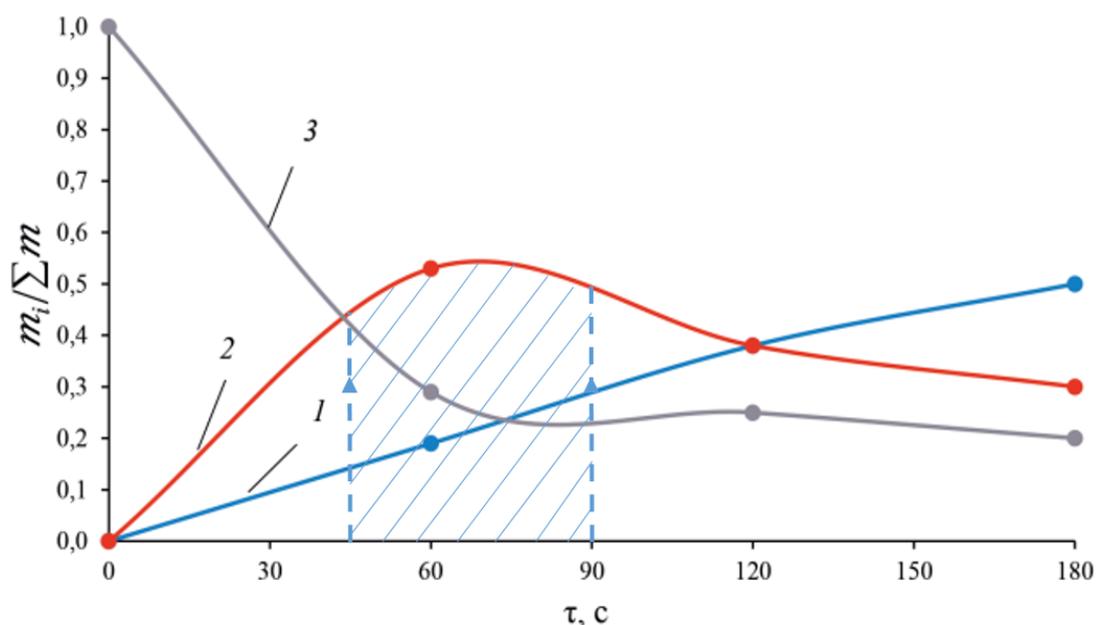


Рисунок 3.8 – Зависимость выхода удельных масс фракций от продолжительности измельчения в молотковой дробилке: 1 – мелкая фракция (<1 мм); 2 – средняя; 3 – крупная (> 2 мм)

Анализ кривых показывает, что с увеличением времени измельчения коры более 90 секунд повышается удельный выход мелкой фракции, который приводит к большим потерям бересты. При времени измельчения менее 45 секунд в частицах с размерами более 5 мм визуализируется наличие луба, то есть происходит некачественная сепарация при измельчении. Поэтому оптимальная продолжительность процесса измельчения коры в молотковой дробилке при скорости вращения ротора 1500 об/мин составляет 45 – 90 секунд, при этом наблюдается максимальный выход средней фракции (кривая 2).

Рациональное время измельчения в молотковых дробилках других типов может быть определено в соответствии с приведённой методикой. На рисунке 3.9 представлены экспериментальные и расчетные (рассчитаны по соотношению (3.4)) зависимости плотности луба и бересты от влажности. Эти данные подчеркивают важность точного контроля влажности и времени измельчения для достижения оптимального выхода полезных веществ. В дальнейшем, результаты данного исследования могут быть использованы для разработки рекомендаций по улучшению технологических процессов переработки коры, что, в свою очередь, позволит повысить эффективность производства и снизить потери сырья.

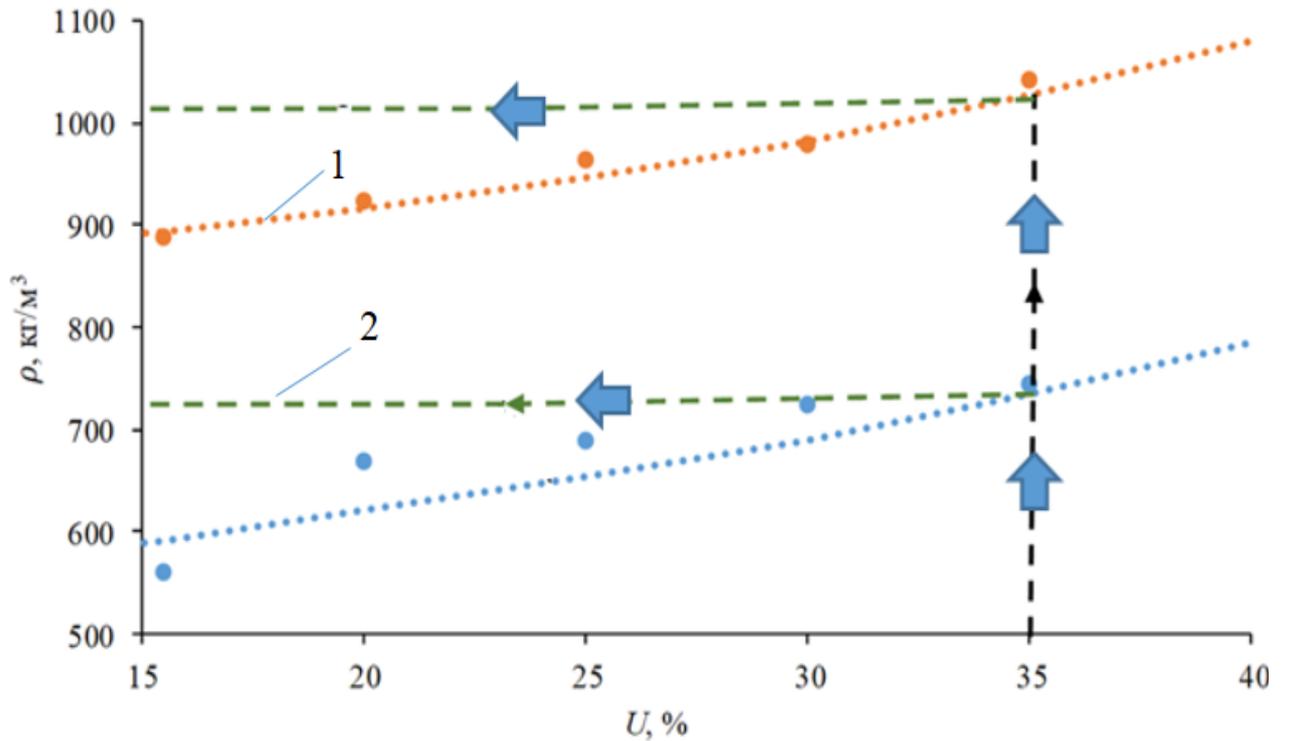


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности бересты и луба от влажности частиц:
1 – луб; 2 – береста

Среднеквадратичное отклонение расчетных зависимостей от экспериментальных данных не превышает 18%. Это свидетельствует о высокой точности разработанной модели и ее способности адекватно описывать процесс изменения плотности в зависимости от влажности. Анализ кривой показывает, что плотность луба при влажности более 35% превышает плотность воды, что делает его потенциально пригодным для применения в процессах сепарации. При этом плотность бересты значительно меньше, что указывает на возможность эффективной гравитационной сепарации в водной среде при измельчении коры с влажностью 42–52%.

Такой подход может быть использован для оптимизации технологических процессов, позволяя извлекать луб с минимальными потерями и повышая эффективность переработки. Правильный выбор условий измельчения и последующей сепарации может существенно повлиять на качество конечного продукта и его экономическую целесообразность.

На рисунке 3.10 приведены экспериментальные кривые влагопоглощения для луба и бересты при нормальной температуре.

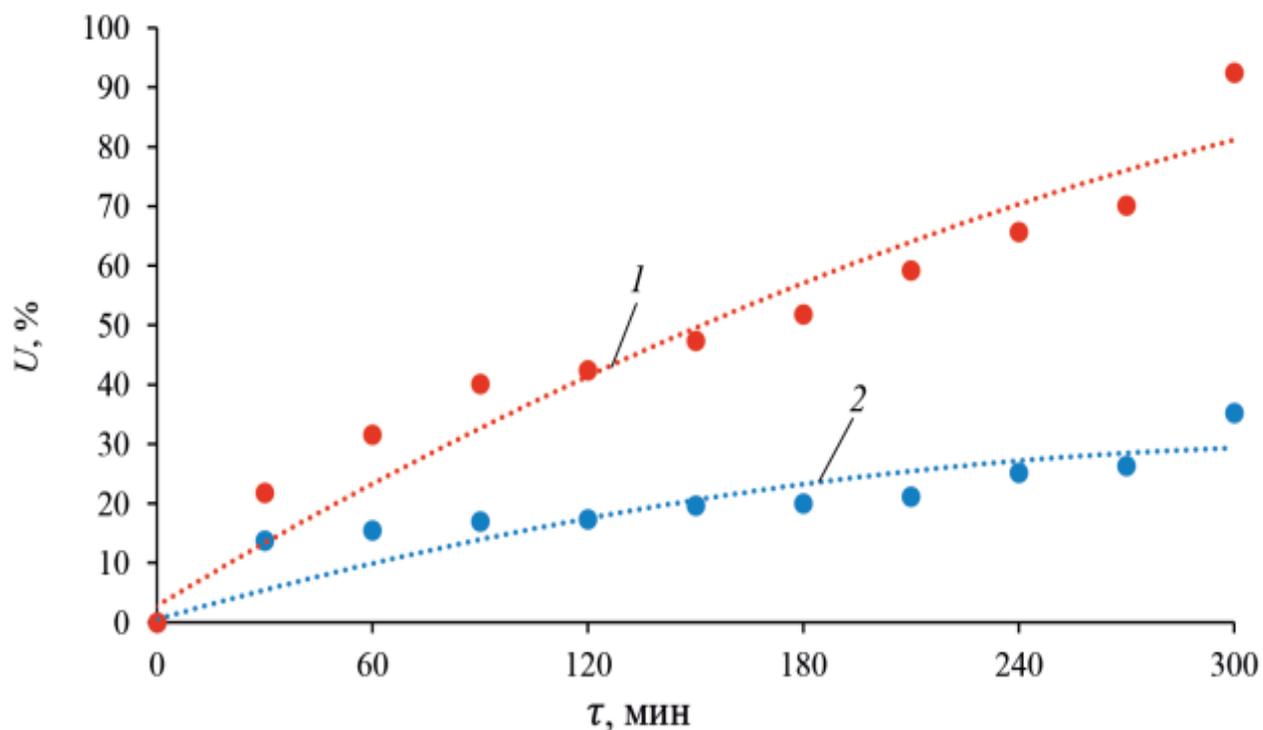


Рисунок 3.10 – Кинетическая зависимость влагопоглощения: 1 – луб; 2 – береста

Анализ кривых показывает, что береста в отличие от луба значительно медленнее поглощает воду. Это связано с тем, что в бересте содержится до 40 % нерастворимого в воде бетулина. Вышеприведенное позволяет сделать вывод о возможности сепарации бересты от луба путем погружения измельченной коры в воду.

На рисунке 3.11 приведены кинетические гистограммы интенсивности осаждения измельченной коры при различных размерах частиц. Интенсивность осаждения характеризуется объемом частиц луба (см^3), выпавших в осадок за единицу времени (с), и определяется в соответствии с соотношением (3.5).

При размере частиц менее 1 мм (рис. 3.11, а) наблюдается плавное снижение интенсивности осаждения луба в течение 9 минут. Длительность процесса осаждения этой фракции объясняется плохой впитываемостью слоя мелких частиц водой без предварительного перемешивания частиц.

Мелкие частицы обладают большей адгезией между собой, делая слой частиц менее проницаемым для воды.

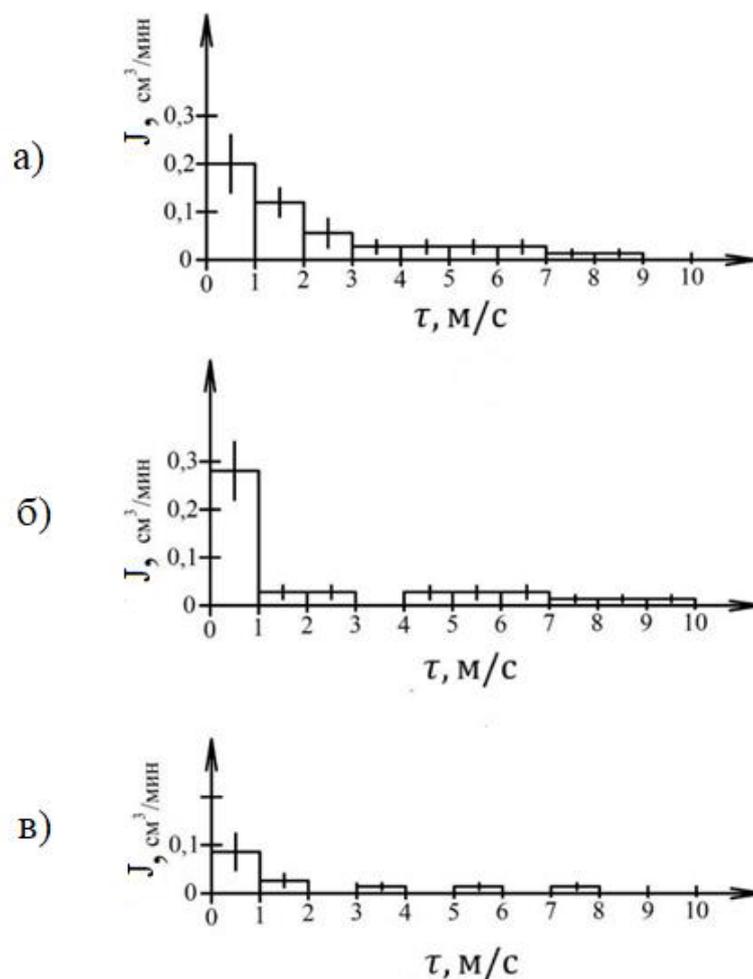


Рисунок 3.11 – Кинетические гистограммы интенсивности осаждения измельченной коры: а) менее 1 мм; б) 1 – 2 мм; в) более 2 мм

При размере частиц 1 – 2 мм (см. рис. 3.11, б) наблюдается массовое осаждение измельченных частиц луба в течение первой минуты. Это объясняется более быстрой смачиваемостью средней фракции, вследствие всплывания бересты из слоя измельченных частиц коры и возникающего при этом естественного перемешивания.

Объем всплывших частиц при этом составляет $\approx 30\%$. Такой процесс осаждения способствует более эффективному отделению луба от бересты, что, в свою очередь, может повысить общую эффективность переработки. Кроме того, наблюдаемое явление может служить основой для дальнейших исследований,

направленных на оптимизацию параметров измельчения и сепарации, что позволит улучшить качество конечного продукта.

При размере частиц более 2 мм (рис. 3.11, в), вследствие небольшого содержания луба, отмечается малая интенсивность осаждение частиц. Объем осажденного луба из крупной фракции не превышает 4 %.

Анализ приведенных данных показывает, что интенсивность осаждения луба различается в зависимости от размеров частиц. Частицы луба быстро впитывают в себя воду и уходят в осадок в течение 8 – 10 минут. За это время береста, при её наличии, не успевает набрать влагу, её плотность меньше плотности воды, и она всплывает на поверхность.

В результате исследований процесса сепарации коры на бересту и луб:

- выявлена рациональная влажность коры березы, при которой отмечается максимальный выход фракции, подлежащей сепарации;
- определена кинетическая зависимость влаго- и водопоглощения коры березы от температуры процесса, позволяющая рекомендовать рациональный режим увлажнения сухой коры березы;
- получены зависимости плотности бересты и луба от влажности, которые показывают, что при влажности измельченной коры более 35 % происходит гравитационная сепарация бересты от луба в водной среде.

Анализ результатов исследований свойств коры березы, влияющих на сепарацию бересты от луба, показал целесообразность проведения измельчения коры в молотковой дробилке со скоростью вращения ротора 1500 об/мин с влажностью материала 42 – 52 % в течение 45 – 90 сек с дальнейшей классификацией измельченных частиц на три фракции:

- крупную фракцию с размерами частиц более 2 мм с преимущественным содержанием бересты;
- среднюю фракцию с размерами частиц 1 – 2 мм с содержанием бересты более 30 %;
- мелкую фракцию с размерами частиц менее 1 мм с преимущественно содержанием луба.

Бересту из средней фракции следует выделить гравитационным осаждением в воде в течении 3 – 10 минут.

Выявленные оптимальные режимные параметры процесса сепарации бересты от луба, позволяют получить конечные продукты более высокого качества, в частности бетулина.

3.3.2 Анализ результатов определения коэффициента массопроводности

В результате проведенных экспериментальных исследований и расчетов получена зависимость коэффициента массопроводности бересты березы от температуры при пропитке толуолом (рис. 3.12).

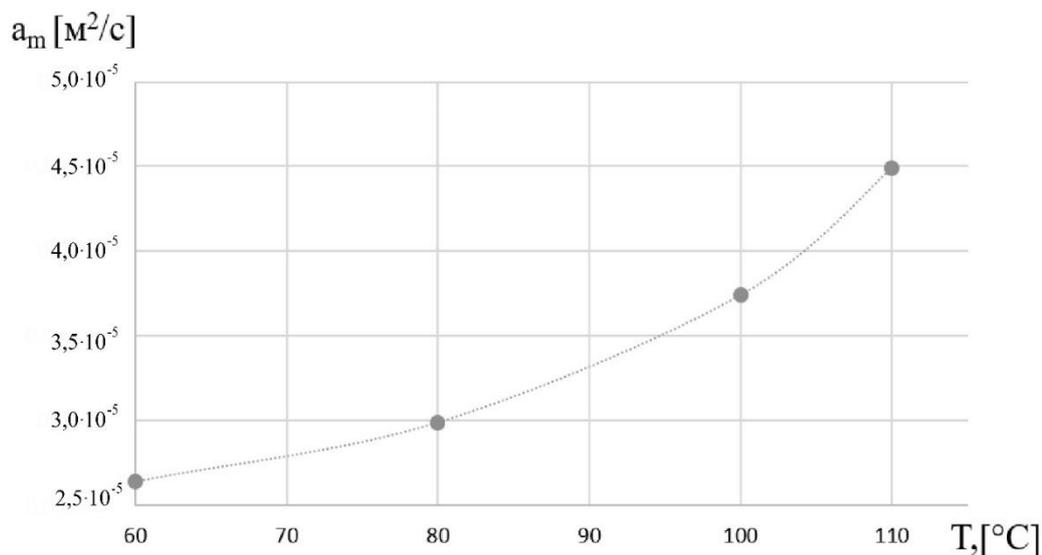


Рисунок 3.12 – Зависимость коэффициента массопроводности бересты березы от температуры при пропитке толуолом

Анализ кривой показывает, что с повышением температуры коэффициент массопроводности возрастает по параболическому закону. При температуре кипения толуола, равной 110 °С, наблюдается её максимальное значение. Кроме того, проведенные ранее исследования [13, 22, 27, 31, 35] показали, что в бересте березы содержится до 38 % бетулина, который хорошо растворяется при температуре кипения толуола.

Обработкой экспериментальных данных получена расчётная

зависимость коэффициента массопроводности от температуры для исследуемого диапазона температур:

$$a_m = 6,5 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 7,35 \cdot 10^{-7} \cdot T + 4,71 \cdot 10^{-5}. \quad (3.8)$$

Полученная квадратичная зависимость отражает нелинейный характер изменения диффузионной способности бетулина в толуоле с ростом температуры. Увеличение коэффициента массопроводности обусловлено снижением вязкости растворителя и повышением кинетической энергии молекул, что способствует ускорению диффузии целевого компонента из пор бересты в объём экстрагента.

3.3.3 Анализ результатов исследований процессов прогрева и пропитки бересты

На рисунке 3.13 представлены расчетные кинетические кривые температуры бересты в толуоле, полученные моделированием зависимости (2.7).

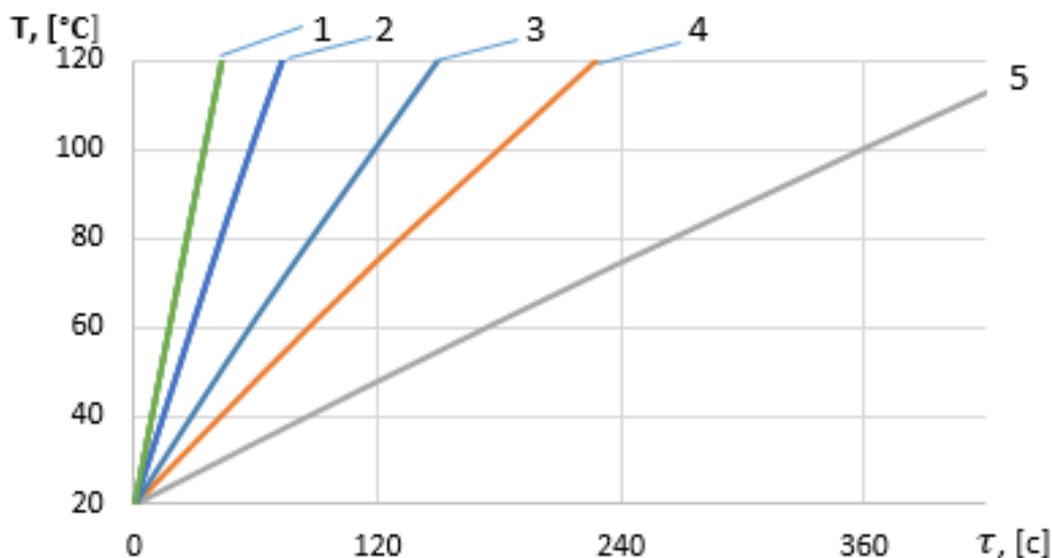


Рисунок 3.13 – Кинетические зависимости средней температуры бересты берёзы при различных мощностях нагревательного элемента: 1 – $N = 20$ кВт; 2 – $N = 12$ кВт; 3 – $N = 6$ кВт; 4 – $N = 4$ кВт; 5 – $N = 2$ кВт

Анализ кривых показывает, что температура бересты берёзы находится, практически, в линейной зависимости от времени нагрева. Это наблюдение может

быть объяснено несколькими факторами, которые влияют на теплопередачу и физические свойства материала. Линейная зависимость температуры бересты от времени нагрева может указывать на стабильный источник тепла, обеспечивающий равномерный прогрев материала. При постоянной температуре и однородной структуре береста будет нагреваться пропорционально времени, что говорит об отсутствии значительных тепловых потерь.

Кроме того, такая зависимость может быть связана с теплоемкостью бересты. Если теплоемкость остаётся постоянной в исследуемом диапазоне температур, это также способствует линейному увеличению температуры.

На рисунке 3.14 представлена зависимость времени нагрева бересты в толуоле до заданной температуры T_k от мощности нагревательного элемента N .

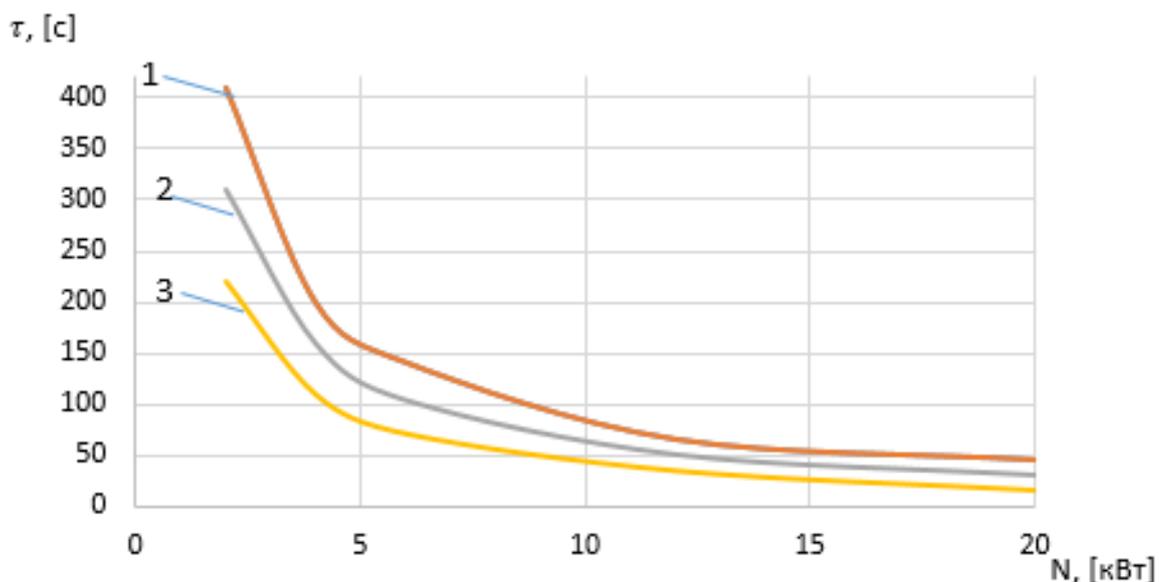


Рисунок 3.14 – Зависимость времени нагрева бересты берёзы до заданной температуры от мощности нагревательного элемента: 1 – $T_k = 110^\circ\text{C}$; 2 – $T_k = 90^\circ\text{C}$; 3 – $T_k = 70^\circ\text{C}$

Приведенные зависимости, носящие экспоненциальный характер, могут быть использованы при проектировании промышленных установок на этапе выбора мощности нагревательного элемента в зависимости от модуля процесса экстракции и требуемого времени нагрева бересты до заданной температуры.

На рисунках 3.15 и 3.16 приведены результаты математического

моделирования в виде динамических кривых локальной температуры бересты и локальной концентрации толуола в бересте при пропитке толуолом с температурой 110 °С. Выбор температуры обусловлен температурой кипения толуола, при которой достигается максимальная массопроводность и, соответственно, минимальное время пропитки бересты.

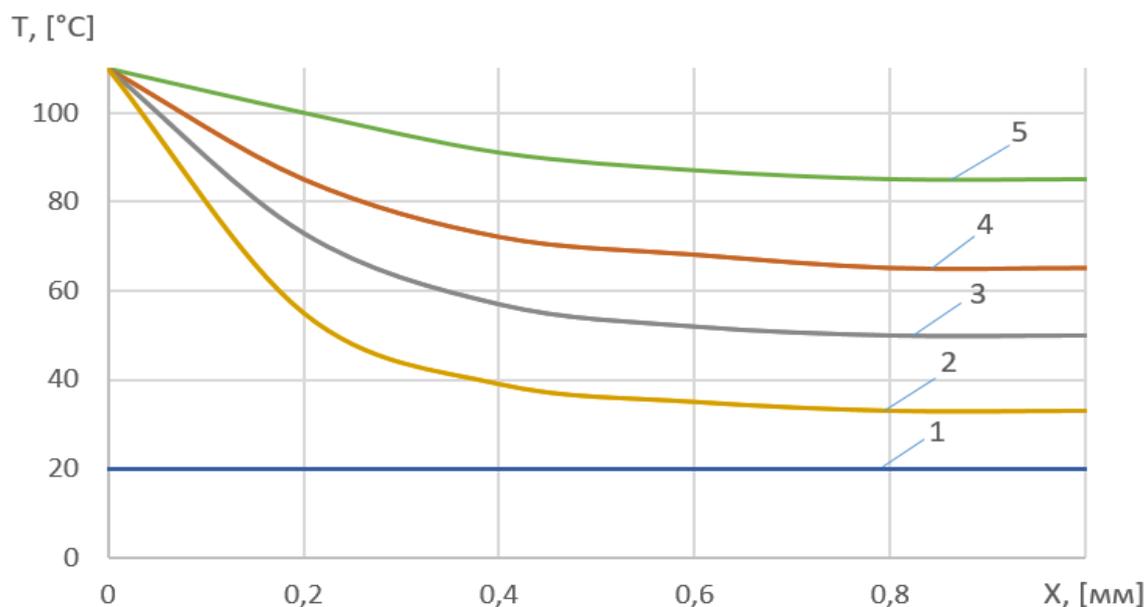


Рисунок 3.15 – Зависимости локальной температуры бересты березы от времени пропитки толуолом: 1 – $\tau = 0$ мин; 2 – $\tau = 0,5$ мин; 3 – $\tau = 1$ мин; 4 – $\tau = 3$ мин; 5 – $\tau = 10$ мин

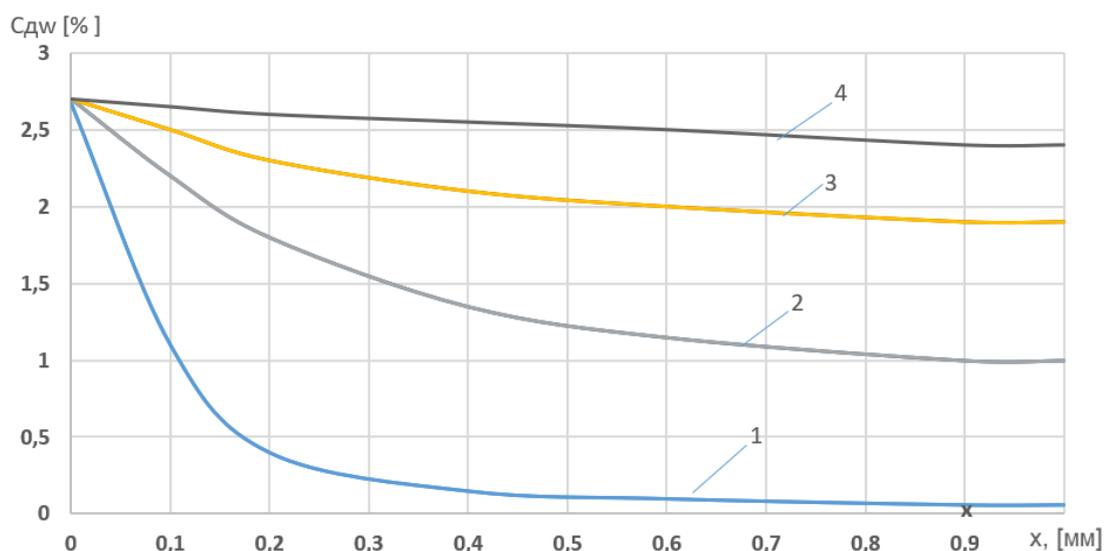


Рисунок 3.16 – Зависимости локальной концентрации толуола в бересте березы от времени пропитки: 1 – $\tau = 1$ мин; 2 – $\tau = 3$ мин; 3 – $\tau = 6$ мин; 4 – $\tau = 10$ мин

Анализ динамических кривых показывает, что через 10 минут температура в центре бересты превышает 80 °С, разница локальных значений концентрации толуола на поверхности и в центре бересты не превышает 12 %.

Представленные данные позволили получить расчётную кинетическую кривую средней концентрации толуола в бересте в процессе пропитки, представленную на рис. 3.17. На рисунке точками отображены экспериментальные данные, а линиями – расчётные данные.

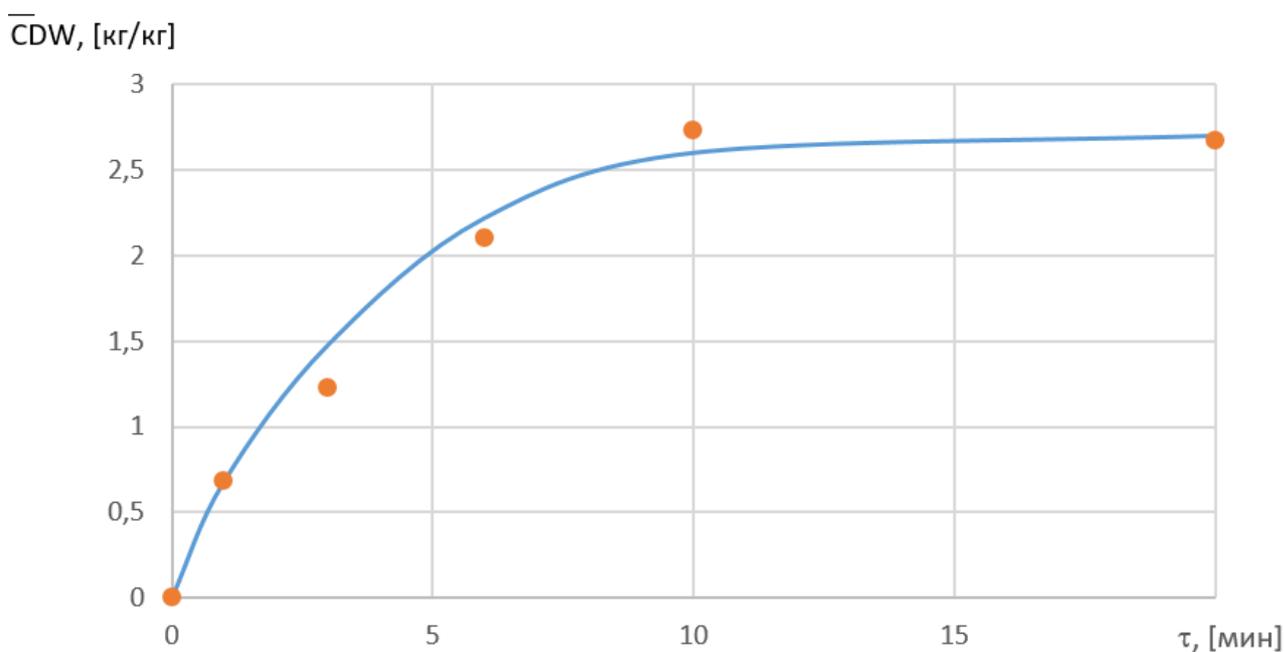


Рисунок 3.17 – Кинетическая кривая концентрации толуола в бересте при температуре пропитки 110 °С

Из анализа кривых видно, что интенсивная пропитка бересты ведется в течение 10 минут. Далее скорость пропитки бересты экстрагентом заметно снижается, что может быть связано с уменьшением доступных участков для диффузии экстрагента. Небольшое увеличение текущей массы образцов после 10 минут вызвано замещением бетулина в бересте толуолом, имеющим более высокую плотность. Это замещение также указывает на физико-химические процессы, происходящие в материале, которые могут быть интересны для дальнейшего изучения. Таким образом, процесс пропитки целесообразно ограничить 10-ю минутами, чтобы обеспечить максимальную эффективность.

Расхождение между расчетными и экспериментальными данными не превышает 13 %, что говорит об адекватности разработанной модели и подтверждает ее применимость в практических условиях. Эти результаты открывают новые возможности для оптимизации технологии экстракции и позволяют лучше понять механизмы взаимодействия экстрагентов с берестой.

3.3.4 Анализ результатов экстракции бетулина из частиц бересты

Данные для моделирования: толщина частиц бересты $S = 1$ мм; $m_c = 1$ кг; исходное содержание бетулина в бересте 0,34 кг/кг; исходная масса бетулина 0,340 кг; температура экстракции 110 °С; $M = 2,5$; начальная масса толуола 2,5 кг; $a_m = 7,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с; $K = 0,9$.

На рис. 3.18 приведены расчетные кривые распределения бетулина в частице бересты в различные моменты времени при экстрагировании без подачи в экстрактор свежего экстрагента. Расчетные зависимости получены моделированием процесса с помощью дифференциальных уравнений (2.4) и (3.7) при краевых условиях (2.6) и (2.7). Анализ кривых показывает, что расчетное содержание бетулина по толщине частицы со временем падает, но на ее поверхности ($x = 0$) возрастает. Это объясняется насыщением экстрагента толуола экстрагируемым компонентом бетулином.

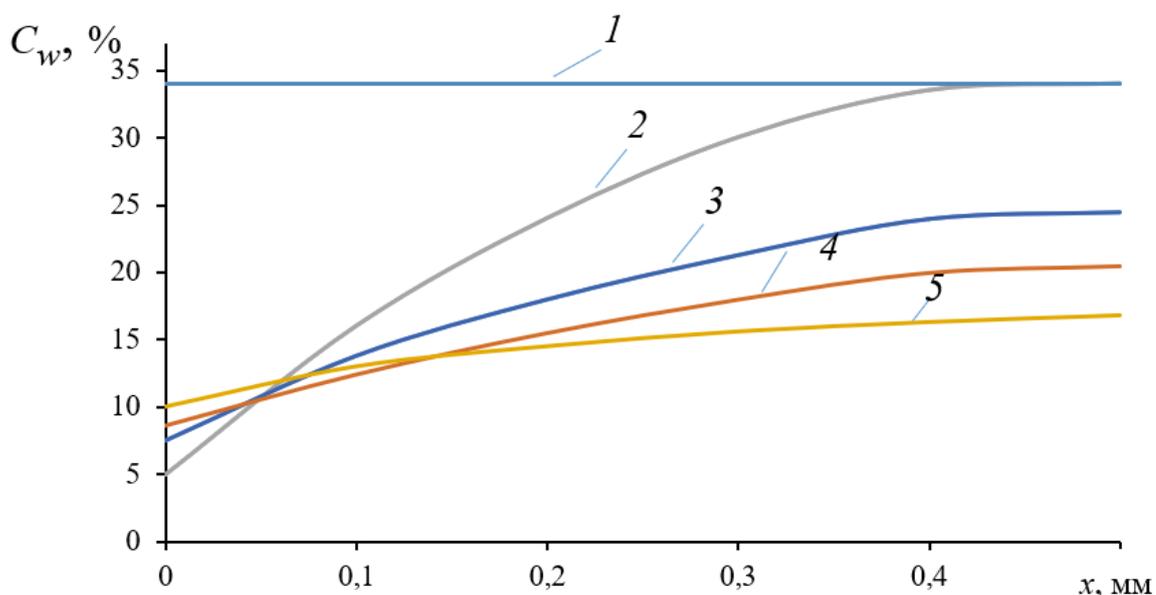


Рисунок 3.18 – Распределение бетулина в бересте по сечению частицы при продолжительности экстракции, мин: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 90

На рисунке 3.19 представлены как расчетные, так и экспериментальные данные, касающиеся кинетики выделения бетулина из бересты в толуоле. Эти данные были получены в результате систематических исследований, направленных на изучение динамики экстракции бетулина, что имеет важное значение для разработки эффективных методов его извлечения и применения.

Для повышения надежности и воспроизводимости результатов эксперименты были проведены трижды. На графиках представлены средние арифметические значения, что позволяет минимизировать влияние случайных ошибок и колебаний, возникающих в процессе отдельных опытов. Такой методологический подход способствует увеличению точности и достоверности полученных данных, что является критически важным для дальнейшего анализа и интерпретации результатов.

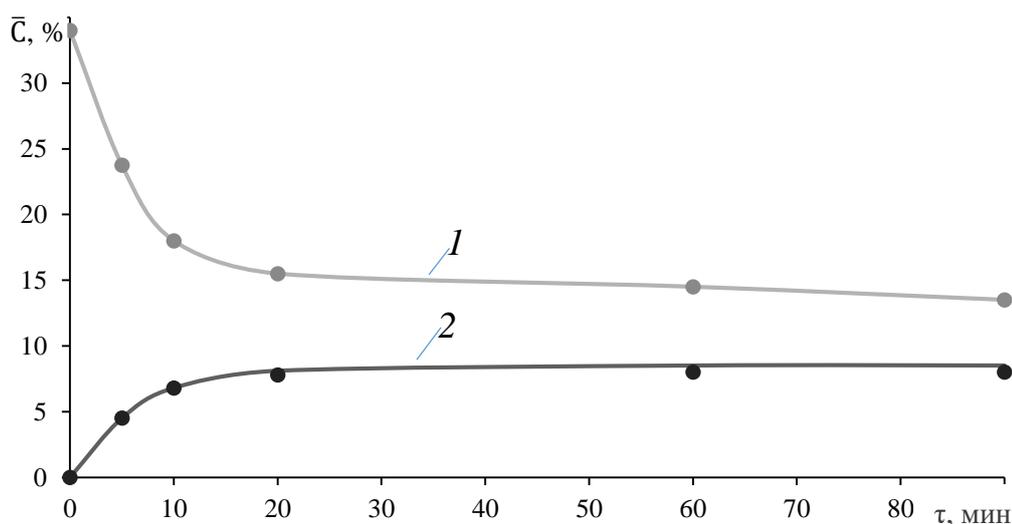


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые средних значений: содержания бетулина в бересте (1) и в толуоле (2)

Из анализа кривых рис. 3.19 видно, что за первые 20 мин из бересты уходит 23 % бетулина, а в течение следующих 70 мин – лишь 2,5 %, что говорит о резком падении скорости процесса экстракции на этом участке. Данный факт объясняется уменьшением градиента содержания бетулина по сечению бересты вследствие увеличения его концентрации на поверхности при $x = 0$ (см. рис. 3.18). Поэтому продолжительность 1-й стадии экстракции при гидромодуле $M = 2,5$ целесообразно ограничить 20-ю минутами.

Средняя скорость процесса экстракции на 1-й стадии определяется из соотношения:

$$N_1 = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{39 - 16}{20} = 1,15 \text{ \% / мин.} \quad (3.9)$$

В следующие 20 мин скорость процесса составляет:

$$N_1 = \frac{16 - 14,5}{20} = 0,075 \text{ \% / мин.} \quad (3.10)$$

На 2-й стадии экстракцию ведут с подачей свежего экстрагента, поэтому концентрация экстракта, в отличие от 1-й стадии, зависит не только от продолжительности, но и от текущей высоты аппарата, на которой протекает процесс экстрагирования.

На рис. 3.20 представлены динамические кривые содержания бетулина в бересте, полученные при подаче свежего экстрагента с расходом 22,5 кг/ч, рассчитанные на текущих высотах: $h_1 = 0$; $h_2 = 1/2H$; $h_3 = H$.

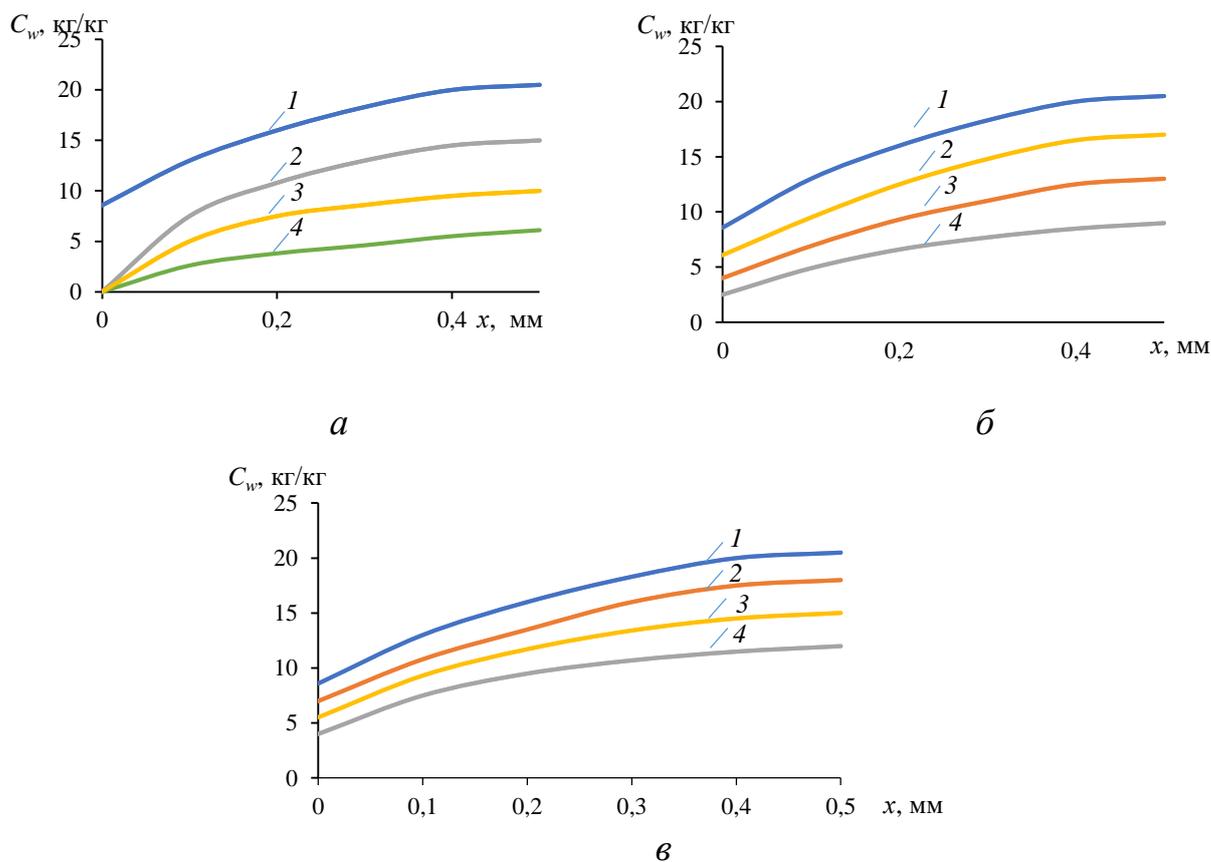


Рисунок 3.20 – Динамика локальных значений содержаний бетулина в бересте на разных высотах экстрактора, м: а) 0; б) $1/2H$; в) H (обозначения 1–4 соответствуют обозначениям 1–4 на рис. 3.18)

Анализ показывает, что локальные концентрации бетулина в исходной бересте (после 1-й стадии экстракции) одинаковы по высоте экстрактора. С увеличением текущей высоты экстрактора скорость удаления бетулина замедляется. Это связано с увеличением локальной концентрации бетулина в толуоле по высоте.

На рис. 3.21 приведены экспериментальные и расчетные данные по изменению среднего содержания бетулина в бересте на разных высотах экстрактора (рис. 3.21, а) и по всему аппарату (рис. 3.21, б) с течением времени. Анализ кривых (рис. 3.21, а) показывает, что расхождение между расчетными и экспериментальными результатами по высоте аппарата возрастает с 15 до 20 %. Экспериментальные данные говорят о более низком содержании бетулина в бересте с увеличением высоты отбора проб. Это объясняется тем, что начальные условия выбраны без учета продолжительности 1-й стадии процесса экстракции до момента достижения свежим растворителем моделируемой высоты.

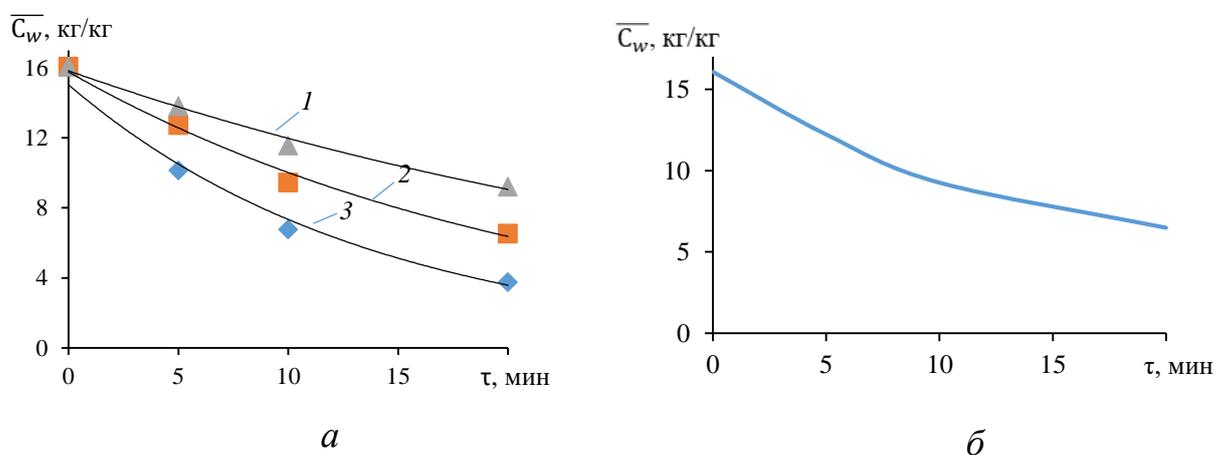


Рисунок 3.21 – Зависимость среднего содержания бетулина в бересте от продолжительности процесса экстракции: а) на высотах: 1 – 0; 2 – 1/2H; 3 – H; б) по всему аппарату

Общий анализ кривых на рисунке 3.20 и 3.21 свидетельствует о том, что в конце 2-й стадии экстракции концентрация бетулина в бересте разная по сечению частиц и по высоте экстрактора. Поэтому при организации процесса экстракции следует предусмотреть 3-ю стадию – период стабилизации

содержания бетулина по высоте и по сечению частиц.

По результатам обработки кинетической зависимости, представленной на рисунке 3.21, б, определена средняя скорость экстракции на 2-й стадии:

$$N_{II} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{16 - 6,5}{20} = 0,45 \text{ \%}/\text{мин.} \quad (3.11)$$

Из соотношений (3.10) и (3.11) можно рассчитать увеличение скорости процесса за счет подачи свежего толуола:

$$n = \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{0,450}{0,075} = 6. \quad (3.12)$$

Таким образом, организация процесса в 2 стадии с введением свежего толуола на 2-м этапе увеличивает скорость экстракции в 6 раз и сокращает, тем самым, общее время экстракции при заданных исходных данных.

Анализ результатов моделирования процесса экстракции доказал целесообразность ведения процесса в две последовательные стадии: без подачи свежего экстрагента на I стадии и при экстрагировании сырья с непрерывной подачей свежего экстрагента на II стадии. Благодаря организации процесса в две стадии значительно повышается скорость извлечения бетулина. Однако, как показали исследования, к концу второй стадии содержание бетулина в бересте и в экстрагенте как по сечению частиц, так и по высоте экстрактора становится неравномерным. Поэтому предлагаем дополнить процесс экстракции 3-й стадией без подачи свежего экстрагента с целью выравнивания концентрации бетулина.

шиберной заслонкой 4, газодувки 5, парового калорифера 6, вентиля 7 для подачи влажного водяного пара, молотковой дробилки 8 с шиберной заслонкой 9 для выгрузки неизмельченных частиц и перфорированной обечайкой 10 для удаления измельченных частиц, вибрационного сепаратора 11 с ситами 12, буферных накопителей 13 и 15, роторно-ножевой мельницы 14, смесителя 16, гравитационного осадителя – флорентины 17, фильтрующих аппаратов 18 и 19, экстрактора 20, оснащенного рубашкой 21 с охлаждаемой крышкой 22 экстрактора 20, куба-испарителя 23 с вентилем 24 подачи пара с датчиком температуры, коллектора 25, рубашки 26 и фильтрующей перегородки 27, конденсатора 28, флорентины 29 со смотровым стеклом, буферной емкости 30; вентиля 31, сепаратора 32, вентиля 33, 34, 35.

Работа установки осуществляется следующим образом. Кора березы после грубого измельчения в рубительной машине 1 до размеров не более 35 мм подается в сушильную камеру 3, где обрабатывается рециркулирующим теплоносителем, подаваемым газодувкой 5 через калорифер 6 в случае свежего сырья.

При переработке сухой коры сырье сначала обрабатывается влажным насыщенным паром, а затем подсушивается. Порция подсушенной коры бересты с влагосодержанием 42 – 52 % открытием заслонки 4 подается в молотковую дробилку МД - 2х2 с размером выходных отверстий 5 мм, где обрабатывается в течение 1 – 2 минут. За это время луб успевает отделиться от бересты. Измельченная масса из молотковой дробилки подается в вибрационный сепаратор 11.

В результате получают три фракции: крупная фракция, размером 2 – 5 мм; средняя фракция размером 1 – 2 мм, состоящая из бересты; мелкая фракция с размером частиц менее 1 мм, состоящая, в основном, из луба.

Неизмельченная масса, которая осталась в молотковой дробилке, так же как и крупная фракция, состоит из бересты, поэтому она извлекается из молотковой дробилки открытием заслонки 9 и аккумулируется вместе с крупной фракцией в буферной емкости 13.

Средняя фракция из вибрационного сепаратора 11 аккумулируется в буферной емкости 15. Аккумулированная масса из буферной емкости 15 подвергается сепарации на луб и бересту путем смешения с водой в смесителе 16, а затем гравитационного отстаивания во флорентине 17 в течение 5 ч 10 мин. Из флорентины суспензия бересты подается в фильтр 19, а затем в экстрактор 20 с сепаратором 21 для извлечения бетулина. Суспензия луба выводится в фильтр 19, вода из фильтров 18 и 19 возвращается в смеситель 16.

Береста, аккумулированная в буферной емкости 15, подвергается измельчению в роторно-ножевой мельнице до размеров 1 – 2 мм и также подается в экстрактор 20 для извлечения бетулина. Затем в экстрактор 20 заливают 9/10 объема толуола открытием вентиля 33 и подают пар в рубашку 21 открытием вентиля 34. Этим запускается первая стадия процесса экстракции, при которой происходит пропитка бересты толуолом, которая продолжается в течение 15 – 20 мин при температуре кипения толуола 110 °С.

Далее снова открывают вентиль 33 и сливают остатки (1/10 от объема) толуола, которые вытесняют экстракт с верхнего патрубка экстрактора 20 в куб-испаритель 23 с кипящей водой. В кубе-испарителе проходит совместное испарение воды и толуола из экстрактора 20 и выделение кристаллов бетулина.

Вследствие взаимной нерастворимости воды и толуола температура кипения снижается до 90 °С. Пары толуола вместе с парами воды отводятся в конденсатор 28, образующийся конденсат стекает во флорентину 29. Хладагент с конденсатора 28 поступает на охлаждаемую крышку 21 экстрактора 20, выполняющую роль обратного холодильника. Это предотвращает развитие избыточного давления в экстракторе 20. Во флорентине 29 конденсат сепарируется на толуол и воду. Толуол через буферную емкость 30 непрерывно поступает в экстрактор 20, а вода – в куб-испаритель 23.

Через 60 – 80 мин, когда обеспечивается массовое соотношение

растворителя и бетулина 8:1 перекрывают вентиль 33 и ведут третью завершающую стадию экстракции в течение 10 – 15 минут. Затем открывается вентиль 35 и экстракт сливается в куб-испаритель 23. После завершения слива экстракта закрывается вентиль 35 и открывается вентиль 34 и подается острый пар для извлечения остатков экстракта из рафинированной бересты. С уменьшением содержания толуола в кубе-испарителе 4 температура в нем поднимается с 90 °С до 100 °С и начинается первая стадия промывки бетулина кипящей водой в течение 3 – 5 минут.

При достижении в кубе-испарителе температуры 100 °С прекращается подача острого пара в экстрактор 20 перекрытием вентиля 34. При сохранении температуры 100 °С в течение 3-5 минут автоматически прекращается подача пара в рубашку 26 куба-испарителя 23 и первая стадия промывки завершается.

Затем из куба-испарителя 23 сливается вода, бетулин при этом остается на фильтрующей перегородке 27 и далее начинается вторая стадия промывки бетулина орошением дистиллированной водой-конденсатом из рубашки экстрактора и куба-испарителя.

Промытый бетулин отбирается с помощью фильтрующей перегородки куба-испарителя и поступает на сушку.

После процесса экстракции ведется сепарация продуктов на бетулин, рафинат бересты и экстрагент. Экстрагент возвращается на рециркуляцию в экстрактор 20. Луб с рафинатом бересты подвергается сушке, смешивается с мелкой фракцией из вибрационного сепаратора и подается в экструдер для производства древесно-полимерных композиционных материалов.

4.2 Инженерная методика расчёта экстрактора в установке извлечения бетулина из бересты берёзы

Экстрактор представляет собой герметичную емкость с крышкой, рубашкой и штуцерами подвода и отвода экстрагента и пара, в которой различают три зоны: I – свободную, II – рабочую, III – коллекторную (см. рисунок 4.2).

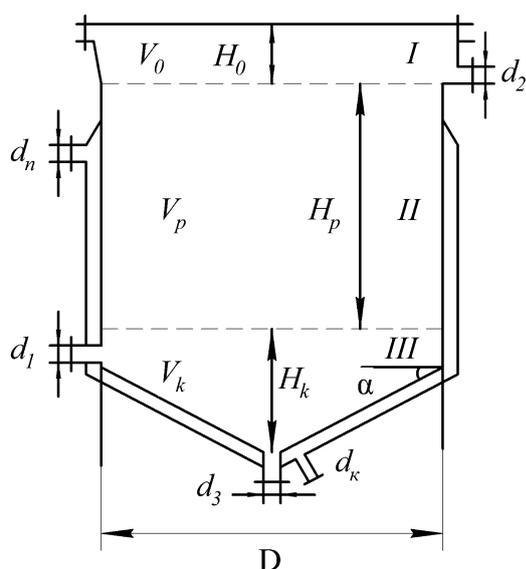


Рисунок 4.2 – Расчётная схема экстрактора

Исходными данными для расчета экстрактора являются: вид экстрагента (толуол), масса загружаемой бересты m_b , масса загруженного толуола m_t , начальная температура сырья T_n , температура процесса экстракции T_k .

Рабочий объем экстрактора определяется с одной стороны, диаметром D и рабочей высотой экстрактора H_p , с другой стороны суммой объёмов, занимаемых берестой и толуолом:

$$V_p = \frac{\pi D^2 H_p}{4} = \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_t}{\rho_t}, \quad (4.1)$$

где ρ_b , ρ_t – плотность, соответственно, бересты и толуола, $\left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}\right)$.

Преобразуя (4.1), получим соотношение для расчёта высоты рабочей зоны экстрактора:

$$H_p = \frac{4}{\pi D^2} \left(\frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_t}{\rho_t} \right). \quad (4.2)$$

Соотношение (4.2) позволяет рассчитать высоту рабочей зоны при различных диаметрах под конкретные параметры загрузки. Диаметр экстрактора D выбирается из стандартных размеров труб по ГОСТ 10704-91 (трубы стальные электросварные прямошовные $D_y = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ м и т.д.).

Полная высота экстрактора равна сумме высот свободной зоны H_0 ,

рабочей зоны H_p и коллекторной зоны H_k :

$$H = H_0 + H_p + H_k. \quad (4.3)$$

Исходя из априорной информации высоту свободной зоны можно брать равной высоте коллекторной зоны при соотношении $H_k = 2 - 3 d_1$.

Диаметр штуцера загрузки толуола d_1 зависит от объема загружаемого толуола V_T , времени загрузки τ_1 , скорости свободного течения толуола w_0 и определяется соотношением:

$$d_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_T}{\pi w_0 \tau_1}}. \quad (4.4)$$

Скорость свободного течения толуола, согласно литературным данным [21], составляет $\approx 1,1 \frac{m}{c}$.

Объем загружаемого толуола V_T определяется массой бересты и модулем загрузки M : $V_T = \frac{m_b}{\rho_T} \cdot M$.

Диаметр штуцера перелива d_2 зависит от количества полных циклов подачи свежего толуола в экстрактор n , времени экстракции на второй стадии – τ_2 и объема сливаемого экстракта за один цикл:

$$d_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_T \cdot n}{\pi w \tau_2}}. \quad (4.5)$$

Диаметр штуцера слива толуола d_3 берём равным диаметру штуцера перелива d_2 :

$$d_3 = d_2. \quad (4.6)$$

Масса пара, необходимая для нагрева сырья, определяется соотношением:

$$m_{II} = \frac{(m_b \cdot C_b + m_T \cdot C_T)(T_k - T_n) + Q_{II}}{r_{II}}, \quad (4.7)$$

где r_{II} – скрытая теплота парообразования, $(\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C})$; T_n , T_k – температуры сырья, соответственно, начальная и конечная, ($^\circ C$); C_b , C_T – теплоемкость, соответственно, бересты и толуола, $(\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C})$; Q_{II} – потери тепла составляют 3 – 5% от потребляемого тепла.

Диаметр штуцера подачи пара d_{II} определяется из соотношения:

$$d_{\pi} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_{\pi}}{\pi \tau_1 w_{\pi} \rho_{\pi}}}, \quad (4.8)$$

где w_{π} – скорость потока насыщенного пара в трубопроводе согласно литературным данным [55] составляет $\approx 20 - 50 \left(\frac{\text{М}}{\text{с}}\right)$; ρ_{π} – плотность пара, $\left(\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}\right)$.

Диаметр штуцера отвода конденсатора рассчитывается по аналогичной формуле:

$$d_{\text{к}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_{\pi}}{\pi \tau_1 w_{\text{к}} \rho_{\text{в}}}}, \quad (4.9)$$

где: $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, $\left(\frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}\right)$; $w_{\text{к}}$ – скорость стекания конденсата [55], $\left(\frac{\text{М}}{\text{с}}\right)$ составляет $0,3 - 0,5$,

Энергия пара, передаваемая в экстрактор через стенку, рассчитывается в соответствии с уравнением теплового баланса:

$$K * \Delta t * F \tau = m_{\pi} * r_{\pi}, \quad (4.10)$$

где k - коэффициент теплопередачи, $(\text{Вт}/(\text{М}^2 * \text{К}))$; F – поверхность теплопередачи, (М^2) ; Δt – средняя разность температур, (К) ; τ – время прогрева, (с) .

Из уравнения (4.10) можно определить требуемую расчётную поверхность нагрева F :

$$F = \frac{m_{\pi} * r_{\pi}}{K * \Delta t * \tau_1}. \quad (4.11)$$

С другой стороны поверхность экстрактора цилиндрической формы определяется соотношением:

$$F = \pi D H_p + \frac{\pi D^2}{4 * \cos \alpha}. \quad (4.12)$$

Преобразовав выражение (4.12), получим соотношение для расчёта высоты рабочей зоны от требуемой рабочей поверхности нагрева:

$$H_p = \frac{F}{\pi D} + \frac{D}{4 * \cos \alpha}. \quad (4.13)$$

Совместным решением уравнений (4.7), (4.11), (4.13) получим соотношение для аналитического расчёта высоты рабочей зоны от единовременной загрузки экстрактора экстрагируемой берестой $m_{\text{б}}$, от

рекомендованного диаметра экстрактора, конусности коллекторной зоны α и условий экстрагирования модуля – процесса M , начальной температуры экстрагента T_H , времени процесса прогрева τ_1 :

$$H_p = m_{\Pi} = \frac{(m_{\delta} * C_{\delta} + m_T * C_T)(T_K - T_H)}{\pi K * \Delta t * \tau_1 * D} - \frac{D}{4 \cos \alpha}. \quad (4.14)$$

На рисунке 4.3 приведены зависимости высоты экстрактора от диаметра при различных массах экстрагируемой в экстракторе бересты при модуле процесса $M=8$.

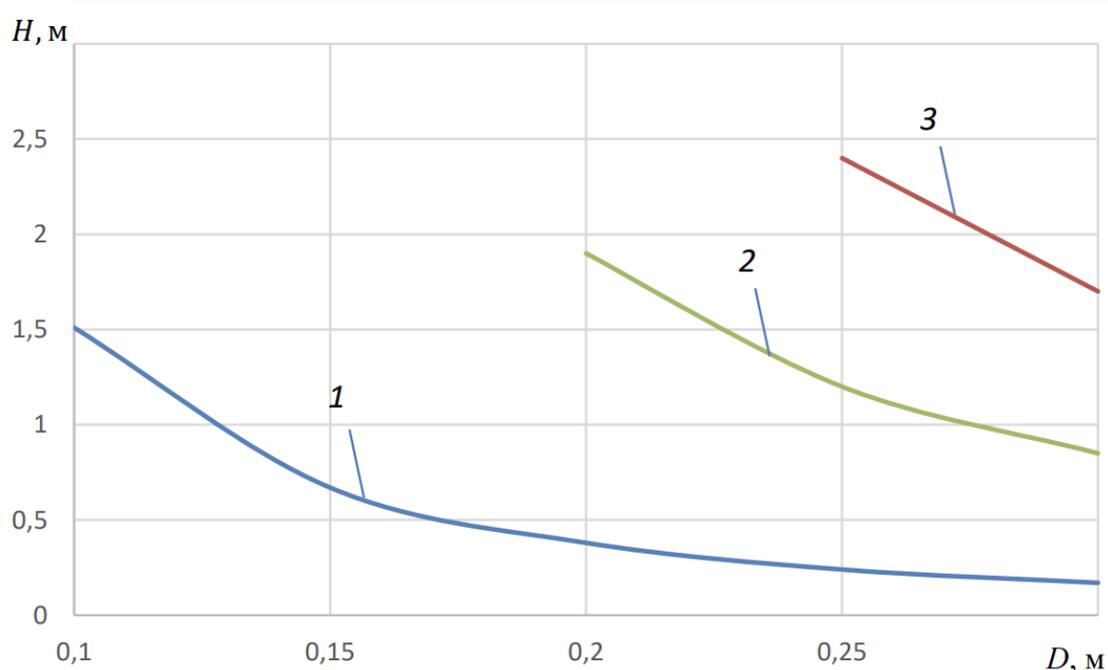


Рисунок 4.3 – Зависимость высоты рабочей зоны от диаметра экстрактора при различных массах бересты: 1 – $m_{\delta}=1$ кг; 2 – $m_{\delta}= 5$ кг; 3 – $m_{\delta}= 10$ кг

Кривые имеют экспоненциальный характер. Анализ кривых показывает, что с увеличением массы загружаемого сырья возникает необходимость увеличения рекомендуемого диаметра экстрактора. Например, при экстрагировании 1 кг бересты для изготовления экстрактора можно взять стандартную трубу диаметром 10 см, для 5 кг – 20 см, для 10 кг – 30 см. При этих условиях высота экстрактора будет менее 2 м.

На рисунке 4.4 приведены расчётные зависимости диаметра штуцера загрузки d_1 от заданного времени загрузки и объема загружаемого толуола.

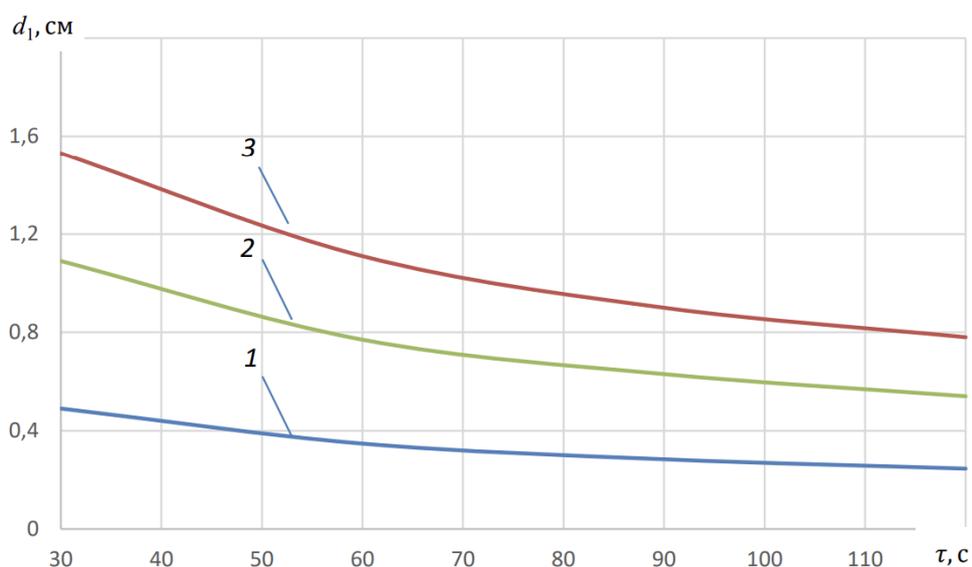


Рисунок 4.4 – Зависимость диаметра штуцера загрузки толуола от времени загрузки при различных объемах загруженного экстрагента: 1 – $V_m = 8$ л; 2 – $V_m = 40$ л; 3 – $V_m = 80$ л

На рисунке 4.5 представлены расчётные зависимости диаметра штуцера перелива d_2 от объёма рабочей зоны V_p и количества циклов экстрагирования n .

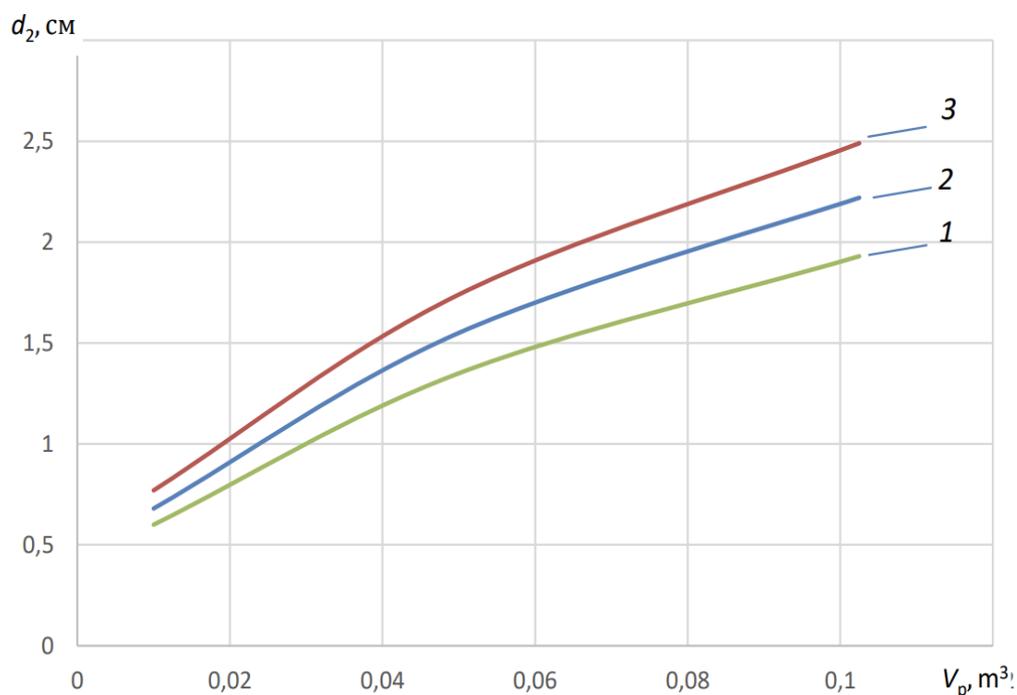


Рисунок 4.5 – Зависимость диаметра штуцера перелива толуола от объёма рабочей зоны и циклов экстрагирования: 1 – $n = 3$; 2 – $n = 4$; 3 – $n = 5$

На рисунке 4.6 представлена расчётная зависимость массы пара для прогрева сырья от массы экстрагируемой бересты.

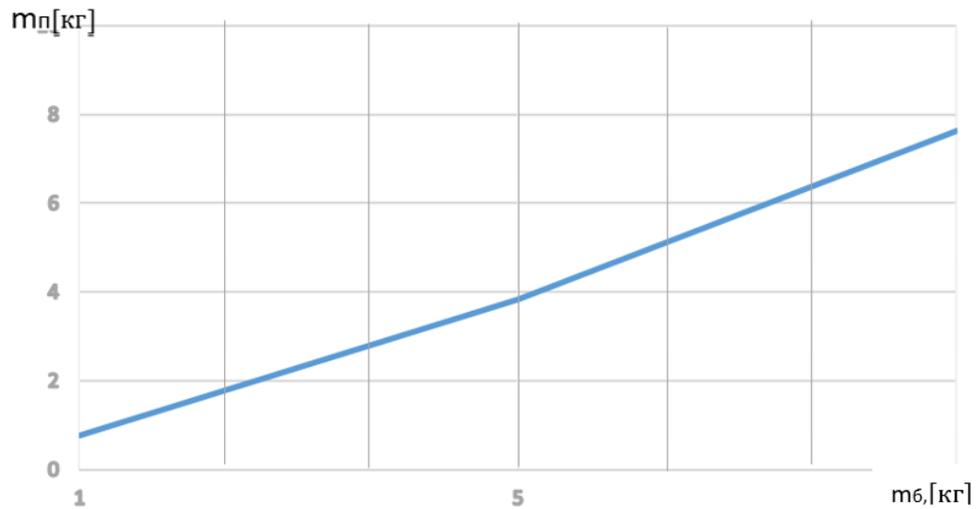


Рисунок 4.6 – Зависимость массы пара для прогрева сырья от массы экстрагируемой бересты

Данная зависимость необходима для расчёта диаметра паропровода при различной загрузке экстрактора. На рисунке 4.7 приведены расчётные зависимости диаметра штуцера ввода пара в рубашку экстрактора от массы перерабатываемой бересты для различного времени прогрева.

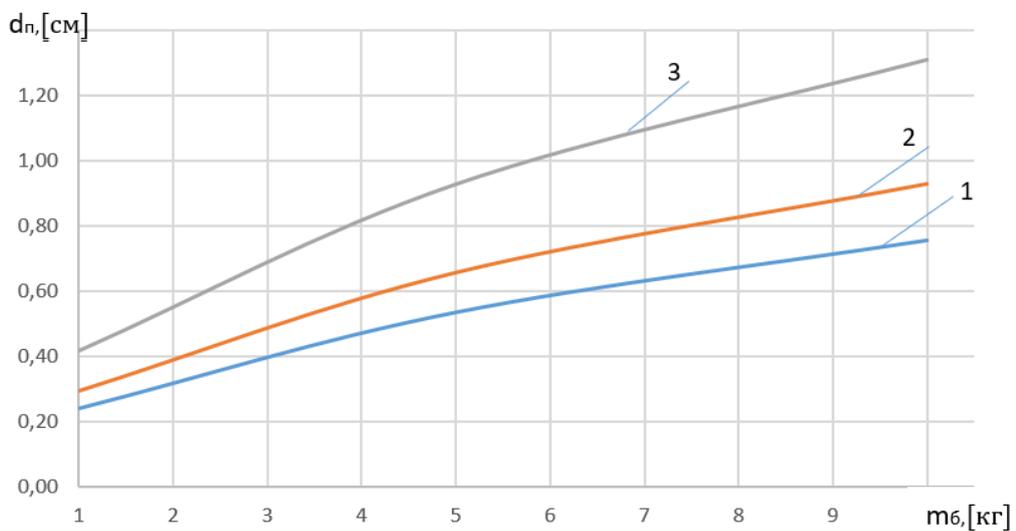


Рисунок 4.7 – Зависимость диаметра паропровода от массы перерабатываемой бересты при различном времени прогрева: 1 – 15 минут; 2 – 10 минут; 3 – 5 мин

Анализ приведенных кривых показывает, что в рассматриваемом диапазоне входящих параметров для изготовления штуцеров загрузки, перелива, ввода пара в рубашку достаточно применение «дюймовой» трубы.

На рисунке 4.8 представлена зависимость расчётной поверхности нагрева

от массы перерабатываемой бересты при различных условиях теплопередачи при времени прогрева 15 минут и средней разности температур $76,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

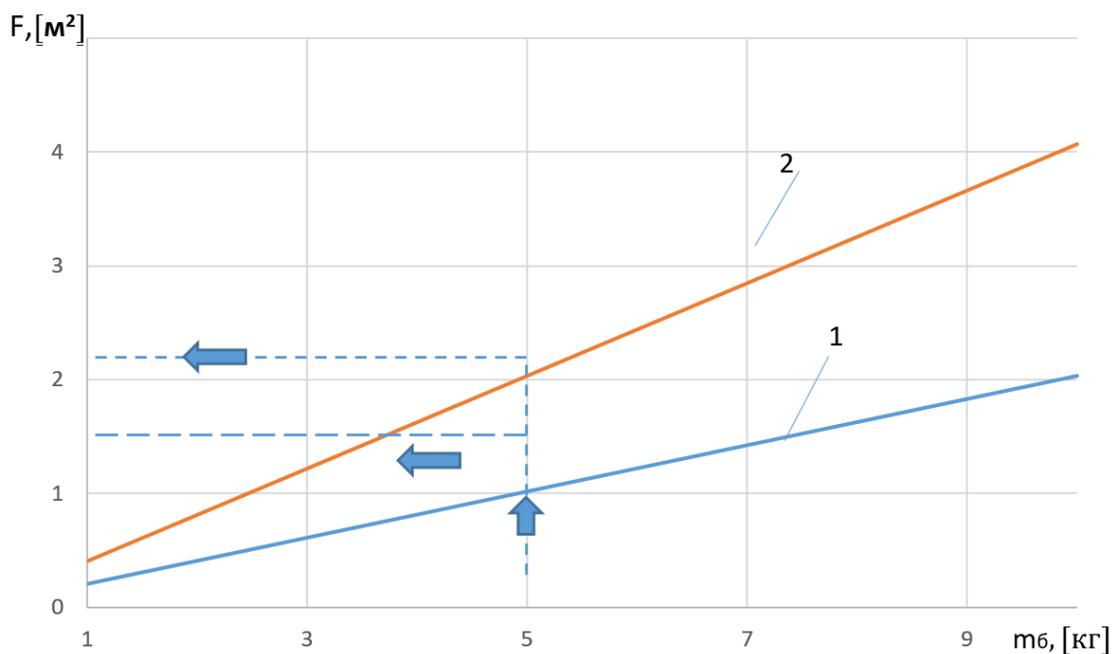


Рисунок 4.8 – Зависимость расчётной поверхности нагрева экстрактора от массы экстрагируемой бересты: 1 – без перемешивания при $K = 60 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}}$; 2 – с перемешиванием при $K = 120 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}}$

На рисунке 4.9 представлены зависимость расчётной поверхности от времени прогрева при массе бересты m_b : 1 кг кривые – 3, 4; 5 кг кривые – 1, 2.

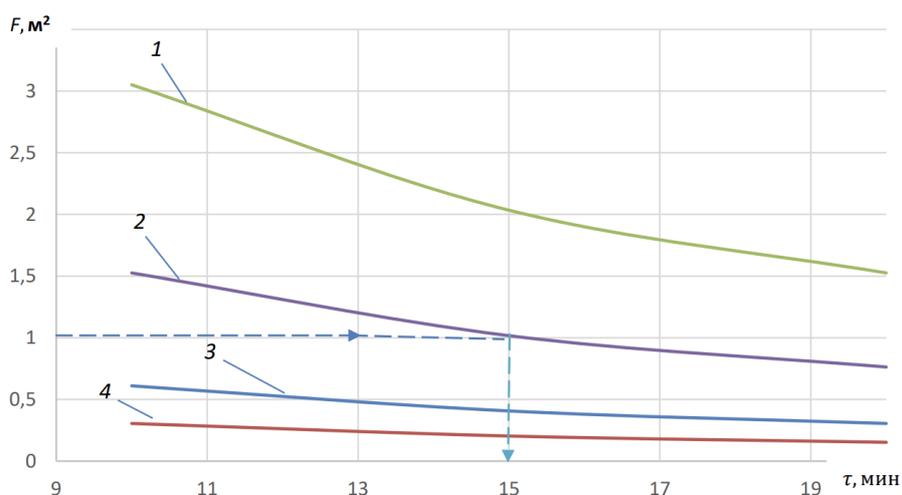


Рисунок 4.9 – Зависимость расчётной поверхности экстрактора от времени прогрева при различном коэффициенте теплопередачи при прогреве: 1, 3 – с перемешиванием ($K = 120 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}}$); 2, 4 – без перемешивания ($K = 60 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}}$)

Приведенные зависимости (рис. 4.8, 4.9) показывают, что введение перемешивающего устройства позволяет значительно уменьшить требуемую расчётную поверхность нагрева.

На рисунке 4.10 представлена зависимость высоты рабочей зоны экстрактора от поверхности нагрева экстрактора по времени.

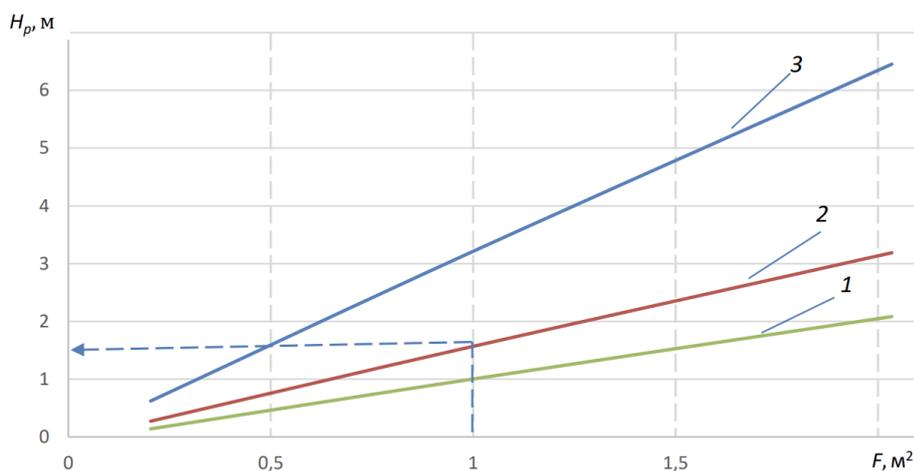


Рисунок 4.10 – Зависимость высоты рабочей зоны от поверхности нагрева при различном диаметре: 1 – $D = 0,3 \text{ м}$; 2 – $D = 0,2 \text{ м}$; 3 – $D = 0,1 \text{ м}$

Графический метод расчёта высоты рабочей зоны экстрактора реализуется в следующей последовательности:

- по рисунку 4.8 определяем минимальную поверхность нагрева для 5 кг при интенсивном перемешивании, составляет 1 м^2 ;

- по рисунку 4.9 определяем время прогрева для выбранной поверхности нагрева и режима экстрагирования. При поверхности прогрева 1 м^2 и интенсивном перемешивании время прогрева составляет 15 минут;

- по рисунку 4.3 выбираем рекомендуемый диаметр экстрактора. При загрузке 5 кг бересты рекомендуется диаметр экстрактора 20 см;

- по рисунку 4.4 для рекомендованного диаметра определяем высоту рабочей зоны. Для диаметра экстрактора 20 см и поверхности нагрева 1 м^2 высота рабочей зоны составит 1,5 м.

Разработанная инженерная методика учитывает физико-химические свойства сырья и экстрагента, позволяет установить количественные

зависимости между его геометрическими параметрами и технологическими характеристиками процесса. Выявленные закономерности определяют взаимосвязь высоты аппарата с его диаметром при различных условиях переработки бересты экстракцией.

4.3 Инженерная методика расчёта узла регенерации в установке извлечения бетулина

На рисунке 4.11 представлена схема узла регенерации экстрагента. Узел регенерации включает куб-испаритель и конденсатор.

Разработка эффективного конденсатора и куба-испарителя является ключевым этапом при аппаратурном оформлении процесса экстракции, так как они обеспечивают необходимую эффективность разделения компонентов смеси, а также минимизируют потери бетулина.

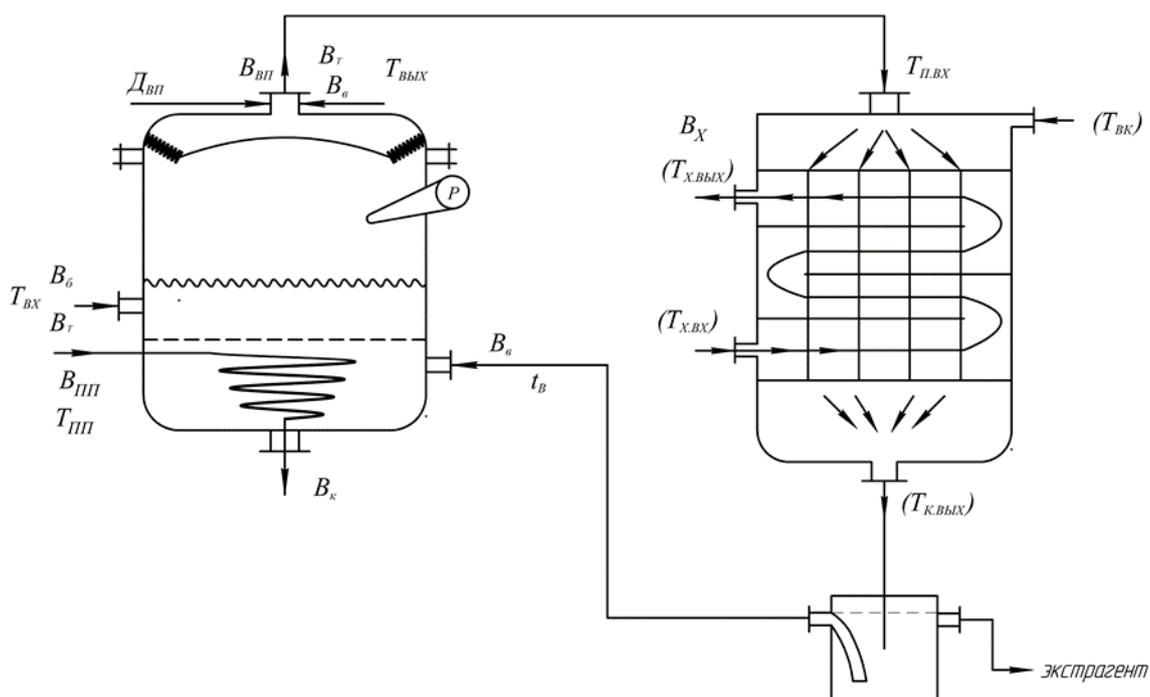


Рисунок 4.11 – Схема узла регенерации экстрагента

Считаем, что входящие потоки толуола и воды испаряются в испарителе без аккумуляции.

Расход толуола в испаритель (B_T) связан с расходом сырья (B_C) через

начальный модуль экстракции:

$$V_T = M_H * V_C, \quad (4.15)$$

где V_T – расход толуола, (кг/с); M_H – начальный модуль экстракции; V_C – расход сырья, (кг/с).

Начальный модуль экстракции определяется соотношением масс толуола и сырья в экстракторе:

$$M_H = \frac{m_T}{m_C}, \quad (4.16)$$

где m_T , m_C – масса, соответственно, толуола и сырья в экстракторе, (кг).

При равномерной и непрерывной подаче в экстрактор свежего экстрагента происходит изменение текущего модуля экстракции по соотношению:

$$dM = V_T * d\tau. \quad (4.17)$$

Текущий модуль экстракции (M) определяется текущим временем экстракции (τ) по соотношению:

$$M = M_H + V_T \tau. \quad (4.18)$$

Расход бетулина в куб-испаритель определяется соотношением:

$$V_B = C_D(\tau) * V_T, \quad (4.19)$$

где $C_D(\tau)$ – текущая концентрация бетулина в экстракте.

Текущая концентрация бетулина в экстракте при экстракции частиц бересты определяется решением дифференциальных уравнений массопроводности для бесконечной пластины.

Интегрированием соотношения (2.13) определяется текущая концентрация бетулина в экстракте, поступающем в испаритель.

Расход вторичного пара $V_{ВП}$ из испарителя определяется соотношением:

$$V_{ВП} = V_T + V_B, \quad (4.20)$$

где V_B – расход паров воды (кг/с); V_T – расход паров толуола, (кг/с).

Расход паров воды из испарителя V_B определяется соотношением, полученным преобразованием уравнения Клапейрона-Менделеева

применительно к перегонке водяным паром:

$$V_B = \varphi V_T \frac{P - P_{HT}}{P_{HT}} * \frac{M_B}{M_T}, \quad (4.21)$$

где M_B, M_T – молекулярный вес, соответственно, воды, толуола; P_{HT} – давление насыщенных паров, толуола (Па); φ – коэффициент избытка водяного пара.

Полное давление в испарителе P при испарении взаимно-нерастворимых жидкостей определяется суммой давлений насыщенных паров воды и паров толуола:

$$P = P_{HB} + P_{HT}. \quad (4.22)$$

Коэффициент избытка паров воды во вторичном паре определяется величиной избыточного подвода тепловой энергии для испарения экстрагента. При стехиометрическом соотношении воды и толуола в паровом пространстве коэффициент избытка равен единице.

Диаметр патрубка отвода вторичного пара рассчитывается по соотношению:

$$D_{ВП} = \sqrt{\frac{4 * V_{ВП}}{\pi * w_{п} * \rho_{ВП}}}, \quad (4.23)$$

где $w_{п}$ – скорость вторичного пара, удаляемого из испарителя, (м/с); $\rho_{ВП}$ – плотность вторичного пара (кг/м³).

В соответствии с литературными данными скорость пара в испарителе задается в пределах от 0,5 – 1,2 м/с [58].

Для предотвращения уноса бетулина с потоками паров воды и толуола выбираем его минимальное значение.

Поверхность нагрева испарителя рассчитывается соотношением:

$$F_{И} = \frac{V_{ПП} * r_B}{K_{И} * \Delta T_{И}}. \quad (4.24)$$

Поверхность нагрева конденсатора рассчитывается по аналогичному соотношению:

$$F_{К} = \frac{V_B * r_B + V_T * r_T}{K_{К} * \Delta T_{К}}, \quad (4.25)$$

где $V_{ПП}$ – расход первичного пара, (кг/с); r_B – удельная теплота парообразования,

конденсации воды, (кДж/кг); $K_{и}$, $K_{к}$ – коэффициент теплопередачи, соответственно, в кубе-испарителе, конденсаторе (Вт/(м²·К); $F_{и}$, $F_{к}$ – площадь поверхности теплообмена, соответственно, в кубе-испарителе, конденсаторе (м²); $\Delta T_{к}$, $\Delta T_{и}$ – средний температурный напор, соответственно, в конденсаторе, кубе-испарителе, (°С).

Расход первичного пара определяется из уравнения теплового баланса:

$$V_{пп} = \frac{[(V_{б} \cdot C_{б} + V_{т} \cdot C_{т})(T_{вых} - T_{вх}) + V_{т} \cdot r_{т} + V_{в}(r_{в} + C_{в}(T_{вых} - T_{в}))]}{r_{в} + C_{в} \cdot (T_{пп} - T_{к})}, \quad (4.26)$$

где $C_{б}$, $C_{т}$, $C_{в}$ – удельные теплоемкости бетулина, толуола и воды, соответственно, ($\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{°С}}$); $T_{вх}$ и $T_{вых}$ – температуры, соответственно, входящего и выходящего потока каждого вещества, (°С); $T_{пп}$ – температура первичного пара, (°С); $T_{к}$ – температура конденсата, (°С); $T_{в}$ – температура входящей воды, (°С); $r_{т}$, – удельная теплота парообразования толуола ($\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{°С}}$).

Числитель уравнения (4.26) описывает количество теплоты, которое принимается смесью. Знаменатель показывает удельную теплоту, отдаваемую паром.

Средний температурный напор в испарителе определяется соотношением:

$$\Delta T_{ср.исп} = T_{пп} - T_{вых}. \quad (4.27)$$

Температура в испарителе зависит от остаточного давления в нём:

$$T_{вых} = \frac{B}{A - \exp(P)}, \quad (4.28)$$

где A , B – постоянные коэффициенты уравнения Антуана.

Средняя разность температур в конденсаторе определяется соотношением:

$$\Delta t_{ср.кон} \frac{\Delta t_{б} - \Delta t_{м}}{2,3 \log \frac{\Delta t_{б}}{\Delta t_{м}}} = \frac{(T_{квых} - T_{хвх}) - (T_{пвх} - T_{хвых})}{2,3 \log \frac{T_{квых} - T_{хвх}}{T_{пвх} - T_{хвых}}}. \quad (4.29)$$

Пренебрегая потерями в паропроводе, считаем: $T_{пвх} = T_{вых}$ (см. рис. 4.11). На рисунке 4.12 представлен график зависимости расхода толуола от массы

сырья, загружаемого в экстрактор.

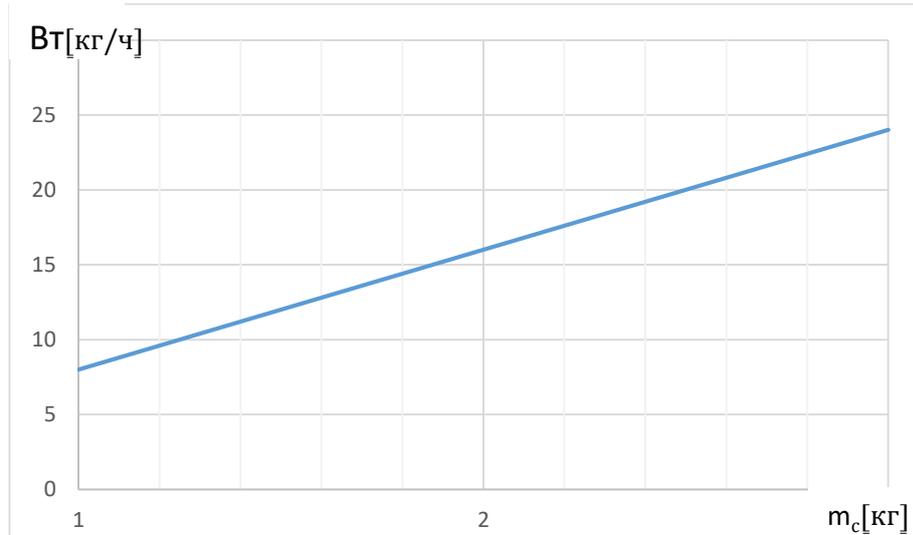


Рисунок 4.12 – Зависимость расхода толуола от массы сырья, загружаемого в экстрактор

Эта зависимость позволяет определить текущий расход толуола в испаритель в зависимости от массы загружаемого в экстрактор сырья при заданном модуле процесса экстракции.

На рисунке 4.13 приведены расчётные и экспериментальные данные (по результатам трёх параллельных измерений) по концентрации бетулина в экстракте, поступающем в испаритель из экстрактора.

Отклонения экспериментальных точек от расчётной зависимости не превышают 11 %. Обработка данных с помощью критерия Фишера показала адекватность разработанной модели.

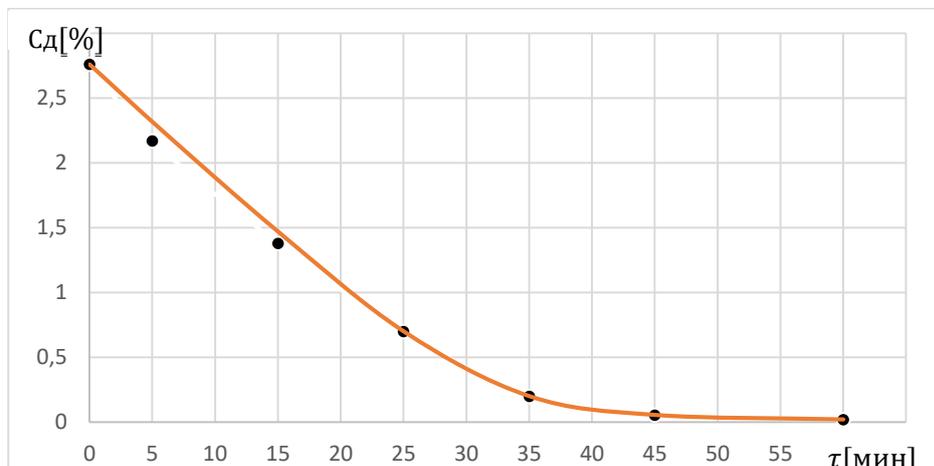


Рисунок 4.13 – Кинетическая зависимость концентрации бетулина в экстракте

Это позволяет использовать расчётные данные для определения расхода бетулина, поступающего в испаритель. На рисунке 4.14 приведена кинетическая зависимость расхода бетулина, рассчитанная по соотношению (4.19) для $m_c=1$ кг.

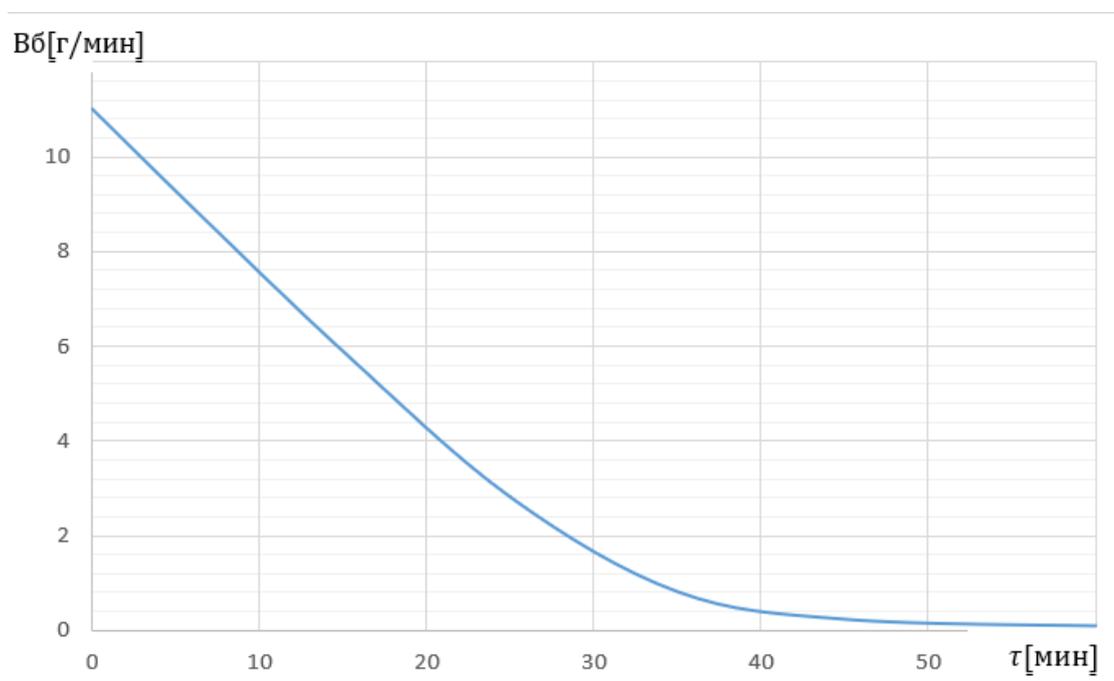


Рисунок 4.14 – Кинетическая зависимость расхода бетулина в испаритель

Анализ приведенной кинетической зависимости расхода бетулина в испарителе показывает заметное снижение выхода бетулина через 35 – 40 мин экстракции. Это явление может быть связано с исчерпанием активных компонентов в растворе, что приводит к снижению концентрации бетулина, доступного для извлечения. Таким образом, после указанного времени эффективность экстракции начинает значительно падать, что требует оптимизации процесса для повышения выхода целевого продукта.

В связи с этим целесообразно рассмотреть организацию процесса экстракции с чередованием подачи экстрагента и периодами настаивания. Такой подход позволяет более эффективно использовать экстрагент и увеличить общий выход бетулина.

На рисунке 4.15 приведены табличные данные [55, 58] значений давления насыщения паров воды и толуола от температуры и полного давления, рассчитанного по соотношению (4.22).

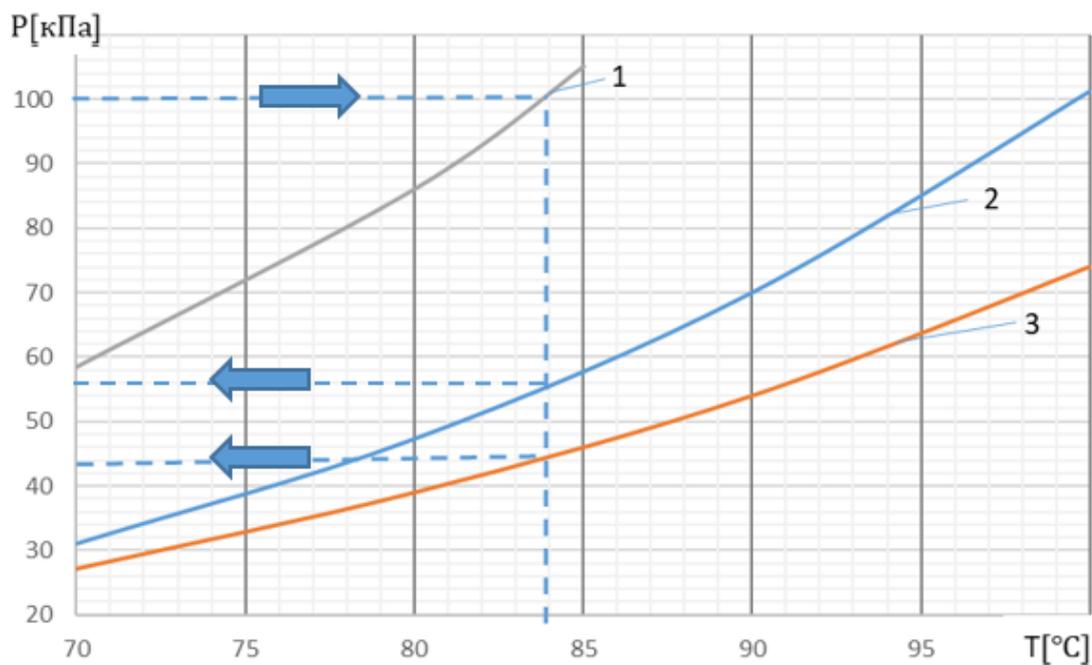


Рисунок 4.15 – Зависимость давления в испарителе от температуры: 1 – полное давление; 2 – давление насыщения паров воды; 3 – давление насыщения паров толуола

Из приведенных выше зависимостей следует, что при атмосферном давлении в испарителе температура кипения смеси взаимонерастворимых паров воды и толуола составляет 84 °С. В данном контексте давление паров компонентов смеси, а именно толуола и воды, достигает значений 44 кПа и 56 кПа, соответственно. Эти параметры являются критически важными для анализа термодинамических свойств системы и оптимизации процессов разделения.

Данные параметры играют ключевую роль в термодинамическом анализе системы, так как они определяют не только температуру кипения, но и состав паровой фазы, что непосредственно влияет на эффективность процессов разделения. Температура кипения смеси ниже, чем температура кипения чистых компонентов, что свидетельствует о наличии взаимного влияния между парами воды и толуола.

На основе полученных данных можно осуществить расчет расхода паров воды, выделяющихся из испарителя.

На рисунке 4.16 изображена зависимость расхода вторичного пара от

массы сырья, загружаемого в экстрактор.

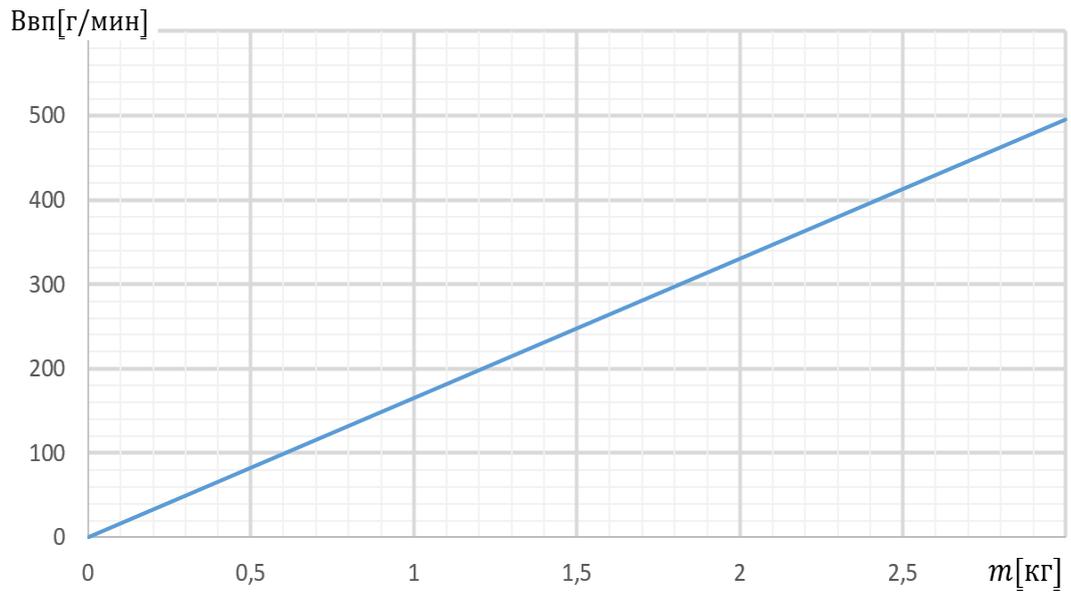


Рисунок 4.16 – Зависимость стехиометрического расхода вторичного пара $V_{вп}$ от массы загружаемого сырья

График демонстрирует линейную зависимость между массой сырья, загружаемого в экстрактор, и расходом вторичного пара. Данная зависимость необходима для расчёта тепловой нагрузки установки и конструкционных параметров при аппаратурном оформлении процесса.

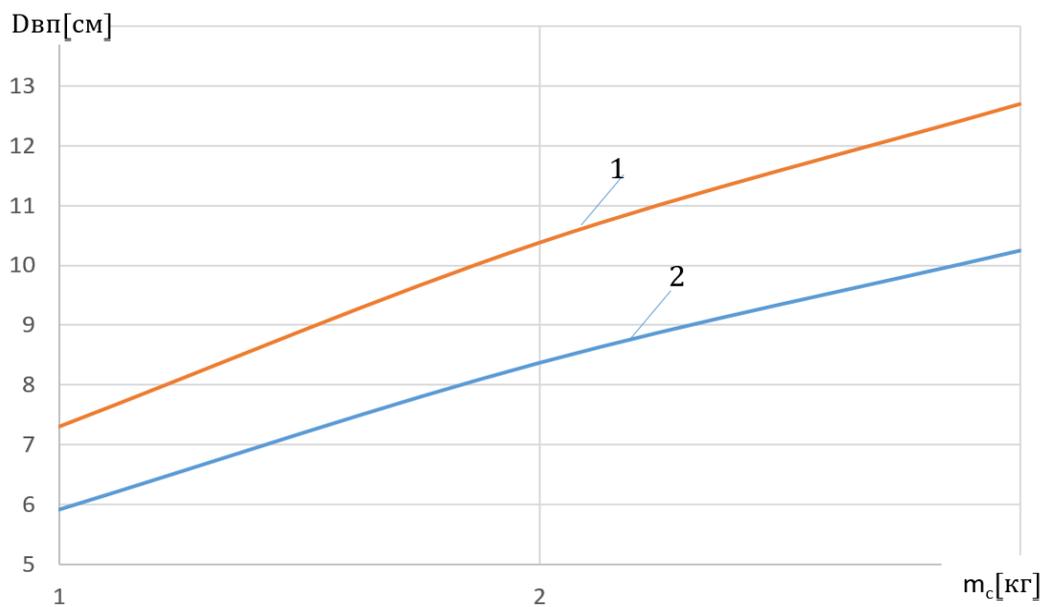


Рисунок 4.17 – Зависимость диаметра штуцера отвода вторичного пара от массы загружаемого сырья при различных значениях коэффициента избытка паров воды:

1 – $\varphi = 1$; 2 – $\varphi = 1,2$

На рисунке 4.17 представлены кривые зависимости диаметра штуцера отвода вторичного пара от массы сырья, загружаемого в экстрактор при различных значениях коэффициента избытка паров воды.

Конструктивный размер паропровода между испарителем и конденсатором является важным параметром для выбора системы конденсации и надежной работы всей установки.

На рисунке 4.18 представлена расчётная зависимость площади поверхности испарителя от расхода сырья.

Для надежной работы системы регенерации экстрагента (толуола) следует учитывать возможный избыток паров воды в испарителе, поэтому при расчёте коэффициент избытка паров воды принимаем 1,2.

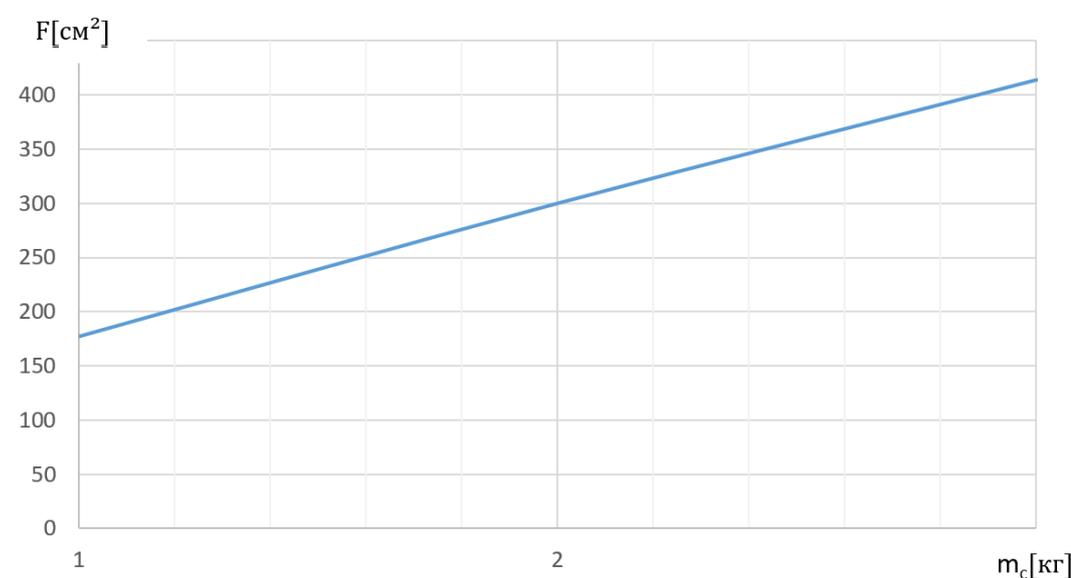


Рисунок 4.18 – Зависимость площади поверхности испарителя от массы сырья, загружаемого в экстрактор

Анализ результатов моделирования показывает, что поверхность кондуктивного нагрева испарителя имеет относительно небольшую величину. Это связано с тем, что толуол обладает малой величиной скрытой теплоты парообразования, а также тем, что в испаритель поступает экстракт с температурой кипения толуола ≈ 110 °С, который за счёт перегонки водяным паром охлаждается при атмосферном давлении до температуры 84 °С, что, в свою очередь, приводит к снижению термодинамической

эффективности процесса испарения и ограничивает тепловую нагрузку на систему.

На рисунке 4.19 представлена зависимость площади поверхности конденсатора от производительности установки при различных значениях температуры на выходе из конденсатора.

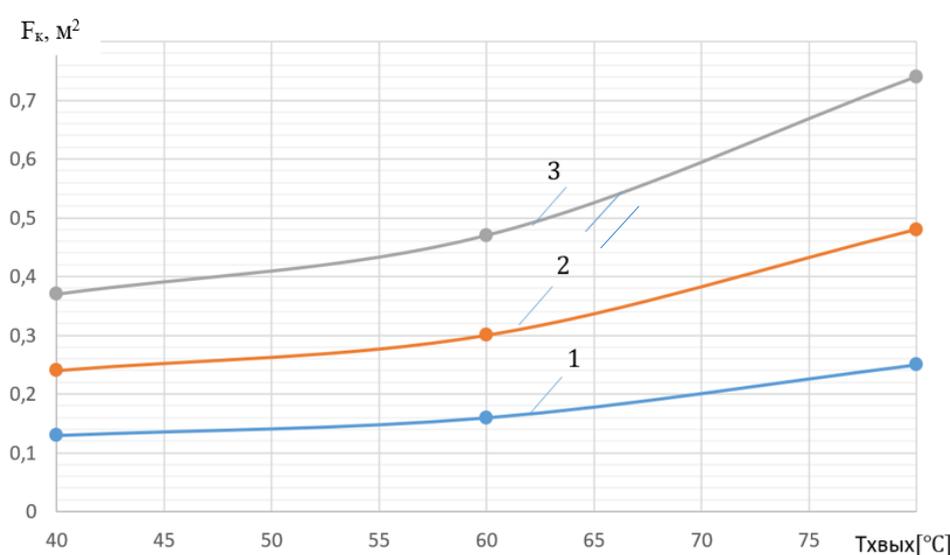


Рисунок 4.19 – Зависимость площади поверхности конденсатора от температуры хладагента на выходе из конденсатора при различной массе загружаемого сырья: 1 – $V = 1 \text{ кг}$; 2 – $V = 2 \text{ кг}$; 3 – $V = 3 \text{ кг}$

Анализ представленных кривых показывает, что требуемая поверхность конденсации заметно возрастает не только с увеличением производительности установки, но и с увеличением удельной теплоты, отводимой хладагентом. При увеличении температуры хладагента на выходе из конденсатора с 40 °C до 80 °C требуется двоекратное увеличение поверхности конденсатора.

При повышении температуры хладагента с 40 °C до 80 °C увеличивается температурный градиент между хладагентом и окружающей средой, что снижает эффективность теплообмена. Более высокая температура хладагента требует большего количества тепла для конденсации, следовательно, необходима большая площадь поверхности конденсации.

Кроме того, увеличение удельной теплоты, отводимой хладагентом, также требует большей площади теплообменника для поддержания необходимого

уровня теплообмена. В результате, при повышении температуры хладагента до 80 °С возникает необходимость в двукратном увеличении площади конденсатора по сравнению с температурой 40 °С. Это связано с тем, что при более высоких температурах эффективность теплообмена снижается, и для достижения нужного уровня теплоотведения требуется больше поверхности для контакта с охлаждающей средой.

Созданная методика расчёта учитывает физико-химические свойства компонентов системы (толуола, воды, бетулина) и особенности тепло- и массообменных процессов.

4.4 Оценка экономической эффективности внедрения технологии на АО «Ласкрафт» (г. Казань)

Производство бетулина, обладающего множеством терапевтических свойств, представляет собой высокотехнологичный процесс, требующий не только значительных объемов сырья, но и тщательной организации производственной инфраструктуры. Для достижения целевой производственной мощности в 50 кг бетулина в сутки необходимо обеспечить приток около 250 кг сырья. Учитывая наличие расположенного вблизи фанерного завода в г. Зеленодольске, такой объем сырья может быть легко обеспечен. Для достижения производственной мощности, работа установки осуществляется в три смены.

В процессе экстракции образуются побочные продукты, среди которых жмых коры, который может быть использован в качестве топлива. Потребление толуола, используемого в процессе экстракции, имеет циркуляционный характер. Первоначальная заливка в систему экстракции составляет около 450 л, после чего толуол подвергается регенерации. Потери растворителя оцениваются на уровне менее 1 % за цикл, что подразумевает необходимость дозаливки свежего толуола в объеме около 5 литров на цикл; эти затраты являются незначительными в контексте общего производственного процесса.

Электрическая энергия, необходимая для функционирования оборудования, составляет порядка 5 кВт установленной мощности, что приводит к потреблению около 70 кВт·ч в сутки. Охлаждающая вода, циркулирующая через градирню, требуется для конденсатора и куба-испарителя; ее объем составляет примерно 0,5 м³/ч с дополнительной подпиткой на потери, которые оцениваются в 5 % от этого объема.

Общая численность работников участка с учётом непрерывности процесса составляет около 18 человек, что обеспечивает эффективное функционирование установки. Для размещения технологического оборудования потребуется цех площадью порядка 40 м². Внутри будет организовано несколько функциональных зон: зона экстракции (экстрактор, нагреватели, насосы), зона регенерации, сушилка и склад готового продукта. Кроме того предусмотрены помещения для хранения сырья (навес или бункер для коры) и вспомогательные помещения (лаборатория, кладовая реагентов).

Высота помещений предусматривается стандартной (4 – 5 м), что необходимо для размещения вертикального экстрактора и куба-испарителя. Учитывая работу с легковоспламеняющейся жидкостью (толуол), цех должен соответствовать категории В (пожароопасная), что предполагает использование взрывобезопасного электрооборудования и обеспечение эффективной вентиляции для минимизации рисков.

В таблице 4.1 приведен укрупненный расчет технико-экономических показателей.

Таблица 4.1 – Расчёт технико-экономических показателей для производства бетулина в АО «Ласкрафт» (г. Казань).

Показатель	Значение (оценочное)
Производительность	50 кг/сутки бетулина ($\geq 98\%$ чистоты) = 15 тыс. кг./год
Потребность в сырье	~250 кг/сут (сухой коры)

Продолжение таблицы 4.1

Растворитель	толуол; разовый заряд ~450 л, рециркулирующий
Энергия (электричество)	~70 кВт·ч/сут
Вода технологическая	~0,5 м ³ /сут
Персонал	~18 чел. (по штатному расписанию)
Фонд оплаты труда	31,6 млн руб. (со страховыми взносами)
Площадь производства	~40 м ² (цех в существующем здании)
Капитальные затраты	86 млн. руб. (оборудование, монтаж, проект)
Себестоимость продукции	~4000 – 6000 руб./кг
Рыночная цена (опт, РФ)	~10 000 – 20 000 руб/кг (примем ~12 000 руб/кг среднюю)
Годовой доход (выручка)	~180 млн руб. (12 тыс.руб × 15 тыс. кг)
Годовая прибыль	~75 млн руб.
Срок окупаемости	≈ 1,5 года

Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии извлечения бетулина из коры берёзы составляет 75 млн руб./год при сроке окупаемости проекта 1,5 года.

Таким образом, организация производства бетулина на АО «Ласкрафт» (г. Казань) позволит не только повысить эффективность существующего предприятия, но и обеспечить внутренний рынок ценным отечественным сырьем, снизив зависимость от импорта растительных БАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен аналитический обзор методов извлечения бетулина из коры берёзы, который охватывает теоретические основы и технологии. В работе проанализированы современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья, включая как традиционные, так и инновационные подходы.

2. Исследованы физико-химические свойства луба и бересты берёзы, оказывающие влияние на процессы сепарации, такие как состав и структура материалов, их плотность, влажность, пористость, растворимость компонентов и термодинамические параметры.

3. На основе результатов исследований физико-химических свойств луба и бересты и физического моделирования разработан способ сепарации коры берёзы на луб и бересту (патент № 2829457) с параметрами: начальная влажность коры 42 – 52 %; продолжительность измельчения коры в молотковой дробилке 45 – 90 с; выделение фракции измельченной коры размерами 1 – 2 мм; гравитационное осаждение выделенной фракции в воде в течение 3 – 10 мин.

4. Разработана математическая модель процесса пропитки и прогрева бересты берёзы и экстракции бетулин из бересты, в которой смоделированы процессы тепло- и массопереноса, а также определены ключевые режимные параметры для достижения максимальной эффективности этих процессов.

5. Определены оптимальные параметры процесса экстракции: температура 110 °С, модуль экстракции 1:2,5, толщина частиц бересты 1 – 2 мм, продолжительность первой стадии экстракции 20 минут, второй стадии 60 – 80 минут, третьей стадии 15 – 20 минут.

6. Разработана технология комплексной переработки коры берёзы, позволяющая повысить эффективность данного процесса (патент № 2801732), разработана инженерная методика расчета основных узлов промышленной установки для извлечения бетулина из коры берёзы. Основные технико-экономические показатели подтверждают целесообразность внедрения

результатов работы в производство бетулина. Результаты исследования приняты к внедрению в производственный процесс на базе АО «Ласкрафт» (г. Казань).

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с применением полученных результатов в исследованиях по выделению различных биологически активных веществ из отходов предприятий лесопромышленного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемов, В.А. Исследование влияния содержания луба коры древесины березы на физико-механические свойства пластиков без связующих / В.А. Артемов, А.С. Ершова, В.Г. Бурындин, Н.Г. Власов // Системы. Методы. Технологии. – 2024. – № 1. – С. 171–177.
2. Бадогина, А.И. Состав экстрактов луба коры березы / А.И. Бадогина, С.И. Третьяков, Н. А. Кутакова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2016. – № 1. – С. 29-35.
3. Беликов, В.Г. Фармацевтическая химия: Общая фармацевтическая химия [Текст]: учеб. для вузов / В. Г. Беликов; [под ред. А. В. Погребняка]. – М.: Изд. Пятигорская государственная фармацевтическая академия. – 2003. – 720 с.
4. Белякова, А.Ю. Физико-химические и биологические свойства компонентов внешней коры березы / А. Ю. Белякова, А. В. Погребняк, Л. В. Погребняк // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2-2. – С. 492.
5. Березовская, Ю.В. Исследование химического состава и разработка методик анализа растительного сырья некоторых видов берез: дисс. ... канд. техн. наук: 15.00.02 / Березовская Юлия Валерьевна. – Пятигорск, 2002. – 179 с.
6. Борисова, Д.Р. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе / Д.Р. Борисов, М.А. Статкус, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 8. – С. 699-713.
7. Васильев, В.В. Кора берёзы - ценное сырьё для химической переработки / В. В. Васильев // Древесные плиты и фанера: теория и практика : XXVI Всероссийская научно-практическая конференция, Санкт-Петербург, 21 – 22 марта 2023 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова. – 2023. – С. 48-52.
8. Винокурова, Р.И. Оценка биоиндикационных свойств бетулина и суберина в бересте берёзы повислой / Р.И. Винокурова, И.Ю. Трошкова, А.И. Винокуров // Вестник Поволжского государственного технологического

университета. Лес. Экология. Природопользование. – 2009. – № 1. – С. 81 – 87.

9. Витрищак, С.В. Воздействие толуола на организм человека и меры профилактики / С.В. Витрищак, В.В. Бондаренко, И.И. Изоркина [и др.] // Украинский журнал клинической и лабораторной медицины. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 12-16.

10. Гелес, И.С. К вопросу определения химического состава древесного сырья / И.С. Гелес // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2001. – № 3. – С. 102 – 111.

11. Гершал, Д.А., Ультразвуковая аппаратура / Д.А. Гершал, В.М. Фридман // М.: Энергия. – 1967. – 300 с.

12. Гиндулин, И.К. Выделение бетулина и синтез его производных / И.К. Гиндулин, Т.М. Панова // Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург. – 2023. – 90 с.

13. Губернаторов, В.В. Обзор методов извлечения бетулина из коры березы / В.В. Губернаторов, Л.Р. Назипова, Д.А. Ахметова, А.А. Попов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2022. – № 4. – С. 88-94.

14. Данилова, Е.С. Синтез бетулина и определение его биологической активности / Е.С. Данилова, Г.Ю. Колчина // Неделя науки - 2024: Материалы Всероссийской (с международным участием) научно-практической конференции. – 2024. – С. 263-264.

15. Денежкина, А.А. определение содержания бетулина в коре березы рода *Betula* / А.А. Денежкина, Р.Р. Газетдинов // Инновационная наука. – 2020. – № 3. – С. 8-10.

16. Дрозд, Н.Н. *In vitro* гемосовместимость арабиногалактана, бетулина и производных бетулина / Н.Н. Дрозд, С.А. Кузнецова, Е.С. Скурыдина [и др.] // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 2024. – Т. 177, № 5. – С. 580-585.

17. Евстигнеев, В.Д. Перспективы применения древесных отходов для обеспечения экологической безопасности лесозаготовительных предприятий / В.Д. Евстигнеев, Е.О. Графова // Resources and Technology. – 2016. – Т. 13, № 3. – С. 63-70.

18. Жук, В.В. Технология получения бетулина методом тонкопленочной парофазной экстракции / В.В. Жук, В.А. Яновский, О.Б. Самбуева, А.А. Бакибаев // Химия растительного сырья. – 2014. – № 3. – С. 247-253.
19. Зарубина, А.Н. Комплексная химическая переработка древесины / А.Н. Зарубина, А.Н. Иванкин, А.Н. Веревкин, Ю.В. Сердюкова // Московский государственный университет леса. – Москва. – 2016. – 34 с.
20. Захаренко, А.М. Применение сверхкритической флюидной экстракции для получения бетулина из коры березы / А.М. Захаренко, И.Э. Памирский, А.М. Подолец // Молодые ученые: Современный взгляд на будущее АПК: Сборник X международной научно-практической конференции, р.п. Краснообск, 25 апреля 2025 года. – Новосибирск. – 2025. – С. 250-254.
21. Зиятдинова, Д.Ф. Моделирование процессов влагопоглощения древесины при изменении давления среды / Д.Ф. Зиятдинова, Е.Н. Соловьева, Л.Р. Назипова [и др.] // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 1. – С. 25-29.
22. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. – 12-е изд., стереотипное, дораб. – М.: ООО ТИД «Альянс». – 2005. – 753 с.
23. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение / А.Н. Кислицын // Химия древесины. – 1994. – №3. – С. 3 –28.
24. Колесникова, А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России / А.В. Колесникова // Актуальные вопросы экономических наук. – 2013. – № 33. – С. 116-120.
25. Коптелова, Е.Н. Кинетические закономерности процесса водно-щелочного гидролиза березовой коры в СВЧ-поле / Е.Н. Коптелов, Н.А. Кутакова, С. И. Третьяков, А. В. Фалева // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2022. – № 3(387). – С. 179-190.
26. Коптелова, Е.Н. Интенсификация процесса выделения бетулина из коры с использованием СВЧ-поля [Текст] / Е.Н. Коптелова, Л.Н. Кузнецова,

- Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков // Лесной журнал. – 2013. – № 5. – С. 193-201.
27. Коптелова, Е.Н. Интенсификация процесса выделения бетулина из бересты / Е.Н. Коптелова, Л.Н. Кузнецова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков // ИВУЗ. Лесной журнал. – 2014. – № 6. – С. 23-33.
28. Кузнецов, Б.Н. Совершенствование методов выделения, изучение состава и свойств экстрактов березовой коры / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.А. Левданский [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 3. – С. 391-400.
29. Кузнецов, Б.Н. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях «взрывного автогидролиза» / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, А.П. Еськин, Н.И. Полежаева // Химия растительного сырья. – 1998. – № 1. – С. 5-9.
30. Кузнецов, Б.Н. Изучение экстракции коры березы гексаном, этиацетатом, изопропиловым спиртом и водой / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Н.И. Полежаева, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 17-20.
31. Кузнецова, С.А. Выделение бетулина из бересты берёзы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств / С.А. Кузнецова, Г.П. Скворцова, Ю. Н. Маляр [и др.] // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 93-100.
32. Кузнецова, С.А. Изучение состава гексанового экстракта коры и его токсико-фармакологических свойств / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, О.Ф. Веселова // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 45–49.
33. Кузнецова, С.А. Получение диацетата бетулина из коры березы и изучение его антиоксидантной активности / С.А. Кузнецова, Н.Ю. Васильева, Г.С. Калачева [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. – 2008. – № 2. – С. 151-165.
34. Кузнецова, С.А. Получение дубильных веществ, красителей и энтеросорбентов из луба березовой коры / С.А. Кузнецова, В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13, № 3– С. 401-409.

35. Кунавин, А.А. Оценка влияния вида измельчения бересты на кинетику экстрагирования / А.А. Кунавин, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова // Актуальные проблемы метрологического обеспечения научно-практической деятельности: материалы II Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Архангельск, 25–28 марта 2018 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. – 2018. – С. 236-239.

36. Левданский, В.А. Влияние активации коры березы перегретым паром на выход и состав экстрактов, содержащих бетулин и дубильные вещества / В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов, Н.И. Полежаева // Химия растит. сырья. – 2005. – № 2. – С. 15-20.

37. Левданский, В.А. Получение антоцианидиновых красителей из луба коры березы *Betula pendula* Roth / В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 25-28.

38. Меньшутина, Н. В. Применение сверхкритической экстракции для выделения химических соединений / Н.В. Меньшутина, И.В. Казеев, А.И. Артемьев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 6. – С. 4-19.

39. Мохирев, А.П. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования / А.П. Мохирев, Ю.А. Безруких, С.О. Медведев // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 2-2(36). – С. 81.

40. Павлова, О.О. Возможности применения бетулина у больных хроническим гепатитом С / О.О. Павлова // Вят. мед. вестн. – 2006. – № 2. – 53 с.

41. Пат. 2767041 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01), В01D 11/04 (2006.01). Способ получения бетулина / Абдуллина Д.Р., Зиатдинова Д.Ф., Сафина А.В., Сафин Р.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет". – № 2021117895; заявл. 21.06.2021; опубл.

16.03.2022, Бюл. № 8. – 6 с.

42. Пат. 2172178 Российская Федерация, МПК А61К 35/78 (2000.01), С08Н 5/04 (2000.01). Способ получения бетулина / Сироткин Г.В., Стернин Ю.И.; заявитель и патентообладатель Сироткин Геннадий Владимирович, Стернин Юрий Игоревич. – № 2000129749/14; заявл. 29.11.2000; опубл. 20.08.2001, Бюл. № 23. – 3 с.

43. Пат. 2184120 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2000.01), С07J 63/00 (2000.01). Способ получения бетулина / Роцин В.И., Шабанова Н.Ю., Ведерников Д.Н.; заявитель и патентообладатель Роцин Виктор Иванович. – № 2001103062/04; заявл. 02.02.2001; опубл. 27.06.2002, Бюл. № 18. – 4 с.

44. Пат. 2270201 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01). Способ получения бетулина / Юнусов М.С., Комиссарова Н.Г., Беленкова Н.Г.; заявитель и патентообладатель Институт органической химии Уфимского научного центра РАН. – № 2004122278/04; заявл. 19.07.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5. – 4 с.

45. Пат. 2288093 Российская Федерация, МПК В27L 11/02 (2006.01). Способ получения бересты / Балакшин В.В., Чистяков А.И.; заявитель и патентообладатель ООО "Березовый мир". – № 2004136877/12; заявл. 16.12.2004; опубл. 27.11.2006, Бюл. № 33. – 3 с.

46. Пат. 2305550 Российская Федерация, МПК А61К 36/13 (2006.01). Способ переработки березовой коры / Сироткин Г.В., Мифтахов А.Р., Кульгашов Ю.Р., Махова Н.Н., Толина М.В.; заявитель и патентообладатель Сироткин Геннадий Владимирович. – № 2006137030/15; заявл. 19.10.2006; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 25. – 13 с.

47. Пат. 2458934 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01). Способ получения бетулина / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН). – № 2011129999/04; заявл. 19.07.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23. – 4 с.

48. Пат. 1428576 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01), В01D 11/02 (2006.01). Способ получения бетулина / Сафин Р.Г., Фахрутдинов Л.Р., Фахрутдинова Р.Р.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет". – № 2025103717; заявл. 19.02.2025; опубл. 01.07.2025, Бюл. № 19. – 6 с.

49. Пат. 2524778 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01). Способ получения бетулина / Мальчиков Е.Л., Кислицын А.Н.; заявитель и патентообладатель Леканова Анастасия Евгеньевна, Телепова Анастасия Ивановна, Мальчиков Евгений Леонидович, Телепов Иван Васильевич. – № 2013114023/04; заявл. 28.03.2013; опубл. 10.08.2014, Бюл. № 22. – 5 с.

50. Пат. 2618892 Российская Федерация, МПК А61К 36/185 (2006.01), В01D 11/02 (2006.01), А61К 129/00 (2006.01). Способ комплексной переработки коры березы / Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Кузнецова С.А., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Веприкова Е.В., Левданский В.А.; заявитель и патентообладатель ФГБНУ "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ КНЦ СО РАН). – № 2016120506; заявл. 25.05.2016; опубл. 11.05.2017, Бюл. № 14. – 6 с.

51. Пат. 2797184 Российская Федерация, МПК А61К 36/185 (2006.01), В01D 11/02 (2006.01), А61К 31/19 (2006.01). Бетулинсодержащие экстракты из березовой коры и состав на их основе / Уотсон Д.Э., Егер С., Цан Т.; заявитель и патентообладатель Амрит Рисерч Лимитед (IE). – № 2020125679; заявл. 04.01.2019; опубл. 31.05.2023, Бюл. № 16. – 19 с.

52. Пат. 2801732 Российская Федерация, МПК С07J 53/00 (2006.01), С07J 63/00 (2006.01), В01D 11/04 (2006.01). Бетулинсодержащие экстракты из березовой коры и состав на их основе / Сафин Р.Г., Сафина А.В., Назипова Л.Р., Валеев К.В., Ахметова Д.А., Зиатдинова Д.Ф., Ахметханова Е.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет". – № 2023102213; заявл. 01.02.2023; опубл. 15.08.2023, Бюл. № 23. – 6 с.

53. Пат. 2829457 Российская Федерация, МПК А61К 36/185 (2006.01), В01D 11/02 (2006.01), В27L 11/02 (2006.01). Способ переработки березовой коры / Сафин Р.Г., Назипова Л.Р., Валеев К.В., Зиятдинова Д.Ф., Тимербаева А.Л., Ахметова Д.А., Фахрутдинов Р.Р., Попов А.А., Зиятдинов Р.Р.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет". – № 2024104843; заявл. 27.02.2024; опубл. 30.10.2024, Бюл. № 31. – 6 с.

54. Пат. 78328 Российская Федерация, МПК В27J 3/00 (2000.01), В27K 1/02 (2000.01), В27L 1/00 (2000.01). Способ отделения бересты от березовой коры / Поварнин И.Г.; заявитель и патентообладатель Поварнин Иннокентий Георгиевич. – № 393230; заявл. 12.03.1949; опубл. 00.00.1949, Бюл. № 1. – 3 с.

55. Пат. 1428576 Российская Федерация, МПК В27L 1/00 (2000.01), В27L 11/02 (2000.01). Способ переработки березовой коры на бересту и луб / Воскресенский В.Е., Маркович М.Б., Кзак Г.Д., Токарева К.Н.; заявитель и патентообладатель Ленинградск. лесотехн. акад. им. С. М. Кирова. – № 1219356; заявл. 20.04.1987; опубл. 30.04.1989, Бюл. № 1. – 8 с.

56. Печенегов, Ю.А., Гидравлические процессы: примеры расчетов на ЭВМ и задачи для самостоятельного решения: учебно-методическое пособие / Ю.А. Печенегов, Р.И. Кузьмина // Саратов: Издательство Саратовского университета. – 2009. – 37 с.

57. Похило, Н.Д. Состав тритерпеновой фракции экстрактов внешней коры берез *Betula pendula* и *Betula pubescens* / Н.Д. Похило, А.К. Махнев, Н.И. Уварова // тез. докл. Совещания «Лесохимия и органический синтез». – Сыктывкар. – 1994. – С. 36.

58. Преснова, Г.А. Новая натуральная добавка - бетулиносодержащий экстракт бересты / Г.А. Преснова, Н.А. Тюрина //

Переработка молока. – 2010. – № 6(128). – С. 10-11.

59. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с твердой фазой) / П.Г. Романков // Л.: Химия. – 1975. – 333 с.

60. Романков, П.Г. Экстрагирование из твердых материалов / П.Г. Романков, М.И. Курочкина // Л.: Химия – 1983. – 256 с.

61. Рязанова, Т.В. Оптимизация процесса получения дубильного экстракта из луба березовой коры / Т.В. Рязанова, Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 29 – 33.

62. Садриева, О.А. Исследование процесса экстракции бетулина из бересты / О.А. Садриева // Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения: материалы междунар. конф. – Архангельск. – 2002. – Т.2, № 4 – С. 512-523.

63. Салихова, Г.Г. Перспективы применения бетулина в пищевой промышленности / Г.Г. Салихова // Теория и практика современной аграрной науки: Сборник IV национальной (всероссийской) научной конференции с международным участием, Новосибирск, 26 февраля 2021 года. – Новосибирский государственный аграрный университет. – Новосибирск: Издательский центр Новосибирского государственного аграрного университета "Золотой колос". – 2021. – С. 815-817.

64. Сафин, Р.Г. Свойства коры березы, влияющие на сепарацию бересты от луба / Р.Г. Сафин, К.В. Валеев, Л.Р. Фахрутдинова // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2025. – № 1(403). – С. 197-209.

65. Сафин, Р.Г. Технологические процессы и оборудование деревообрабатывающих производств: учеб. пособие по специальности 260200 "Технология деревообработки", 170400 "Машины и оборудование лесного комплекса" / Р.Г. Сафин // М-во образования Рос. Федерации, Моск. гос. ун-т леса. – Москва: Изд-во Моск. гос. ун-та леса. – 2003. – 499 с.

66. Сафина, А.В. Инженерная методика расчета установки извлечения бетулина из бересты березы / А.В. Сафина, Д.Ф. Зиатдинова, Л.Р. Назипова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной

журнал. – 2024. – № 1(397). – С. 195-207.

67. Сафина, А.В. Энерго- и ресурсосберегающая технология экстрагирования бетулина из отходов бересты березы / А.В. Сафина, Д.Р. Абдуллина, Р.Г. Сафин [и др.] // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2021. – Т. 25. – № 4. – С. 99-106.

68. Третьяков, С.И. Бетулин: получение, применение, контроль качества / С.И. Третьяков, Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова [и др.]. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. – 2015. – 180 с.

69. Фархутдинов, С.М. Продуктивные качества цыплят-бройлеров при использовании препарата натурального происхождения Бетулин / С.М. Фархутдинов, Р.Р. Гадиев // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 1(39). – С. 110-112.

70. Хлебникова, Т.Б. // Каталитическое окисление бетулина и диацетата бетулина с использованием экологически благоприятного окислителя / Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай, Б.Н. Кузнецов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. – 2008. – С. 277-285.

71. Хрусталева, Б.М. Термодинамические особенности течения пара в теплопроводах / Б.М. Хрусталева, В.Д. Акельев, В.Д. Сизов, И.М. Золотарева // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2008. – № 3. – С. 42-49.

72. Шегельман, И.Р. Эффективное использование лесных ресурсов / И.Р. Шегельман, А.В. Кузнецов // Петрозаводск: ПетрГУ. – 2008. – 88 с.

73. Шегельман, И.Р. Комплексное использование лесных ресурсов / И.Р. Шегельман, И.В. Скадорва // Петрозаводск: ПетрГУ. – 2000. – 40 с.

74. Юферова, А.А. Применение природных антиоксидантов в технологии молочных продуктов / А.А. Юферова, М.А. Сударева, Я.В. Дубняк // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. – 2021. – № 2. – С. 98-107.

75. Aiken, C. Betulinic acid derivatives as HIV-1 antivirals / C. Aiken,

C.H. Chen // Trends Mol Med. – 2005. – Vol. 11. – № 1. – P. 31-36.

76. Alessandro, G. A promising renewable resource for novel macromolecular materials / G. Alessandro, P.N. Carlos, J.D. Armando, S. Silvestre // Progress in Polymer Science. – 2006. – P. 878-892.

77. Altunayar-Unsalan C. Effect of Triterpenoids Betulin and Betulinic Acid on Pulmonary Surfactant Membranes / C. Altunayar-Unsalan, O. Unsalan // The Journal of Membrane Biology. – 2024. – P. 1432-1444.

78. Andze, L Innovative Approach to Enhance Bioavailability of Birch Bark Extracts: Novel Method of Oleogel Development Contrasted with Other Dispersed Systems / L. Andze, S. Vitolina, R. Berzins [et al.] // Plants. – 2024. – Vol. 13. No. 1. – 145 p.

79. Bache, M. Combination of Betulinic Acid Fragments and Carbonic Anhydrase Inhibitors – A New Drug Targeting Approach / M. Bache, N.V. Heise, A. Thiel [et al.] // Pharmaceutics. – 2024. – Vol. 16, No. 3. – 401 p.

80. Chen, H. Parameter Optimization and Potential Bioactivity Evaluation of a Betulin Extract from White Birch Bark / H. Chen, H. Xiao, J. Pang // Plants. – 2020. – Vol. 9. – 392 p.

81. Chrobak, E. New Difunctional Derivatives of Betulin: Preparation, Characterization and Antiproliferative Potential / E. Chrobak, M. Świtalska, J. Wietrzyk, E. Bębenek // Molecules. – 2025. – Vol. 30, – No. 3. – P. 611.

82. Cichewicz, R.H. Chemistry, biological activity, and chemotherapeutic potential of betulinic acid for the prevention and treatment of cancer and HIV infection / R.H. Cichewicz, S.A. Kouzi // Med Res Rev. – 2004. – Vol. 24, No 1. – P. 90-114.

83. Cole, B.J.W. Triterpenoid extractives in the outer bark of *Betula lenta* (Black birch) / B.J.W. Cole, M.D. Bentley, J. Hua // Holzforschung. – 1991. – Vol. 45, No 4. – P. 265-268.

84. Darrick, S.H.L. A concise semisynthetic approach to betulinic acid from botulin / S.H.L. Kim Darrick, C. Zhidong, V.T. Nguen, M.P. John, Q.Z-Z.L. Shengxiang // Synthetic communication. – 1997. – Vol. 27. – No 9. – P. 1607-1612.

85. Drebuschak, T.N. Crystal structure of betulin ethanol solvate / T.N. Drebuschak, M.A. Mikhailenko // J. Struct. Chem. – 2010. – Vol. 51. – P. 798-801.

86. Eckerman, Ch. Comparison of solvents for extraction and crystallisation of betulinol from birch bark waste / Ch. Eckerman, R. Ekman // *Paperi ja Puu - Pap. och Tra.* – 1985. – No. 3. – P. 100-106.
87. Edwardson, C.F. Birch bark processing and the isolation of natural products from birch bark / C.F. Edwardson, I.V. Kolomitsyn, P.A. Krasutsky // *Pub № WO/2001/0110885 PCT/US2000/021829*; 15.02.2001. – 13 p.
88. Farzan, M. Neuroprotective properties of Betulin, Betulinic acid, and Ursolic acid as triterpenoids derivatives: a comprehensive review of mechanistic studies / M. Farzan, M. Shahrani [et al.] // *Nutritional Neuroscience.* – 2024. – Vol. 27. – No. 3. – P. 223-240.
89. Fedorishin, D.A. Investigation of Some Properties of a Composite Biomaterial Based on Betulin Treat Infected Wounds and Burns / D.A. Fedorishin, A.A. Bakibaev, M.V. Lyapunova [et al.] // *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry.* – 2024. – No. 33. – P. 33-44.
90. Fridén, M.E. Evaluation and analysis of environmentally sustainable methodologies for extraction of betulin from birch bark with a focus on industrial feasibility / M.E. Fridén, P.J.R. Sjöberg, F. Jumaah [et al.] // *Green Chemistry.* – 2016. – Vol. 18, No. 2. – P. 516-523.
91. Habiyaremye, I. Pentacyclic triterpenes of yellow birch bark from Quebec / I. Habiyaremye, T. Stevanovic-Janezic, B. Riedl, F-X. Garneau, F-I. Jean // *Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.* 3-6 September 2000. – Bordeaux. – 2000. – P. 355-359.
92. Hua, J. Triterpenes from the outer bark of *Betula nigra* / J. Hua, M.D. Bentley, B.J.W. Cole, K.D. Murray, A.R. Alford // *Journal of wood chemistry and technology.* – 1991. – Vol. 11, No 4. – P. 503-516.
93. Karaca, M.A. Betulin Stimulates Osteogenic Differentiation of Human Osteoblasts-Loaded Alginate–Gelatin Microbeads / M.A. Karaca, D.D. Kancagi, U. Ozbek [et al.] // *Bioengineering.* – 2024. – Vol. 11, No. 6. – 553 p.
94. Kazachenko, A.S. New reactions of betulin with sulfamic acid and ammonium sulfamate in the presence of solid catalysts / A.S. Kazachenko, N.Y. Vasilieva, Y.N. Malyar

[et al.] // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2024. – Vol. 14, No. 3. – P. 4245-4256.

95. Kour, S. Betulin: a novel triterpenoid anti-cancerous agent targeting cervical cancer through epigenetic proteins / S. Kour, I. Biswas, S. Sheoran [et al.] // *Molecular Diversity*. – 2024. – Vol. 3, No. 4. – P. 111-119.

96. Krasutsky, P.A., Birch Bark Processing and the Isolation of Natural Products from Birch Bark / P.A. Krasutsky, R.M. Carlson, V.V. Nesterenko / Patent US. – No. 2002/0043577 A1. – 2002. – 16 p.

97. Krasutsky, P.A. Birch Bark Processing and the Isolation of Natural Products from Birch Bark / P.A. Krasutsky // Date of Patent. – 2004. – Appl. №10/068,272. – 28 p.

98. Krasutsky, P.A. Birch Bark Research and Development / P.A. Krasutsky // *Natural Product Reports*. – 2006. – Vol. 23, No. 6. – P. 919–942.

99. Levdansky, V.A. Influence of the Nature of Organic Solvent on Betulin Isolation from an External Layer of a Birch Bark / V.A. Levdansky, I.V. Korolkova, A.V. Levdansky, N.M. Ivanchenko, B.N. Kuznetsova // *Journal of Siberian Federal University*. – 2012. – No 5. – P. 302-310.

100. Loshali, A. An overview of betulin: botanical source, derivatives and biological potential: Mini Review / A. Loshali, Z. Rahman, S. Saifi, V. Aeri // *Journal of Experimental Biology and Agricultural Sciences*. – 2025. – Vol. 13, No. 1. – P. 11-28.

101. Myz, S.A. Morphological Changes in Betulin Particles as a Result of Polymorphic Transformations, and Formation of Co-Crystals under Heating / A.A. Politov, S.A. Kuznetsova, T.P. Shakhtshneider // *Powders*. – 2023. – Vol. 2, No. 2. – P. 432-444.

102. Nemli E. Chemopreventive and Chemotherapeutic Potential of Betulin and Betulinic Acid: Mechanistic Insights From In Vitro, In Vivo and Clinical Studies/ E. Nemli, B. Saricaoglu, C. Kirkin [et al.] // *Food Science & Nutrition*. – 2024. – Vol. 12, No. 12. – P. 10059-10069.

103. Nurmesniemi, H. Isolation and partial hydrolysis of acidic xylan from birch (*Betula Verrucosa*) inner bark / H. Nurmesniemi, E. Pulkkinen // *Paperi ja Puu*. –

1981. – No. 3. – P. 121-125.

104. Nurmesniemi, H. Molecular properties of 4-O-methylglucuronoxylan from birch (*Betula Verrucosa*) inner bark / H. Nurmesniemi // *Paperi ja Puu*. – 1981. – No. 1. – 25 p.

105. Ofori, M. Betulin and *Crinum asiaticum* L. bulbs extract attenuate pulmonary fibrosis by down regulating pro-fibrotic and pro-inflammatory cytokines in bleomycin-induced fibrosis mice model / M. Ofori, C.A. Danquah, J. Asante [et al.] // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, No. 6. – 16914 p.

106. Pakdel, H. Extraction of betulin by vacuum pyrolysis of birch bark / H. Pakdel, J.N. Murwanashyaka, C. Roy // *Wood Chem. And Technol.* – 2002. – No. 2-3. – P. 147-155.

107. Paula, C.R. *Quercus suber* and *Betula pendula* outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study / C.R. Paula, O. Pinto, F.S. Andreia [et all] // *Industrial Crops and Products*. – 2009. – P. 126-132.

108. Paze, A. Apparatus and Selective Solvents for Extraction of Triterpenes from Silver Birch (*Betula pendula* Roth.) Outer Bark / A. Paze // *Baltic Forestry*. – 2014. – Vol. 20, №1 (38). – P. 88-97.

109. Prakash, D. Development of Nanoemulsion-Based Gel of Betulin for the Treatment of Psoriasis-Like Skin Inflammation in a Small Animal Model / D. Prakash, A. Chaudhari // *Pharmaceutical Nanotechnology*. – 2024. – Vol. 13, P. 331-345.

110. Reh, R. Utilization of Birch Bark as an Eco-Friendly Filler in Urea-Formaldehyde Adhesives for Plywood Manufacturing / R. Reh, L. Krišťák, J. Sedliačik // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 487-511.

111. Sabirova, L.Yu Solubility of Betulin in Supercritical Carbon Dioxide and a Carbon Dioxide–Ethanol Mixture / L.Yu. Sabirova, L.Yu. Yarullin, I.Sh. Khabriev [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2024. – Vol. 18, No. 8. – P. 1761-1766.

112. Safina, A. Mathematical description of birch bark impregnation and heating process of birch bark with toluene / A. Safina, L. Nazipova, R. Safin [et al.] // *E3S Web of Conferences: XVI International Scientific and Practical Conference “State*

and Prospects for the Development of Agribusiness - INTERAGROMASH 2023”, Rostov-on-Don, Russia, 01–05 марта 2023 года. – Rostov-on-Don, Russia: EDP Sciences. – 2023. – Vol. 413, P. 60-67.

113. Sami, A. Pharmacological properties of the ubiquitous natural product betulin / A. Sami // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2006. – № 29. – P. 1-13.

114. Snegur, L.V. New Type of Ferrocene-Betulonic Acid Hybrids. Bioactivity, Synthesis, Structure, IR and CD versus DFT Calculations / L.V. Snegur, M.V. Kaverin, Yu.A. Borisov [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2024. – Vol. 9, No. 36. – P. 134-145.

115. Socaciu, C. Synthesis and Characterization of PEGylated Liposomes and Nanostructured Lipid Carriers with Entrapped Bioactive Triterpenoids: Comparative Fingerprints and Quantification by UHPLC-QTOF-ESI+-MS, ATR-FTIR Spectroscopy, and HPLC-DAD / C. Socaciu, F. Fetea, M. A. Socaciu // *Pharmaceuticals*. – 2025. – Vol. 18, No. 1. – 33 p.

116. Su, S. Effect of lipid type on betulin-stabilized water-in-oil Pickering emulsion: emulsion properties, in vitro digestion, and betulin bioaccessibility / S. Su, Yu. Liu, H. Li [et al.] // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2024. – Vol. 1, No. 3. – P. 145-165.

117. Tolstikov, G.A. Betulin and Its Derivatives. Chemistry and Biological Activity / G.A. Tolstikov, O.B. Flekhter, E.E. Shultz, L.A. Baltina, A.G. Tolstikov // *Chem. Sustain. Dev*. – 2005. – Vol. 13, No. 1. – P. 1-29.

118. Veprikova, E.V. Properties and Application of the Sorption Materials from Outer Birch-Bark / E.V. Veprikova, S.A. Kuznetsova, G.P. Skvortsova, M.L. Shchipko // *Journal of Siberian Federal University*. – 2008. – Vol. 4, No. 1. – P. 286-292.

119. Xiu, N. Betulin Enables Multifunctional Cellulose-Based Insulative Foams with Low Environmental Impacts / N. Xiu, H. Zhu, S. Mhatre [et al.] // *ACS Nano*. – 2024. – Vol. 18, No. 31. – P. 20247-20257.

120. Yeng, D. S-Alkylated sulfonium betulin derivatives: Synthesis, antibacterial activities, and wound healing applications / D. Yeng, R. Wang, Zh. Ma [et al.] // *Bioorganic Chemistry*. – 2025. – Vol. 154, No. 1. – P. 108-156.

121. Yhang, Z.B. Design and Synthesis of Novel Betulin Derivatives

Containing Thiazole Moiety as Anticancer Agents / Z.B. Yhang, S.W. Pan, M. Zhang [et al.] // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2025. – Vol. 95, No. 3. – P. 679-689.

122. Zee, Y. Sh. The Role of Pentacyclic Triterpenoids in Non-Small Cell Lung Cancer: The Mechanisms of Action and Therapeutic Potential / Y.Sh. Zee, R.Ju. Kwon, H.S. Lee [et al.] // *Pharmaceutics*. – 2025. – Vol. 17, No. 1. – 22 p.

123. Zh, M. Synthesis of polymerizable betulin maleic diester derivative for dental restorative resins with antibacterial activity / M. Zh, Y. Chen, R. Wang, M. Zhu // *Dental Materials*. – 2024. – Vol. 40, No. 6. – P. 941-950.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Статистическая обработка результатов

1. Количественная оценка расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

Для количественной оценки расхождений между расчетными и экспериментальными значениями по известным методикам рассчитаны (формулы приведены на примере кинетики поглощения воды корой берёзы):

- среднее арифметическое отклонение:

$$\delta' = \frac{\sum_{i=1}^n |U_i - U_{эi}|}{n};$$

- среднее арифметическое относительное отклонение:

$$\delta'_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{U_i - U_{эi}}{U_H - U_K} \right| 10^2;$$

- среднее квадратичное отклонение:

$$\sigma' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (U_i - U_{эi})^2}{n-1}};$$

- среднее квадратичное отклонение среднего арифметического:

$$\sigma'_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (U_i - U_{эi})^2}{n(n-1)}}.$$

Результаты расчетов сведены в таблицах 1 – 8.

Таблица 1 – Результаты статистической обработки кинетики водопоглощения коры берёзы при различных температурных режимах (25 °С, 55 °С, 90 °С) и влагопоглощения в условиях насыщенного водяного пара при 100 °С (рис. 3.6 – позиция 1).

№	τ , ч	$U_{э}$, %	U_p , %	$ U_{э} - U_p $	δ'	$\left \frac{U_{э} - U_p}{U_{max} - U_{min}} \right 10^2$	δ'_0	$(U_{э} - U_p)^2$	σ'	σ'_0
1	1	23,23	18,66	4,57	5,55	11,55	15,84	20,88	6,78	3,03
2	2	30,16	34,80	4,64		11,72		21,53		
3	3	35,03	44,25	9,22		23,29		85,00		
4	4	58,15	50,95	7,20		18,19		51,84		
5	5	58,24	56,14	2,10		5,31		4,41		
Σ				27,73		70,06		183,67		

Таблица 2 – Результаты статистической обработки кинетики водопоглощения коры берёзы при различных температурных режимах (25 °С, 55 °С, 90 °С) и влагопоглощения в условиях насыщенного водяного пара при 100 °С (рис. 3.6 – позиция 2).

№	τ , ч	$U_{э}$, %	U_p , %	$ U_{э} - U_p $	δ'	$\left \frac{U_{э} - U_p}{U_{max} - U_{min}} \right 10^2$	δ'_0	$(U_{э} - U_p)^2$	σ'	σ'_0
1	1	30,97	24,35	6,62	7,32	15,16	19,77	43,82	8,58	3,84
2	2	33,93	41,64	7,71		17,66		59,44		
3	3	41,16	51,76	10,60		24,28		112,36		
4	4	67,09	58,93	8,16		18,69		66,59		
5	5	68,01	64,49	3,52		8,06		12,39		
Σ				36,61		83,85		294,60		

Таблица 3 – Результаты статистической обработки кинетики водопоглощения коры берёзы при различных температурных режимах (25 °С, 55 °С, 90 °С) и влагопоглощения в условиях насыщенного водяного пара при 100 °С (рис. 3.6 – позиция 3).

№	τ , ч	$U_{э}$, %	$U_{р}$, %	$ U_{э} - U_{р} $	δ'	$\left \frac{U_{э} - U_{р}}{U_{max} - U_{min}} \right 10^2$	δ'_0	$(U_{э} - U_{р})^2$	σ'	σ'_0
1	1	49,35	41,92	7,43	8,55	16,12	22,12	55,20	10,13	4,53
2	2	52,06	59,83	7,77		16,86		60,37		
3	3	56,70	70,31	13,61		29,54		185,23		
4	4	87,19	77,74	9,45		20,51		89,30		
5	5	88,00	83,51	4,49		9,74		20,16		
Σ				42,75		92,77		410,27		

Таблица 4 – Результаты статистической обработки кинетики водопоглощения коры берёзы при различных температурных режимах (25 °С, 55 °С, 90 °С) и влагопоглощения в условиях насыщенного водяного пара при 100 °С (рис. 3.6 – позиция 4).

№	τ , ч	$U_{э}$, %	$U_{р}$, %	$ U_{э} - U_{р} $	δ'	$\left \frac{U_{э} - U_{р}}{U_{max} - U_{min}} \right 10^2$	δ'_0	$(U_{э} - U_{р})^2$	σ'	σ'_0
1	1	65,50	65,53	0,03	1,20	0,08	3,59	0,00	1,84	0,82
2	2	80,65	80,72	0,07		0,20		0,00		
3	3	88,51	89,61	1,10		3,12		1,21		
4	4	98,93	95,92	3,01		8,52		9,06		
5	5	99,00	100,81	1,81		5,13		3,28		
Σ				6,02		17,05		13,55		

Таблица 5 – Результаты статистической обработки зависимости плотности частиц бересты и луба от влажности (рис. 3.10 – позиция 1).

№	U , кг/кг	$\rho_{\text{э}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{п}}$, кг/м ³	$ \rho_{\text{э}} - \rho_{\text{п}} $	δ'	$\left \frac{\rho_{\text{э}} - \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}} \right 10^2$	δ'_0	$(\rho_{\text{э}} - \rho_{\text{п}})^2$	σ'	σ'_0
1	13,74	875,80	878,30	2,50	1,06	1,47	0,64	6,25	1,71	0,54
2	15,50	889,40	890,88	1,48		0,87				
3	17,03	901,20	901,97	0,77		0,45				
4	17,35	903,60	904,31	0,71		0,42				
5	19,63	921,20	921,16	0,04		0,02				
6	20,02	924,20	924,16	0,04		0,02				
7	21,19	933,20	932,86	0,34		0,20				
8	25,16	963,80	963,35	0,45		0,26				
9	26,33	972,80	972,55	0,25		0,15				
10	35,27	1041,60	1045,64	4,04		2,38				
Σ				10,62	6,25	26,24				

Таблица 6 – Результаты статистической обработки зависимости плотности частиц бересты и луба от влажности (рис. 3.10 – позиция 2).

№	U , кг/кг	$\rho_{\text{э}}$, кг/м ³	$\rho_{\text{р}}$, кг/м ³	$ \rho_{\text{э}} - \rho_{\text{р}} $	δ'	$\left \frac{\rho_{\text{э}} - \rho_{\text{р}}}{\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}} \right 10^2$	δ'_0	$(\rho_{\text{э}} - \rho_{\text{р}})^2$	σ'	σ'_0
1	21,84	670,14	682,89	12,75	6,29	3,10	1,62	162,56	9,23	2,92
2	31,58	723,14	727,50	4,36		1,06		19,01		
3	40,10	770,57	768,93	1,64		0,40		2,69		
4	42,44	783,42	780,67	2,75		0,67		7,56		
5	47,37	810,57	806,11	4,46		1,09		19,89		
6	51,79	834,85	829,59	5,26		1,28		27,67		
7	59,22	875,71	870,67	5,04		1,23		25,40		
8	65,71	911,42	908,17	3,25		0,79		10,56		
9	70,10	935,57	934,34	1,23		0,30		1,51		
10	92,49	1058,71	1080,83	22,12		5,39		489,29		
Σ				62,86		15,31		766,15		

Акт внедрения

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор АО

«ЛАСКРАФТ»

Воронин Е.К.

«22» сентября 2025 г.



АКТ

о принятии к внедрению

технологии извлечения бетулина из коры берёзы

Настоящим актом подтверждается, что «22» сентября 2025 г. в АО «ЛАСКРАФТ» были рассмотрены результаты исследований аспиранта Фахрутдиновой Л.Р. под руководством д.т.н., профессора Сафина Р.Г. в рамках договора № 1-25 от 22.01.2025 по теме «Разработка способа получения бетулина из коры берёзы».

В результате принято решение о внедрении предложенной технологии в производственный процесс.

Заместитель генерального
директора АО «ЛАСКРАФТ»,
главный инженер:


Е.Ю. Щельванов

Представители
ФГБОУ ВО «КНИТУ»:


Р.Г. Сафин


Л.Р. Фахрутдинова

Дипломы и сертификаты



ДИПЛОМ

ПРЕЗИДИУМ АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
постановлением от 19 декабря 2023 года (протокол № 11) присудил

магистру Казанского национального исследовательского
технологического университета

**НАЗИПОВОЙ
ЛЕЙСАН РАМИЛЕВНЕ**

на 1-й (осенне-зимний) семестр 2023-2024 учебного года

**СТИПЕНДИЮ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН**

Президент Академии наук
Республики Татарстан,
академик



Р.Н. Минниханов

№ 0517

г. Казань - 2024 г.

ФОНД СОДЕЙСТВИЯ
ИННОВАЦИЯМ

ДИПЛОМ

победителя программы «УМНИК»

НАЗИПОВА

Лейсан Рамилевна

2023



Генеральный директор

С.Г. Поляков

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'S.G. Polyakov', is written over a horizontal line.

ДИПЛОМ ПОБЕДИТЕЛЯ КОНКУРСА «ТЕХНОСТАРТ» НАГРАЖДАЕТСЯ

Аспирант кафедры ПДМ

Фахрутдинова Лейсан Рамилевна

Проект: «Разработка способа получения бетулина из
коры березы»

Ректор КНИТУ



Ю. М. Казаков

2024

Казанский национальный исследовательский технологический университет



Патенты

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2801732

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТУЛИНА

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Сафин Рушан Гареевич (RU), Сафина Альбина Валерьевна (RU), Назипова Лейсан Рамилевна (RU), Валеев Кирилл Валерьевич (RU), Ахметова Дина Анасовна (RU), Зиатдинова Диляра Фариловна (RU), Ахметханова Елена Ниязовна (RU)*

Заявка № 2023102213

Приоритет изобретения 01 февраля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 августа 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 01 февраля 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3653164ba96f83b73b4aa7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2829457

Способ переработки березовой коры

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технологический университет" (ФГБОУ ВО "КНИТУ") (RU)*

Авторы: *Сафин Рушан Гареевич (RU), Назипова Лейсан Рамилевна (RU), Валеев Кирилл Валерьевич (RU), Зиятдинова Диляра Фаритовна (RU), Тимербаева Альбина Леонидовна (RU), Ахметова Дина Анасовна (RU), Фахрутдинов Руслан Рафаилович (RU), Попов Александр Александрович (RU), Зиятдинов Разиль Радисович (RU)*

Заявка № 2024104843

Приоритет изобретения 27 февраля 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 30 октября 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 27 февраля 2044 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 0692e7c1c06300b154f24016700cc2026
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов

