

Національний університет харчових технологій  
Міністерство освіти і науки України  
Національний університет харчових технологій  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Чорний Валентин Миколайович

УДК 664.061.34–932.42:622.34(043.5)

## ДИСЕРТАЦІЯ

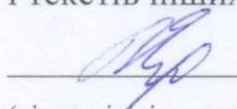
Обґрунтування та апаратурне оформлення процесу періодичного  
віброекстрагування цільових компонентів з бурштину

181 – «Харчові технології»

18 – «Виробництво та технології»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів  
і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 / В. М. Чорний/  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Мисюра Тарас Григорович, кандидат технічних наук, доцент



Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Чорний В.М.* Обґрунтування та апаратурне оформлення періодичного віброекстрагування цільових компонентів з бурштину: – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за напрямом 181 «Харчові технології». Національний університет харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню масообміну в системі рідина – тверде тіло при періодичному вібраційному екстрагуванні бурштину, вибору найефективніших конструкцій віброперемішуючих пристроїв та створення удосконалених екстракторів періодичної дії, що забезпечують раціональну переробку бурштину.

Встановлено вплив режимних та технологічних параметрів на процес екстрагування бурштину. Одержані математичні моделі дозволяють прогнозувати якісні характеристики екстрактів та оптимізувати періодичне віброекстрагування цільових компонентів з бурштину.

Розроблені нові конструкції екстракторів періодичної дії з віброперемішувальними пристроями, що забезпечують поглиблену переробку сировини за рахунок створення ефективних гідродинамічних умов проведення процесу.

**Актуальність проблеми дослідження** зумовлена відсутністю способів переробки викопних смол та відповідної екстракційної апаратури для використання в харчовій, косметичній, парфумерній, фармацевтичній та інших галузях промисловості, що вимагає їх розробку з подальшим науковим обґрунтуванням. Перспективним шляхом такої переробки може бути застосування екстрагування на основі пульсаційних ефектів з метою отримання екстрактів, що мають в своєму складі цільові компоненти перероблюваної сировини.

Тому дослідження і розроблення нової екстракційної апаратури, що працює на основі низькочастотних механічних коливань з активними гідродинамічними режимами з метою раціональної та поглибленої переробки сировини є актуальною та перспективною тематикою.

**Основний зміст роботи** складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність та новизну дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі досліджень.

У **першому розділі** проведено аналіз традиційних способів переробки бурштину, сучасних способів одержання екстрактів з нього. Доведено, що перспективним способом переробки вищої смоли є екстрагування із застосуванням низькочастотних механічних коливань, які дозволять інтенсифікувати процес вилучення цільових компонентів. Аналіз сучасного стану досліджуваної проблеми дозволяє сформулювати напрямки роботи та визначити завдання дослідження.

У **другому розділі** наведено схеми експериментальних установок та методики досліджень сорбційних, дифузійних властивостей сировини за методикою В.М. Лисянського. Представлено розроблені нові методики визначення вмісту бурштинової кислоти титриметричним методом та мікроелементного складу методом ICP-MS в екстракті бурштину. Описано методики досліджень впливу плавлення та електроіскрової обробки на екстракційні показники бурштину.

У **третьому розділі** наводяться результати експериментів щодо обґрунтування виду розчинника, визначення способу екстрагування, сорбційних властивостей сировини, внутрішньої молекулярної дифузії, зовнішнього масообміну у віброекстракторі з жорсткою камерою, режимів екстрагування сировини, впливу попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування, порівняльного екстрагування балтійського та українського бурштину з визначенням мікроелементного складу та складу летких компонентів, фільтрування солюбілізованого екстракту.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень подрібнювальної дії електроіскрового розряду на сировину, процесу екстрагування із бурштину в умовах електроіскрового впливу на робоче середовище, впливу електроіскрового оброблення сировини перед віброекстрагуванням.

У **п'ятому розділі** описано розроблені конструкції віброекстракторів з удосконаленими віброперемішувальними пристроями здатними ефективно переробляти досліджувану сировину, принципову та апаратурно-технологічну схеми переробки бурштину із застосуванням віброекстракційного обладнання, захищені патентами України.

Сформовано **висновки** дисертаційного дослідження та визначено перспективні напрямки подальших технічних розробок.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в розвитку теорії періодичного екстрагування цільових компонентів з бурштину, що базується на уявленнях дифузійних властивостей сировини та масообміну на всіх масштабних рівнях, а саме:

- вперше досліджено дифузійні властивості викопного бурштину. Результати узагальнені рівняннями регресії, які встановлюють зв'язок виходу цільових компонентів сировини від фракційного складу сировини, температури, гідромодуля, тривалості, що дозволило визначити оптимальні режимні параметри процесу: частота коливань віброперемішувального пристрою 2–9 Гц, амплітуда 10–20 мм, гідромодуль 4–10:1, температура 55–75 °С та середньої крупності частинок сировини 1–3 мм;
- виходячи з умов взаємодії малополярних розчинників та сировини при віброекстрагуванні досліджено зовнішній масообмін під час використання віброперемішувальних дисків з різною перфорацією з використанням модельної сировини. Результати узагальнені математичним описом, що встановлює зв'язок інтенсивності масообміну з гідродинамічними умовами;



- вперше встановлено мікроелементний склад, склад летких речовин та антиоксидантні властивості екстрактів бурштину, в яких 81 – 93 % від загального досліджуваного вмісту мікроелементів є Цинк та Алюміній та рівень їх токсичних доз в отриманих екстрактах;
- експериментально встановлено, що електроіскрова обробка бурштину перед його екстрагуванням 250 розрядами з напругою 50 кВт та енергією 15,6 кДж кожен, суттєво інтенсифікує внутрішнє та зовнішнє масоперенесення та підвищує якість екстракту за рахунок збільшення поверхні контакту фаз та розриву полімерних ланцюгів бурштину.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в наступному:

- експериментально обґрунтовано ефективність та доцільність застосування етанолу як екстагента при віброекстрагуванні з бурштину;
- встановлено, що попереднє плавлення бурштину перед екстрагуванням етанолом дозволяє в 1,5 – 2 рази збільшити вихід сухих речовин;
- розроблено експрес методику визначення вмісту органічних кислот в екстрактах бурштину, що відзначається своєю простотою та може використовуватися в технохімічному контролі процесу виробництва екстрактів;
- виконано ескізні проекти нових конструкцій віброекстракторів та віброперемішуючих пристроїв, здатних забезпечувати поглиблену переробку бурштину, а також ескізний проект віброекстрактора з надвисокочастотною камерою з проміжною обробкою сировини в полі мікрохвильового випромінювання. Технічна новизна апаратів підтверджена патентами України;
- обґрунтовано та розроблено способи та апаратурно-технологічну схему поглибленої переробки бурштину із застосуванням

періодичного віброекстрагування. Технічна новизна підтверджена патентом України;

- результати дисертаційної роботи впроваджуються у навчальний процес при підготовці фахівців напряму «Харчові технології» та «Хімічні технології» при вивченні дисциплін «Процеси і апарати харчових виробництв» та «Процеси і апарати хімічних виробництв», а також використанні ТОВ «Мігма», м. Київ під час проєктування виробництва питної води з екстрактом бурштину, що підтверджено відповідним актом впровадження.

**Ключові слова:** екстрагування, низькочастотні механічні коливання, віброекстрагування, дифузія, масообмін, рідина-тверда фаза, бурштин, математичні моделі, електроіскрова обробка, гідродинаміка, інтенсифікація.

### Список публікацій здобувача

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дослідження*

1. Чорний В. М., Мисюра Т. Г., Попова Н. В., & Зав'ялов В. Л. (2020). Спосіб кількісного визначення бурштинової кислоти в екстрактах бурштину. *Наукові праці НУХТ*, 26(4), 218-226. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2020-26-4-24>.
2. Chorny, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2021). Solvent Selection For Extraction Of Target Components From Amber. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(1), 92-99. <https://doi.org/10.15421/082106>.
3. Черный В.Н., Петриченко С.В., Мисюра Т.Г., Попова Н. В., & Завьялов В.Л. (2021). Экстрагирование из янтарного сырья в условиях электроискрового воздействия. *Электронная обработка материалов*, 57(5), 58-65. <https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.58>.
4. Chorny V., Kharchenko Ye., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2021). Investigation of particle size distribution of grinded amber by electropulse

discharges in a liquid medium. *Archive of Mechanical Engineering*, 68(3), 337-348. <https://doi.org/10.24425/ame.2021.138396>.

5. Chorny, V., Petrichenko, S., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2022). Extraction from Amber Raw Materials under Electric Spark Action. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 58, 386–392. <https://doi.org/10.3103/S1068375522040044>.

6. Chorny, V., Zakharov, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2023). Baromembrane Separation Efficiency of Amber Solubilized Extract and Prospects for Its Industrial Application. In V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, & M. Edl (Eds.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing VI. DSMIE 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 127–137). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2_13).

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційного дослідження***

7. Чорний, В., Мисюра, Т., Попова, Н., & Зав'ялов, В. (2019). Вібраційні екстрактори періодичної дії та перспективи їх промислового використання. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч. 2, ст. 150). НУХТ.

8. Чорний, В., Мисюра, Т., & Зав'ялов, В. (2019). Особливості екстрагування бурштину та перспективи промислової реалізації процесу. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч. 2, ст. 151). НУХТ.

9. Черный, В.Н., Мисюра, Т.Г., Попова, Н.В., & Завьялов, В.Л. (2019). Вибрационные экстракторы периодического действия и перспективы их промышленного использования. В *Technical Scientific of students, master students and PhD Students* (с. 606-609). Technical University of Moldova.

10. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chorny, V. (2019). Regularities of Solid-Phase Continuous Vibration Extraction and Prospects for Its

Industrial Use. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2019)* (p. 154).

11. Чорний, В.М., Мисюра, Т.Г., Зав'ялов, В.Л., & Попова, Н.В. (2019). Перспективи використання екстракційних технологій для переробки скам'янілої смоли. В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції* (с. 68-69). НУХТ.

12. Чорний, В., Мисюра, Т., & Попова, Н. (2020). Обґрунтування вибору розчинника при екстрагуванні скам'янілої смоли. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч. 2, с. 152). НУХТ.

13. Чорний, В.М., Мисюра, Т.Г., Зав'ялов, В.Л., & Попова, Н.В. (2020). Разработка нового виброэкстрактора периодического действия. В *Техника и технология пищевых производств* (Т. 2, с. 45-46). БГУТ.

14. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Chornyi, V. (2020). Substantiation of Energy Parameters of a Continuous-Action Vibroextractor for a Solid-Liquid System. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2020)* (p. 1404).

15. Зав'ялов, В.Л., Мисюра, Т.Г., Попова, Н.В., Запорожець, Ю.В., & Чорний, В.М. (2020). Встановлення локальних швидкостей пульсуючих потоків при віброекстрагуванні. В *Інноваційні технології та перспективи розвитку м'ясопереробної галузі* (с. 74-75). НУХТ.

16. Чорний, В.М., Мисюра, Т.Г., Попова, Н.В., & Зав'ялов, В.Л. (2020). Розроблення вібраційного екстрактора з камерою обробки сировини в полі НВЧ випромінення. В *Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців* (с. 318-319). НТУ «ХП».

17. Чорний В., Мисюра Т., & Попова Н. (2021). Апроксимація якісних показників екстрактів із бурштину. У *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (с. 97). НУХТ.

18. Чорний, В., Мисюра, Т., & Зав'ялов, В. (2021). Дослідження кінетики екстрагування з плавленого бурштину. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч. 2, с. 99). НУХТ.

19. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Yu., & Chornyi, V. (2021). Justification of Local Expenditure Characteristics of Vibrotransporting Devices in Design Modeling of Continuous Vibroextractors. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2021)* (p. 31).
20. Зав'ялов, В. Л., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., Чорний, В. М., Запорожець, Ю. В., & Деканський, В. Є. (2021). Математичне моделювання періодичного твердофазового екстрагування цільових компонентів. В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції* (с. 28-30). НУХТ.
21. Чорний, В., Мисюра, Т., & Попова, Н. (2022). Екстрагування з бурштину в умовах електроімпульсних розрядів. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч.2, с. 92). НУХТ.
22. Чорний, В., Харченко, Є., Мисюра, Т., & Попова, Н. (2022). Гранулометричний аналіз електроімпульсного подрібненого бурштину. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч.2, с. 94). НУХТ.
23. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Chornyi, V. (2022). Application of Low-Frequency Mechanical Vibrations for Development of Highly Efficient Continuous Extraction Equipment. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2022)* (p. 148).
24. Зав'ялов, В. Л., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., Запорожець, Ю. В., & Чорний, В. М. (2022). Дослідження гідродинаміки віброекстрактора з протитечієм розділенням фаз. В *Удосконалення процесів та обладнання харчових та хімічних виробництв* (с. 7-8). ОНАХТ.
25. Зав'ялов, В. Л., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., Запорожець, Ю. В., & Чорний, В. М. (2022). Моделювання поширення дії пульсуючих потоків у віброекстракторі безперервної дії. В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції* (с. 31-32). НУХТ.

26. Чорний, В., Мисюра, Т., & Попова, Н. (2023). Баромембранне розділення солюбілізованого екстракту бурштину. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч.2, ст. 127). НУХТ.
27. Чорний, В., Мисюра, Т., & Зав'ялов, В. (2023). Відцентрове розділення солюбілізованого екстракту бурштину. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч.2, ст. 128). НУХТ.
28. Chorny, V., Zakharov, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2023). Baromembrane Separation Efficiency of Amber Solubilized Extract and Prospects for its Industrial Application. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2023)* (p. 101).

***Наукові праці, що додатково відображають результати дослідження***

29. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chorny, V. (2020) Regularities of Solid-Phase Continuous Vibration Extraction and Prospects for Its Industrial Use. In: Ivanov V. et al. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 920–930). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6\\_92](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6_92)
30. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chorny, V. (2020). Substantiation of Energy Parameters of a Continuous-Action Vibroextractor for a Solid-Liquid System. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. (pp. 258–267). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_25)
31. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chorny, V. (2021). Justification of Local Expenditure Characteristics of Vibrotransporting Devices in Design Modeling of Continuous Vibroextractors. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV. DSMIE 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 296–305). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1\\_30](https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1_30)

**32.** Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2022). Application of Low-Frequency Mechanical Vibrations for Development of Highly Efficient Continuous Extraction Equipment. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing V. DSMIE 2022. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 227–236). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_22)



## ABSTRACT

*Chorny V.M.* Justification and hardware design of periodic vibroextraction of target components from amber: – Qualifying scientific work published as a manuscript.

The thesis is devoted to the study of mass transfer in the liquid-solid system during the periodic vibrational extraction of amber, the selection of the most effective designs of vibrating stirring devices, and the creation of improved periodic extractors with their use, which ensure the rational processing of amber.

The influence of regime and technological parameters on the amber extraction process has been established. The obtained mathematical models make it possible to predict the qualitative characteristics of the extracts and to optimize the periodic vibroextraction of target components from amber.

New designs of periodic extractors with vibrating stirring devices have been developed, which provide in-depth processing of raw materials due to the creation of effective hydrodynamic conditions created by vibroturbulating sign-changing jets in the solid-liquid system.

**Relevance of the research issue** is due to the lack of methods of processing fossil resins for use in the food, cosmetic, perfumery, pharmaceutical and other industries, which requires their development with further scientific justification. A promising way of such processing can be the use of extraction based on pulsation effects in order to obtain extracts containing the target components of processed raw materials.

Therefore, the research and development of new extraction equipment that works on the basis of low-frequency mechanical oscillations with active hydrodynamic modes and allows for in-depth processing of raw materials is a relevant and promising topic.

**The main content of the work** consists of an introduction, five sections, conclusions, a list of used literary sources and appendices.

**Introduction** substantiates the relevance and novelty of the thesis, formulates the goal and objectives of the research.

**In the first section**, an analysis of traditional methods of processing amber, modern methods of obtaining extracts from it is carried out. It has been proven that a promising way of processing fossil resin is extraction using low-frequency mechanical vibrations, which will allow intensifying the extraction process of target components. Analysis of the current state of the researched issue allows to form the direction of work and determine the tasks of the research.

**In the second chapter**, schemes of experimental installations and methods of research of sorption and diffusion properties of raw materials according to the method of V.M. Lysyansky. Developed methods for determining the content of succinic acid by the titrometric method and the trace element composition by the ICP-MS method in amber extract are presented. Methods of research on the influence of melting and electrospark treatment on the extraction parameters of amber are described.

**The third chapter** presents the results of experiments on the selection of a solvent, determination of the extraction method, sorption properties of raw materials, internal molecular diffusion, external mass transfer in a vibroextractor with a rigid chamber, modes of extraction of raw materials, the effect of preliminary melting of amber on the extraction process, comparative extraction of Baltic and Ukrainian amber with determination trace element composition and composition of volatile components, filtering the solubilized extract.

**The fourth chapter** presents the results of research into the grinding action of an electric spark discharge, the process of extraction from amber under the conditions of electric spark impact on raw materials, the effect of electric spark processing of raw materials before vibration extraction. The intensifying effect of pre-treatment of raw materials with an electro-hydraulic discharge on the raw material extraction process is justified.

**The fifth chapter** describes the developed designs of vibroextractors with improved vibromixing devices capable of effectively processing the studied raw materials, the principle and equipment-technological schemes of amber processing using vibroextraction equipment, protected by patents of Ukraine.

**Conclusions** of the thesis research were formed and promising directions for further technical developments were determined.

**The scientific novelty of the obtained results** lies in the development of the theory of periodic extraction of target components from amber, which is based on representations of the diffusion properties of raw materials and mass transfer at all scale levels, namely:

- the diffusion properties of fossil amber were investigated for the first time. The results are summarized by regression equations that establish the relationship between the output of the target components of the raw material and the fractional composition of the raw material, temperature, hydromodule, and duration, which made it possible to determine the optimal operating parameters of the process: vibration frequency of the vibrating mixing device 2–9 Hz, amplitude 10–20 mm, hydromodule 4 – 10:1, temperature 55–75 °C and average size of raw material particles 1–3 mm;
- based on the conditions of interaction of low-polarity solvents and raw materials during vibroextraction, the external mass transfer was investigated during the use of vibro-mixing discs with different perforations using model raw materials. The results are summarized by a mathematical description that establishes the relationship between the intensity of mass transfer and hydrodynamic conditions;
- the microelement composition, volatile substances composition and the antioxidant properties of amber extracts were established for the first time, in which 81-93% of the total investigated content of trace elements are Zinc and Aluminum and the level of their toxic doses in the obtained extracts;
- it was experimentally established that the electric spark treatment of amber before its extraction with 250 discharges with a voltage of 50 kW and an energy of 15.6 kJ each significantly intensifies internal and external mass

transfer and improves the quality of the extract due to the increase in the contact surface of the phases and the breaking of polymer chains of amber.

**The practical significance of the obtained results** is as follows:

- the effectiveness and expediency of using ethanol as an extractant during vibroextraction from amber was experimentally substantiated;
- it was established that preliminary melting of amber before extraction with ethanol allows to increase the yield of dry substances by 1.5-2 times;
- an express method for determining the content of organic acids in amber extracts was developed, which is characterized by its simplicity and can be used in technochemical control of the extract production process;
- completed sketch designs of new designs of vibroextractors and vibromixing devices capable of providing in-depth processing of amber, as well as a sketch design of a vibroextractor with an ultra-high-frequency chamber with intermediate processing of raw materials in the field of microwave radiation. The technical novelty of the devices is confirmed by patents of Ukraine;
- the methods and equipment-technological scheme of in-depth processing of amber with the use of periodic vibroextraction were justified and developed. The technical novelty is confirmed by a patent of Ukraine;
- the results of the dissertation work are implemented in the educational process during the training of specialists in the field of "Food Technologies" and "Chemical Technologies" with the studied disciplines "Processes and Apparatus of Food Production" and "Processes and Apparatus of Chemical Production", as well as used LLC "Migma", Kyiv during the design of the production of drinking water with amber extract, which is confirmed by the relevant act of implementation.

**Keywords:** extraction, low-frequency mechanical oscillations, vibroextraction, diffusion, mass transfer, solid-liquid phase, amber, mathematical models, electrospark processing, hydrodynamics, intensification.

## List of the author publications

### ***The publications that reflect the main scientific results of the research***

1. Mysiura T., Chorny V., Popova N., Zavialov V. (2020). Method of quantitative determination of succinic acid in amber extracts. *Scientific works of the NUFT*, 26(4), 218-226. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2020-26-4-24>
2. Chorny V., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2021). Solvent Selection For Extraction Of Target Components From Amber. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(1), 92-99. <https://doi.org/10.15421/082106>.
3. Chorny V., Petrichenko S., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2021). Extraction from Amber Raw Materials under Electric Spark Action. *Electronic Processing of Materials*, 57(5), 58-65. <https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.5.58>
4. Chorny V., Kharchenko Ye., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2021). Investigation of particle size distribution of grinded amber by electropulse discharges in a liquid medium. *Archive of Mechanical Engineering*, 68(3), 337-348. <https://doi.org/10.24425/ame.2021.138396>
5. Chorny V., Petrichenko S., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2022). Extraction from Amber Raw Materials under Electric Spark Action. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 58, 386–392. <https://doi.org/10.3103/S1068375522040044>
6. Chorny V., Zakharov V., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2023). Baromembrane Separation Efficiency of Amber Solubilized Extract and Prospects for Its Industrial Application. In V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, & M. Edl (Eds.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing VI. DSMIE 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 13-20). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2_13)

### ***Scientific works that reflect approbation of the thesis materials***

7. Chorny V., Mysiura T., Popova N., & Zavialov V. (2019). Vibrating extractors of periodic action and prospects of their industrial use. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part. 2, p. 150). NUFT.

8. Chorny, V., Mysiura, T., & Zavialov, V. (2019). Features of amber extraction and prospects for industrial implementation of the process. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part. 2, p. 151). NUFT.
9. Chorny, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2019). Vibrating extractors of periodic action and prospects of their industrial use. In *Technical Scientific of students, master students and PhD Students* (pp. 606-609). Technical University of Moldova.
10. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chorny, V. (2019). Regularities of Solid-Phase Continuous Vibration Extraction and Prospects for Its Industrial Use. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2019)* (p. 154).
11. Chorny, V., Mysiura, T., Zavialov, V., & Popova, N. (2019). Prospects for the use of extraction technologies for the fossil resin processing. In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration* (pp. 68-69). NUFT.
12. Chorny, V., Mysiura, T., & Popova, N. (2020). Justification of the choice of solvent in the extraction of fossil resin. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, p. 152). NUFT.
13. Chorny, V., Mysiura, T., Zavialov, V., & Popova, N. (2020). Development of a new vibroextractor of periodic action. In *Technique and Technology of Food Production* (Vol. 2, pp. 45-46). Belarusian State University of Food and Chemical Technologies.
14. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Chorny, V. (2020). Substantiation of Energy Parameters of a Continuous-Action Vibroextractor for a Solid-Liquid System. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2020)* (p. 1404).
15. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Chorny, V. (2020). Establishing local velocities of pulsating flows during vibroextraction. In *Innovative technologies and prospects for the development of the meat processing industry* (pp. 74-75). NUFT.

16. Chornyi, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2020). Development of a vibrating extractor with a raw material treatment chamber in the microwave field. In *Theoretical and practical research of young scientists* (pp. 318-319). Kharkiv Polytechnic Institute.
17. Chornyi, V., Mysiura, T., & Popova, N. (2021). Approximation of qualitative indicators of amber extracts. In *Scientific Achievements of Youth - Solving the Problems of Human Nutrition in the 21st Century* (p. 97). NUFT.
18. Chornyi, V., Mysiura, T., & Zavialov, V. (2021). Study of extraction kinetics from molten amber. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, pp. 99). NUFT.
19. V Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Yu., & Chornyi, V. (2021). Justification of Local Expenditure Characteristics of Vibrotransporting Devices in Design Modeling of Continuous Vibroextractors. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2021)* (p. 31).
20. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Chornyi, V., Zaporozhets, Y., & Dekanskyi, V. (2021). Mathematical modeling of periodic solid-phase extraction of target components. In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration* (pp. 28-30). NUFT.
21. Chornyi, V., Mysiura, T., & Popova, N. (2022). Extraction from amber under conditions of electric pulse discharges. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, pp. 92). NUFT.
22. Chornyi, V., Kharchenko, Ye., Mysiura, T., & Popova, N. (2022). Granulometric analysis of electropulse crushed amber. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, pp. 94). NUFTV.
23. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Chornyi, V. (2022). Application of Low-Frequency Mechanical Vibrations for Development of Highly Efficient Continuous Extraction Equipment. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2022)* (p. 148).

24. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Yu., & Chornyi, V. (2022). Study of the hydrodynamics of a vibroextractor with countercurrent phase separation. In *Improvement of processes and equipment of food and chemical industries* (pp. 7-8). Odesa National Academy of Food Technologies.
25. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Yu., & Chornyi, V. (2022). Modeling of the propagation of the pulsating flows action in a continuously acting vibroextractor. In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration* (pp. 31-32). NUFT.
26. Chornyi, V., Mysiura, T., Popova, N. (2023). Baromembrane separation of solubilized amber extract. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, pp. 127). NUFT.
27. Chornyi, V., Mysiura, T., Zavialov, V. (2023). Centrifugal separation of solubilized amber extract. In *Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution* (Part 2, pp. 128). NUFT.
28. Chornyi, V., Zakharov, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2023). Baromembrane Separation Efficiency of Amber Solubilized Extract and Prospects for its Industrial Application. In *Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (DSMIE-2023)* (p. 101).

***Publications that additionally reflect research results***

29. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chornyi, V. (2020) Regularities of Solid-Phase Continuous Vibration Extraction and Prospects for Its Industrial Use. In: Ivanov V. et al. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 920–930). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6\\_92](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6_92)
30. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2020). Substantiation of Energy Parameters of a Continuous-Action Vibroextractor for a Solid-Liquid System. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE*



2020. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. (pp. 258–267). Springer, Cham.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_25)

**31.** Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2021). Justification of Local Expenditure Characteristics of Vibrotransporting Devices in Design Modeling of Continuous Vibroextractors. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV. DSMIE 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 296–305). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1\\_30](https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1_30)

**32.** Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2022). Application of Low-Frequency Mechanical Vibrations for Development of Highly Efficient Continuous Extraction Equipment. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing V. DSMIE 2022. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 227–236). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_22)

## **ЗМІСТ**

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>АНОТАЦІЯ УКРАЇНСЬКОЮ ТА АНГЛІЙСЬКОЮ МОВАМИ.....</b>                                                                                 | <b>2</b>  |
| <b>ВСТУП.....</b>                                                                                                                      | <b>25</b> |
| <b>РОЗДІЛ І. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....</b>                                                                                     | <b>31</b> |
| 1.1. Хімічна переробка бурштину для використання його продуктів в промисловості.....                                                   | 33        |
| 1.1.1. Хімічний склад та біологічна цінність.....                                                                                      | 34        |
| 1.1.2. Способи переробки бурштину.....                                                                                                 | 38        |
| 1.2. Техніка та технологія екстрагування.....                                                                                          | 41        |
| 1.2.1. Теоретичні засади процесу екстрагування.....                                                                                    | 42        |
| 1.2.2. Аналіз методів математичного опису процесу твердофазового екстрагування.....                                                    | 46        |
| 1.3. Сучасний стан апаратурного забезпечення та опису віброекстрагування.....                                                          | 53        |
| 1.4. Висновки до розділу 1 та задачі досліджень.....                                                                                   | 58        |
| <b>РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ.....</b>                                                               | <b>61</b> |
| 2.1. Методика визначення оптичної густини.....                                                                                         | 61        |
| 2.2. Методика визначення вмісту бурштинової кислоти в екстракті....                                                                    | 61        |
| 2.3. Визначення антиоксидантної властивості методом поглинання вільних радикалів (DPPH).....                                           | 62        |
| 2.4. Визначення антиоксидантної властивості методом знебарвлення радикальних катіонів (ABTS).....                                      | 62        |
| 2.5. Визначення вмісту мікроелементного складу екстракту.....                                                                          | 63        |
| 2.6. Визначення вмісту летких речовин екстракту.....                                                                                   | 65        |
| 2.7. Визначення поглинальної здатності сировини.....                                                                                   | 66        |
| 2.8. Дослідження дифузійної здатності бурштину.....                                                                                    | 66        |
| 2.9. Обґрунтування методу екстрагування, опис дослідної установки та методики для дослідження екстрактивних властивостей сировини..... | 70        |
| 2.10. Методика визначення коефіцієнта масообміну.....                                                                                  | 71        |

|                                                                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.11. Методика проведення досліджень впливу плавлення на екстракційні показники бурштину.....                   | 74         |
| 2.12. Методика дослідження фільтрування солюбілізованого екстракту.....                                         | 75         |
| 2.13. Експериментальна установка та методика проведення досліджень впливу електроіскрової обробки бурштину..... | 77         |
| 2.14. Методика оцінювання дисперсного складу бурштину.....                                                      | 80         |
| <b>РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІБРАЦІЙНОГО ЕКСТРАГУВАННЯ БУРШТИНУ.....</b>                                 | <b>82</b>  |
| 3.1. Встановлення раціонального розчинника бурштину.....                                                        | 82         |
| 3.2. Дослідження поглинальної здатності сировини.....                                                           | 86         |
| 3.3. Встановлення дифузійної здатності дослідної сировини.....                                                  | 88         |
| 3.4. Дослідження та порівняльний аналіз способів екстрагування.....                                             | 92         |
| 3.5. Визначення оптимальних режимів екстрагування.....                                                          | 93         |
| 3.6. Дослідження зовнішнього масообміну у віброекстракторі з жорсткою камерою.....                              | 96         |
| 3.7. Моделювання та масштабування віброекстракційної апаратури...                                               | 101        |
| 3.8. Обґрунтування енергетичних параметрів віброекстрактора.....                                                | 102        |
| 3.9. Дослідження впливу попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування.....                            | 103        |
| 3.10. Визначення мікроелементного складу екстрактів бурштину.....                                               | 105        |
| 3.11. Особливості екстрагування з балтійського бурштину.....                                                    | 107        |
| 3.11.1. Дослідження процесу екстрагування балтійського бурштину.....                                            | 107        |
| 3.11.2. Характеристика складу летких компонентів бурштинових екстрактів.....                                    | 109        |
| 3.12. Дослідження фільтрування солюбілізованого екстракту.....                                                  | 110        |
| 3.13. Висновки до розділу 3 та рекомендації.....                                                                | 113        |
| <b>РОЗДІЛ IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ОБРОБЛЕННЯ СИРОВИНИ ПЕРЕД ВІБРОЕКСТРАГУВАННЯМ....</b>        | <b>116</b> |

|                                                                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1. Гідродинамічні параметри електроіскрового розряду.....                                                                                              | 116        |
| 4.2. Визначення подрібнювальної дії електроіскрового розряду.....                                                                                        | 117        |
| 4.3. Дослідження процесу екстрагування із бурштину в умовах електроіскрового впливу на сировину.....                                                     | 119        |
| 4.4. Віброекстрагування з попередньо обробленого бурштину з використанням електроіскрових розрядів.....                                                  | 121        |
| 4.5. Висновки до розділу 4 та рекомендації.....                                                                                                          | 123        |
| <b>РОЗДІЛ V. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ НА ОСНОВІ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ВІБРОЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЮВИХ КОМПОНЕНТІВ З БУРШТИНУ.....</b>                    |            |
| 5.1. Розроблення віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером і гнучким контейнером .....                                                     | 127        |
| 5.2. Розроблення віброекстрактора з надвисокочастотною камерою.....                                                                                      | 130        |
| 5.3. Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва бурштинових екстрактів з використанням віброекстрактора періодичної дії.....                 | 133        |
| 5.4. Економічне обґрунтування реалізації технічного рішення.....                                                                                         | 138        |
| 5.5. Висновки до розділу 5 та рекомендації практичного використання розроблених технічних рішень віброекстрагування цільових компонентів з бурштину..... | 141        |
| <b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>                                                                                                                            | <b>143</b> |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>                                                                                                                   | <b>147</b> |
| <b>ДОДАТКИ.....</b>                                                                                                                                      | <b>171</b> |
| Додаток А.....                                                                                                                                           | 171        |
| Додаток Б.....                                                                                                                                           | 195        |
| Додаток В.....                                                                                                                                           | 199        |
| Додаток Г.....                                                                                                                                           | 208        |
| Додаток Д.....                                                                                                                                           | 238        |
| Додаток Е.....                                                                                                                                           | 243        |

|                |     |
|----------------|-----|
| Додаток Ж..... | 248 |
| Додаток И..... | 261 |
| Додаток К..... | 276 |
| Додаток Л..... | 282 |
| Додаток М..... | 293 |
| Додаток Н..... | 300 |
| Додаток П..... | 304 |
| Додаток Р..... | 311 |
| Додаток С..... | 320 |
| Додаток Т..... | 328 |
| Додаток У..... | 330 |

## ВСТУП

**Актуальність дослідження.** Відсутність способів переробки викопних смол для використання в харчовій, косметичній, парфумерній, фармацевтичній та інших галузях промисловості вимагають їх розробку з подальшим науковим обґрунтуванням. Перспективним шляхом такої переробки може бути застосування екстрагування на основі пульсаційних ефектів з метою отримання екстрактів, що мають в своєму складі цільові компоненти перероблюваної сировини.

Тому дослідження і розроблення нової екстракційної апаратури, що працює на основі низькочастотних механічних коливань з активними гідродинамічними режимами та дозволяє поглиблено переробляти сировину є актуальною та перспективною тематикою.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Представлену дисертаційну роботу виконано відповідно пріоритетному напрямку НДР «Інтенсифікація технологічних процесів в харчовій і мікробіологічній промисловості» Держбюджетної кафедральної тематики «Наукові та практичні аспекти забезпечення якості віброекстракційних процесів та систем в харчовій промисловості» (шифр держреєстрації 0117U003474 за кодом тематичної рубрики 65.04.17.0656 від 21.06.17) та «Наукове обґрунтування високоефективних віброекстракційних процесів та апаратів для раціонального перероблення рослинної сировини та її відходів в харчовій промисловості» (шифр держреєстрації 0122U200913 за кодом тематичної рубрики 65.13.23 від 22.09.22).

Автор особисто брав участь у проектуванні і виготовленні вібротранспортувальних пристроїв, проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів експериментів, удосконаленні напівпромислового віброекстрактора періодичної дії.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи — на основі комплексних досліджень властивостей викопного бурштину, отриманих з нього екстрактів, внутрішнього та зовнішнього масообміну під час віброекстрагування

обґрунтувати режимні параметри та апаратурно оформити процес раціонального перероблення сировини.

Для досягнення сформульованої мети поставлено наступні **завдання дослідження**:

- обґрунтувати доцільність використання досліджуваного способу перероблення викопного екстракту в полі низькочастотних механічних коливань;
- визначити екстрактивні потенціали різних розчинників відносно досліджуваної сировини;
- вивчити дифузійні властивості сировини;
- встановити оптимальні режимні та технологічні параметри процесу екстрагування;
- здійснити математичний опис процесу віброекстрагування цільових компонентів із досліджуваної сировини;
- дослідити вплив попереднього плавлення бурштину на екстрагування компонентів з нього;
- з'ясувати вплив електроіскрової обробки сировини перед її переробкою на процес вилучення;
- удосконалити конструкцію віброекстрактора для ефективної поглибленої переробки бурштину;
- обґрунтувати та розробити способи та апаратурно–технологічну схему поглибленої переробки сировини із застосуванням віброекстрактора періодичної дії.

*Об'єктом досліджень* є масообмін в системі тверде тіло – рідина під дією пульсуючих вібротурбулізуючих знакозмінних струменів.

*Предметом досліджень* є процес віброекстрагування цільових компонентів із бурштину.

*Методи дослідження.* Методи досліджень включають в себе методи математико–статистичного аналізу стохастичних експериментів, типові методики визначення якісних та кількісних показників екстрактів та розчинів,

розроблений метод визначення вмісту бурштинової кислоти. Оброблення експериментальних результатів та розрахунки проводилися із застосуванням сучасних систем MathCAD 15, OriginLab 8.6, Statistica 10, AutoDesk Inventor 2020 та ін.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в розвитку теорії періодичного екстрагування цільових компонентів з бурштину, що базується на уявленнях дифузійних властивостей сировини та масообміну на всіх масштабних рівнях, а саме:

- вперше досліджено дифузійні властивості викопного бурштину. Результати узагальнені рівняннями регресії, які встановлюють зв'язок виходу цільових компонентів сировини від фракційного складу сировини, температури, гідромодуля, тривалості, що дозволило визначити оптимальні режимні параметри процесу: частота коливань віброперемішувального пристрою 2–9 Гц, амплітуда 10–20 мм, гідромодуль 4–10:1, температура 55–75 °С та середньої крупності частинок сировини 1–3 мм;
- виходячи з умов взаємодії малополярних розчинників та сировини при віброекстрагуванні досліджено зовнішній масообмін під час використання віброперемішувальних дисків з різною перфорацією з використанням модельної сировини. Результати узагальнені математичним описом, що встановлює зв'язок інтенсивності масообміну з гідродинамічними умовами;
- вперше встановлено мікроелементний склад, склад летких речовин та антиоксидантні властивості екстрактів бурштину, в яких 81 – 93 % від загального досліджуваного вмісту мікроелементів є Цинк та Алюміній та рівень їх токсичних доз в отриманих екстрактах;
- експериментально встановлено, що електроіскрова обробка бурштину перед його екстрагуванням 250 розрядами з напругою 50 кВт та енергією 15,6 кДж кожен, суттєво інтенсифікує внутрішнє та зовнішнє масоперенесення та підвищує якість екстракту за рахунок



збільшення поверхні контакту фаз та розриву полімерних ланцюгів бурштину.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в наступному:

- експериментально обґрунтовано ефективність та доцільність застосування етанолу як екстагента при віброекстрагуванні з бурштину;
- встановлено, що попереднє плавлення бурштину перед екстрагуванням етанолом дозволяє в 1,5 – 2 рази збільшити вихід сухих речовин;
- розроблено експрес методику визначення вмісту органічних кислот в екстрактах бурштину, що відзначається своєю простотою та може використовуватися в технохімічному контролі процесу виробництва екстрактів;
- виконано ескізні проекти нових конструкцій віброекстракторів та віброперемішуючих пристроїв, здатних забезпечувати поглиблену переробку бурштину, а також ескізний проект віброекстрактора з надвисокочастотною камерою з проміжною обробкою сировини в полі мікрохвильового випромінення. Технічна новизна апаратів підтверджена патентами України;
- обґрунтовано та розроблено способи та апаратурно-технологічну схему поглибленої переробки бурштину із застосуванням періодичного віброекстрагування. Технічна новизна підтверджена патентом України;
- результати дисертаційної роботи впроваджуються у навчальний процес при підготовці фахівців напряму «Харчові технології» та «Хімічні технології» при вивченні дисциплін «Процеси і апарати харчових виробництв» та «Процеси і апарати хімічних виробництв», а також використані ТОВ «Мігма», м. Київ під час проєктування виробництва питної води з екстрактом бурштину, що підтверджено відповідним актом впровадження.

**Результати дослідження впроваджено** в проєкт виробництва питної води з екстрактом бурштину на підприємстві ТОВ «Мігма» (акт впровадження науково–дослідної роботи від 17 лютого 2023р.).

**Особистий внесок здобувача** полягає у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, промислових випробуваннях розробленої конструкції віброекстрактора періодичної дії та розробленої апаратурно-технологічної схеми переробки бурштину, узагальненні результатів, їх апробації та публікації.

Розроблення ескізних проєктів віброекстракторів, а також патентування апаратів, способів виробництва екстрактів за темою дисертації та апаратурно-технологічної схеми виробництва екстрактів із бурштину виконувалось у співавторстві з доцентом, к.т.н., науковим керівником Мисюрою Т.Г., доц. Поповою Н.В., д.т.н., проф. Зав'яловим В.Л..

Мікроскопічне дослідження структури бурштину проводилось у співпраці з к.х.н., наук. співроб. Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАНУ Литвиненко А.С..

Проведення експериментів із застосуванням електроіскрових розрядів виконувалось на базі Інституту імпульсних процесів і технологій НАНУ в кооперації з к.т.н., пров. наук. співроб. Петриченко С.В.

Мікроелементний склад екстрактів бурштину аналізувався з використанням обладнання Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ за допомогою д.х.н., ст. наук. співроб. Мілюкіна М.В.

Експерименти з барометричного розділення солюбілізованого екстракту бурштину проводили в лабораторії мембранних технологій у співпраці з к.т.н., ст. викладачем Захаровим В.В.

Дослідження з екстрагування балтійського бурштину та супутні хімічні аналізи виконувались в межах академічного стажування в Латвійському сільськогосподарському університеті під керівництвом д.т.н., доц. Крума З.

Аналіз та узагальнення результатів експериментів і досліджень виконано спільно з науковим керівником к.т.н., доц. Мисюрою Т.Г..

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на 85–89 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів НУХТ (Київ, 2019–23), VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції» (Київ, 2019), XIV Міжнародна науково-практична конференція магістрів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (Полтава, 2020). Міжнародній конференції «Сучасні технології в харчовій промисловості» MTFI – 2020 (Кишинів, Молдова), XIII Міжнародній науково-технічна конференція «Техніка та технології харчових виробництв» (Могильов, Білорусь, 2020), XVIII, XIX Міжнародній науково-практичній конференції «Удосконалення процесів і обладнання харчових і хімічних виробництв» (Одеса, 2020, 2023), XIV Міжнародній науково-практичній конференції магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених» (Харків, 2020), 6th International Conference on Design, Simulation, Manufacturing: The Innovation Exchange (Poznan, 2023).

**Повнота викладення матеріалів у публікаціях результатів, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** За матеріалами дисертації опубліковано: 6 статей (з них 4, що індексуються Scopus, Web of Science), 8 деклараційних патентів України, 9 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Основний зміст дисертаційної роботи викладено на 170 сторінках, в тому числі 38 рисунків, і 2 таблиці; до роботи додається 17 додатків на 169 сторінках. Список використаних літературних джерел має 199 найменувань.

## РОЗДІЛ І. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Бурштин є одним із перших мінералів, відомих людині з найдавніших часів. Якщо протягом досить тривалого часу його застосування обмежувалося майже виключно виготовленням ювелірних та художніх виробів, то за останні десятиліття значно зросло його використання у різних галузях науки та техніки, що стало можливим завдяки появі специфічних технологічних прийомів його переробки. Розвиток хімії у світі підвищив інтерес до хімічної переробки бурштину.

Бурштин - це унікальний природний матеріал, який містить у собі широкий спектр цінних компонентів. Екстрагування цих компонентів з бурштину є перспективним способом його переробки, який дозволяє отримувати цінні продукти та використовувати їх у різних галузях промисловості. При цьому процес екстрагування корисних речовин бурштину може бути застосований як проміжний перед його переробкою на ювелірне каміння. Таким чином, потенціал каменю буде повною мірою використаний за різним призначенням.

Найбільш поширений бурштин, який також називають Балтійським є сукциніт. Його поклади знаходяться в так званій Балтійсько–Дніпровській бурштиноносній провінції. Таким чином, ми маємо можливість встановити основний ареал розповсюдження бурштину — Балтійсько–Дніпровську бурштиноносну провінцію, яка охоплює територію Центральної Європи у вигляді смуги завдовжки близько 2000 км та шириною близько 500 км та витягнута з північного заходу на південний схід.

Сучасна структура світового споживання продукції з натурального бурштину наступна:

1. Найбільша частка ринку бурштину припадає на ювелірні вироби з натурального бурштину, близько 30%.
2. Близько 27% ринку займає продукція з плавленого технічного бурштину, яка використовується у виробництві лаків, фарб і парфумерії. Також високим попитом користуються біологічні добавки, лікарські

препарати, косметична продукція та оздоровчі процедури, основним компонентом яких є бурштин.

3. Близько 14% продукції з натурального бурштину використовується у фармакології, машинобудуванні та деревообробній промисловості.

4. 10% ринку займає натуральна бурштинова кислота, яка використовується в харчовій промисловості.

Ринок натуральної бурштинової олії для косметичної промисловості становить близько 10%. Згідно висновків патентного аналізу нових технологій переробки бурштину, який провели за період 1975 — 2020 роки, розвиток технологій переробки бурштину характеризується нестійкою динамікою та пов'язаний з місцями видобутку мінеральних ресурсів або ринками збуту бурштинової продукції [1]. Визначено, що перспективними сферами, окрім ювелірних виробів, можуть бути оздоровлення, будівельні матеріали, виробництво аксесуарів для домашнього декору, які будуть затребувані як на вітчизняному, так і на закордонному ринках. Переробка бурштину у продукти, що можуть бути використані у різних сферах промисловості, має велике значення [2, 3]. Однак велика частина бурштину (близько 60-70%) не підходить для ювелірних виробів. Тому його переробляють хімічним способом для отримання бурштинової кислоти, етерової олії та каніфолі. Ці продукти широко використовуються в різних галузях промисловості, що робить актуальним розвиток переробки бурштину. Для цього бурштин спалюють при високих температурах до 360°C, гази, що утворюються, піддаються конденсації та подальшій обробці для отримання бурштинової кислоти та етерової олії. Розплавлений залишок використовується для виготовлення цінного бурштинового лаку. Також, потрібно детальніше вивчити процес виділення ключових компонентів цього сировини під час його екстрагування з метою знаходження ефективних методів обробки бурштину, що можна використовувати у харчовій, фармацевтичній та косметичній промисловостях.

### **1.1. Хімічна переробка бурштину для використання його продуктів в промисловості**

Близько 90% всього бурштину, що видобувається це дрібний бурштин, виробництво прикрас з якого бути не може, тому він потребує переробки.

Чистий і крупний бурштин (зазвичай близько 1/3 всього бурштину, що йде на переробку) надходить для пресування, решта — на хімічну переробку. В основу процесу пресування покладена здатність бурштину ставати пластичним при нагріванні до 140 — 200 °C без доступу повітря.

Процес хімічної переробки бурштину зводиться, по суті, до його сухої перегонки. При нагріванні бурштину вище за певну температуру настає його розплавлення, що супроводжується хімічними реакціями, при яких відбувається розкладання високомолекулярних сполук, що входять до складу бурштину, з утворенням більш простих речовин. Чим довша тривалість нагрівання і чим вище температура, тим простіше склад кінцевих продуктів. Якщо припинити нагрівання в той момент, коли бурштин розплавився, можна отримати близько 60% легкоплавкої і легкорозчинної каніфолі, з якої виготовляють цінний бурштиновий лак. При цьому отримується вільна бурштинова кислота і близько 15% бурштинової олії, що є сумішшю компонентів та своєрідно пахне, а також газу, серед яких характерна присутність сірководню. Якщо продовжувати нагрівання після розплавлення бурштину, то легкорозчинні смоли, що утворились, переходять в масла і газу, а в залишку залишається невелика кількість коксу.

Нині хімічна переробка бурштину проводиться у широких масштабах. З цією метою використовуються як дрібні і забруднені «лакові» сорти природного бурштину, так й відходи, що отримуються під час обробки пресованого і натурального сортів природного бурштину. Цю сировину завантажують у спеціальні печі та нагрівають. У верхній частині печі є пристосування для уловлювання летючих етерних олій, що виділяються при плавленні бурштину, і бурштинової кислоти, що при цьому відганяється. Після закінчення плавлення ще рідкий «плавлений бурштин» випускають із

печі на спеціальну площадку, покриту жерстю, де він твердне. З уловлювача видаляють темно-буру кашоподібну масу, що складається з бурштинової олії та кристалів бурштинової кислоти. Їх розділяють, поміщаючи у гарячу воду. Завдяки високій розчинності бурштинової кислоти в гарячій воді кристали її повністю розчиняються, а олія спливає. Після видалення з поверхні розчину бурштинової олії кислоту кристалізують випарюванням розчину. При цьому отримують кристали коричневого кольору внаслідок незначного забруднення кислоти бурштиновою олією. Вона зветься «технічною бурштиновою кислотою». Після очищення з них одержують прозорі кристали хімічно реактивної бурштинової кислоти, що мають у масі білий колір.

Застосування в медицині знаходять також янтарна кислота та її солі. З них виготовляють різні медикаменти: вітамін В<sub>3</sub>, кортизонацетат, бурштинову ртуть, антисептик. Таким чином, використання бурштину і головним чином продуктів його переробки в медицині заслуговує на увагу.

Загалом бурштинова кислота (вихід з сировини 1,2 мас.%) використовується досить широко. Технічна янтарна кислота йде на виготовлення реактивної янтарної кислоти, янтарного ангідриду, янтарнокислих солей натрію, калію та амонію, багатьох етерів янтарної кислоти, бромсукциніміду. При виготовленні замінника шкіри бурштинова кислота застосовується як пластифікатор. Крім того, вона йде на виготовлення азобарвників та барвника родамін-8 червоного кольору. Згідно з австрійським патентом з бурштинової кислоти і бурштинової олії можуть бути отримані речовини, що входять до складу зубної пасти, мила і спеціальних кремів. Такі креми успішно можуть використовуватися для лікування ревматизму.

В останні роки широко застосовується бурштинова кислота у сільському господарстві як біогенний стимулятор.

#### **1.1.1. Хімічний склад та біологічна цінність.**

Існує ряд наукових досліджень хімічного складу бурштину. Для проведення таких досліджень передбачають використання інструментальних

методів аналізу, що в свою чергу передбачають аналіз не безпосередньо твердого матеріалу, а його екстрактів. Тому в таких роботах зустрічаються екстракти бурштину та методи їх отримання однак виключно для проведення аналізу. Також варто відзначити, що в основному висновки таких досліджень констатують походження, характер утворення та вік бурштину, що розглядається в контексті геохімії, гемології та палеоботаніки.

В одній з робіт з вивчення хімічного складу бурштину [4] автори досліджували його діетил етерні екстракти за допомогою капілярної газової хроматографії-мас-спектрометрії CGC-MS, в яких було виявлено багато дитерпеноїдів серії абіетан, пімаран та лабдан. Та з'ясували, що нерозчинна в етері частина смоли в значній мірі є сополімером лабдатрієноїдних сполук комунінової кислоти та комунолу.

Ще одна робота британських колег [5] стосувалася дослідження структурної характеристики бурштину та його екстрактів за допомогою кількох мас-спектрометричних методів, в якій вони використовували в якості екстрагенту пентан, толуол і 1-метил-2-піролідіон. Розчинники підбирались з метою проведення подальшого інструментального аналізу та розробкою ефективних методик визначення хімічних характеристик.

В контексті органічної геохімії для дослідження хімічних компонентів, зокрема 1,6-диметил-5-ізопентилтетраліну, з бурштину іспанського походження дослідники користувались органічним розчинником, що був сумішшю дихлорметану і метанолу в об'ємних пропорціях 2:1, яким протягом 4 годин екстрагували сировину для подальшого аналізу на газовому хроматографі мас-спектрометрі GC-MS [6].

Досі з'ясовуються склад та будову бурштину. Нещодавні дослідження структури бурштину, ролі бурштинової кислоти та складних етерних зв'язків у складі макромолекулярних компонентів бурштину [7] було додатково вивчено шляхом хімічної деградації нерозчинної у розчиннику частини балтійського бурштину за допомогою бутанолізу (BuOH/HCl), що дозволяє глибше пізнати цей матеріал для подальшої його переробки.



Бурштин України містить до 3,19% сірки, що знижує виробні якості каменю. Після спалювання бурштину залишається попіл. Зольність балтійського сукциніту невелика — 0,2%, бастарду та кістяного — 0,8%, Зольність українського (клесівського) бурштину досягає 8,7%. Значна кількість золи в бурштинах вказують на помітний вміст у них механічної домішки мінеральних речовин [8]. Це також підтверджують вчені, що проводили фізико -хімічний, а також спектральний аналіз та геологічна розвідка родовищ, хімічний склад та остаточний склад бурштину, що зустрічається на території Клесівського родовища (Україна, Рівненська область, Сарненський район). Клесівський бурштин містить найбільшу частину включень; він містить 18 хімічних елементів [9].

Нещодавня робота, в якій досліджувалась антибактеріальна активність бурштинових екстрактів підтвердила таку ефективність [10]. Зазначається, що бурштин з давніх часів використовується як лікарський засіб для боротьби з мікробними інфекціями, завдяки вмісту хімічних сполук, виявлених за допомогою аналізу GC-MS. Антибактеріальна активність була виявлена як для диметилсульфоксиду, так і для етанольних екстрактів помаранчевого та бурого бурштину.

Лікувальний потенціал бурштину досліджувався в роботі [11]. Було визначено клас сполук, похідних абієтинової кислоти, з лікувальним потенціалом.

Японські колеги, які досліджували місцевий бурштин куджі, виявили нову біологічну активність етилового екстракту бурштину та екстракту бурштину отриманого надкритичною флюїдною екстракцією вуглекислим газом [12]. Такі екстракти проявили не тільки протиалергічну активність, але також пригнічують вироблення меланіну та сприяють виробленню колагену. Інші дослідження цих науковців [13, 14] засвідчили про те, що метанольні екстракти бурштину містить незначні сильнодіючі біологічно активні сполуки, які стануть основою для розробки нових типів протиалергічних препаратів.

Ще одне також нове японське дослідження, але інших авторів [15], з'ясувало фізіологічний вплив екстракту бурштину на ліпідний обмін у клітинах мишей. В цілому, результати показали, що екстракт бурштину збільшує експресію генів, пов'язаних з ліполізмом, для індукування ліполізу в клітинах, підкреслюючи його потенціал для лікування різних захворювань, пов'язаних з ожирінням.

Ці ж автори в іншому дослідженні потенціалу водно-спиртового 50об.% екстракту бурштину для лікування хвороби Альцгеймера [16]. До цього ж в новішій роботі [17], автори вказують, що бурштин може захищати нейрональні клітини від загибелі клітин. Ці результати вказують на те, що бурштин потенційно може бути використаний як новий терапевтичний і профілактичний засіб при хворобі Паркінсона.

Продовжуючи вивчення лікувальних властивостей бурштинових водно-спиртових 50об.% екстрактів цими вченими [18] було досліджено протизапальну дію екстракту бурштину. Їхні дослідження у висновку дозволили стверджувати, що екстракт бурштину має потенційну фармакологічну альтернативу для лікування захворювань, пов'язаних із запаленням.

Безумовно, бурштинова кислота, яка міститься та добувається з бурштину є найціннішим компонентом для використання її в продукції, що безпосередньо контактує з людським організмом. Необхідно приділяти особливу увагу цій сполуці при дослідженні та розробці техніки та технологій виробництва таких продуктів.

Бурштинова кислота – важливий фактор регуляції фізіологічного стану організму. Нормалізуюча дія янтарної кислоти на організм заснована на посиленні відновлювальних процесів при патології серця, нирок, вікових порушень регуляторних нервових центрів, при інтенсивній м'язовій роботі, а також при дії на організм токсичних речовин, насамперед ліків.

Лікувальні властивості бурштинової кислоти широко використовуються там. Так, янтарнокислий кальцій у комбінації із саліциловою кислотою

застосовується для лікування артритів. Бурштинова кислота – потужний фізіологічний стимулятор зовнішнього дихання, її натрієву сіль застосовують для пробудження після наркозу, для виведення з коматозного стану. У цих випадках препарат вводиться внутрішньовенно у вигляді 30%-ного розчину [19].

### **1.1.2. Способи переробки бурштину**

Бурштин за своїм хімічним складом має велику кількість бурштинової кислоти, етерних олій, мікро- та макроелементів, що містяться в смолі. Таку сировину можна розглядати як джерело цінних компонентів для харчового, фармацевтичного, косметичного [20 – 23] та навіть текстильного виробництва [24].

Оскільки традиційний метод обробки цього сировини - хімічний піроліз - вимагає значного енергоспоживання і призводить до отримання продуктів, які не можна широко використовувати в харчовій промисловості. Доцільнішим є використання екстракційних технологій для виділення корисних складових із скам'янілої смоли.

Перш за все необхідно дослідити сировину на придатність її переробки методом екстрагування та перш за все будову матеріалу. Використовуючи комплекс сучасних фізико-хімічних методів, застосовуваних щодо властивостей полімерів, експериментально підтверджено, що бурштин — це полімер із тривимірної каркасною структурою. Висновок надзвичайно цікавий та важливий.

У літературі неодноразово зустрічаються згадки про те, що рідкі включення в бурштині при тривалому зберіганні на повітрі змінюються: у них збільшуються газові бульбашки, а потім повністю зникає рідина [25]. Зворотнє явище спостерігається при витримуванні зразків бурштину у воді за умов підвищеного тиску, а також під вакуумом [26]. Останнім способом було досягнуто заповнення порожнин у бурштині розчинами мідного купоросу та біхромату калію, які згодом кристалізувалися на стінках порожнин. Здатність

поглинати певний об'єм води (0,1 – 0,4%) була помічена також у прозорого бурштину, що не містить мікроскопічних порожнин [26].

Зазначені явища свідчать про проникність бурштину для рідких та газоподібних агентів. Можна було б припустити, що такі явища викликані переміщенням цих агентів у бурштині мікротріщинами, які зазвичай розвиваються навколо інклюзів і рідких включень; вказівки на виникнення мікротріщин після просочення бурштину водою під вакуумом або під тиском відомі в літературі [26]. Проте існують дані, що свідчать про можливість дифузії води в бурштин [27].

Загальна чи істинна пористість бурштину виражається у відсотках його об'єму. Пори в бурштині бувають відкритими та закритими. Якщо всі пори відкриті, тобто сполучаються між собою, то величина такої пористості буде дуже близька до значень істинної пористості. Закрита пористість обумовлена присутністю в бурштині безлічі найдрібніших газових включень.

Бурштин проникний для рідких і газоподібних агентів, що пов'язано з переміщенням молекул води або газу різними тріщинами і порами. Найбільший ступінь заповнення порожнин досягається при вакуумуванні та примусовому насиченні. [8].

Наразі відсутня наукова інформація щодо екстракційної переробки бурштину для споживчих потреб, однак на світовому ринку зустрічаються косметичні засоби та продукти харчування з екстрактами бурштину. У випадку згадки екстрактів бурштину в науковій літературі, вони стосуються лише підготовки зразків бурштину до аналізів в гемології, а не в контексті промисловості.

Окрім вищезгаданого традиційного способу хімічної переробки бурштину для одержання окремих продуктів, компонентів з бурштину варто привести сучасні рішення технологій виробництва цільових продуктів з бурштину.

На сьогоднішній день питання екстрагування компонентів із бурштину достатньо не вивчене.

Відомі способи отримання екстрактів із бурштину з робіт [28-31]. У роботі [28] запропоновано використання бурштину для поліпшення органолептичних характеристик продукту і збагачення його бурштиновою кислотою. Автори використовують ультразвукове перемішування для екстрагування цільових компонентів бурштину водно-спиртовим розчином з метою досягнення цієї мети. Документ також містить дані щодо вмісту біологічно-активних речовин у горілках і бурштинових настоянках, які були отримані з використанням водно-спиртової суміші з об'ємним співвідношенням 10% і 90%.

У роботі [29] проведено аналіз ефективності вилучення скам'яної смоли з українського бурштину за допомогою флюїдної екстракції. Для цього були використані сучасні технології надкритичної флюїдної CO<sub>2</sub> екстракції та докритичної флюїдної екстракції ізобутаном згідно вимогам біологічної сумісності євростандартів для використання у лікувальних та косметичних засобах. Досліджено технологічні режими екстрагування, де автори рекомендують використовувати температуру процесу 40-50 °C та тиску в діапазоні 25-35 МПа, фракційний склад та спектральні характеристики вилучених продуктів. В результаті отримання ізобутанового екстракту бурштину основним компонентом виявився 3-карен.

Інше дослідження, описане у роботі [30], представляють результати хроматографічних аналізів екстрактів, отриманих за допомогою надкритичної флюїдної CO<sub>2</sub> екстракції з бурштину. Крім цього, автори включають хроматограми різних типів екстрактів, включаючи екстракт з бурштину з солкеталем та екстракт з етиловим спиртом. Уточнюється, що вміст бурштинової кислоти в зразках коливався від 6 до 20 мг/г бурштину, з найвищою концентрацією в CO<sub>2</sub> екстрактах. Хроматографічний аналіз також вказує на наявність у складі екстрактів компонентів, таких як терпени, терпеноїди, лактони, високомолекулярні спирти, бурштинова кислота та інші природні органічні сполуки.

Також відомо, що діє виробництво екстрактів з бурштину, яке застосовує метод електромагнітних розрядів з напругою 38 000 вольт [31]. При цих розрядах корисні речовини у бурштині переходять у спеціальний харчовий розчин, який після уважного фільтрування стає готовим екстрактом високої концентрації. На жаль, повна інформація про цей метод є недоступною, тому наразі невідомо, який розчинник використовується в цьому способі виробництва.

Науковці, що досліджували ароматичні сполуки у екстрактах балтійського бурштину отримані різними методами та розчинниками [32]. Метиленхлорид та етанол застосовували незалежно для екстрагуванні при температурі навколишнього середовища, а також при температурі кипіння розчинника (в апараті Сокслета). Етанол як розчинник також використовувався для екстрагування в ультразвуковій ванні та для процесу відварювання (декокції).

Наразі не виявлено жодної ґрунтовної наукової роботи щодо теорії та апаратного оформлення процесів вилучення цільових компонентів із бурштину, що залишає це питання відкритим для дослідження.

Також можна зробити висновок, що дослідження екстракційних властивостей різнорідних розчинників в процесі переробки бурштину було проведено недостатньо та неповно.

Беручи до уваги структуру сировини, а саме її твердий полімерний стан, необхідно розглядати роботи, що описують процеси екстрагування з твердого тіла подібної структури, оскільки вона відрізняється від еластичної структури рослинної сировини, яку найчастіше розглядають для такої двофазної системи.

## **1.2. Техніка та технологія екстрагування**

Екстрагування є важливим процесом вилучення, який широко використовується у різних галузях харчової промисловості. Незважаючи на бурхливий розвиток теорії екстрагування не завжди забезпечується надійне

масштабування цього складного процесу. Однією з основних цілей інженерії харчових процесів є досягнення оптимуму виходу, якості або вартості [33].

Розвиток харчової, косметичної та фармацевтичної промисловості постійно потребує розробки та виробництва нового асортименту продукції, що має поліпшені споживчі характеристики та несе фізіологічну цінність. Продукти обробки бурштину, зокрема екстракти з нього, завдяки своєму хімічному складу, мають функціональний вплив на організм людини та вирізняються особливими органолептичними властивостями, що у комплексі покращують якість кінцевого продукту. Це дозволяє розглядати бурштин як потенційну сировину для створення перспективної високоцінної продукції.

Разом з тим, важливим є проведення досліджень, спрямованих на оптимізацію процесу екстрагування та встановлення найефективніших методів отримання екстрактів з бурштину. Оскільки ці цільові компоненти бурштину (бурштинова кислота, етерова олія, розчинні смоли) можуть бути виділені різними розчинниками, важливим є відбір такого екстрагента, який демонструє високу ефективність та відповідає потребам різних галузей. Це завдання є актуальним у сучасному контексті.

### **1.2.1. Теоретичні засади процесу екстрагування**

Кардинальних змін для математичного опису процесу твердофазового екстрагування не відбулось. Дослідники та практики продовжують користуватися вже відомими законами Фіка, що забезпечують основу для опису молекулярної дифузії [34].

Більшість даних про коефіцієнти дифузії рідин або газів (парів) у твердих харчових продуктах отримують з вирішень рівняння дифузії для стандартних геометрій у поєднанні з експериментальними результатами, тому вони є «ефективними коефіцієнтами дифузії». Основна проблема полягає в тому, що всі етапи дифузії розчиненої речовини через тверду матрицю ігноруються, і процес характеризується одним коефіцієнтом, який залежить від умов експерименту, геометрії твердого тіла і мікроструктурного

розташування. Тому в окремих випадках пропонується введення додаткових поправочних коефіцієнтів, що враховують всі явища, пов'язані з мікроструктурою твердої фази, а також розмірів розчинених молекул, що дифундують [35].

Інженери-хіміки використовують ефективний (або уявний) коефіцієнт дифузії  $D_{\text{eff}}$ , коли мають справу з непроникними пористими твердими речовинами з порами, заповненими рідиною:

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\varepsilon}{\tau}, \quad (1.1)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини в рідині, що заповнює пори,  $\varepsilon$  – частка пустот або пористість твердої речовини, а  $\tau$  — звивистість пор, яка намагається врахувати більшу відстань, яку проходить розчинена речовина по звивистій траєкторії.

Коли розмір пори та розчиненої речовини можна порівняти за величиною (наприклад, у деяких мембранах), рівняння коригується коефіцієнтом  $\lambda$ , який залежить від відношення радіусу розчиненої речовини до радіусу пор. Обмежена дифузія сферичних молекул усередині циліндричних пор ( $D_p$ ) зазвичай моделюється так званим рівнянням Ренкіна [36].

$$D_p = D(1 - \lambda)^2 f(\lambda) \quad (1.2)$$

Припускалось, що пори досить великі. Коли розмір пор порядку величини відстані між зіткненнями молекул, закони Фіка перестають діяти і має місце так звана дифузія Кнудсена, при якій молекули зіштовхуються зі стінками пори. Було б краще використовувати закони Фіка для прогнозування швидкості екстрагування, якби ми мали уявлення про мікроструктурну архітектуру твердої частинки. Мікроскопія може допомогти в розробці таких структурних моделей та визначенні таких параметрів, як звивистість, пористість та розмір пор.

Інші поправочні коефіцієнти, у яких коефіцієнт дифузії коригується з урахуванням архітектури конструкції, обговорювалися Касслером [37]. Пластина з рівномірно розподіленими порами, непроникними для



розчиненої речовини, паралельно або перпендикулярно до дифузного потоку, де об'ємна частка пластинок дорівнює  $\phi_F$ , а їх співвідношення сторін дорівнює  $\alpha$ , призводить до ефективного коефіцієнта дифузії, що визначається виразом:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D} = \left( \frac{1}{1 + \alpha^2 \phi_F^2 / (1 - \phi_F)} \right) \quad (1.3)$$

Коли пластинчасті клітини сировини розташовані паралельно дифузії, звивистість дорівнює 1, а ефективна дифузійна здатність змінюється лінійно з  $\phi_F$ , підкреслюючи односпрямований характер дифузії. При розташуванні клітин сировини перпендикулярно до дифузії  $D_{\text{eff}}/D$  сильно залежить від  $\alpha$  і проявляється нелінійна залежність від  $\phi_F$ . При постійному значенні  $\alpha$ ,  $D_{\text{eff}}/D$  стає менше зі зростанням  $\phi_F$ . Також цікаво відзначити, що коли дуже велика, скажімо,  $\alpha = 30$ , навіть за низьких значеннях  $\phi_F$  ставлення  $D_{\text{eff}}/D$  може бути дуже маленьким. Таким чином, ця модель показує важливий вплив мікроструктури та архітектури на швидкість перенесення розчиненої речовини. Проте не враховується можливість нерівномірного просторового розподілу непроникних елементів.

Інша модель, яка розглядає ситуацію з непроникними сферами, що займають об'ємну частку  $\phi_S$  і рівномірно розподілені всередині матриці, що призводить до виразу  $D_{\text{eff}}/D$ , заданого Касслером [37], є:

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D} = \left[ \frac{2(1 - \phi_S)}{2 + \phi_S} \right] \quad (1.4)$$

Очевидно, розмір і розподіл сфер не враховуються в моделі. Підводячи підсумок, хоча деякі вирази на зразок (1) і (2) доступні для двофазних систем з рівномірно розподіленими елементами, вони не враховують неоднорідні архітектурні схеми.

Кранк [38] запропонував дискретну форму (кінцеву різницю) для випадку однонаправленої дифузії двофазного з'єднання:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \{ \Delta X_A + \Delta X_B \} \frac{C_{(i,n+1)} - C_{(i,n)}}{\Delta t} = \\ = \frac{D_B}{\Delta X_B} (C_{(i,n+1)} - C_{(i,n)}) - \frac{D_A}{\Delta X_A} (C_{(i,n)} - C_{(i-1,n)}) \end{aligned} \quad (1.5)$$

де  $i$  — позиція елемента або вузла, а  $n$  — ітераційний індекс. На основі цього рівняння та застосування явної кінцевої різницевої дискретизації до другого закону Фіка у двох вимірах з використанням  $\Delta X = \Delta Y = \Delta L$ , враховуючи безперервність між фазами, рівний приріст відстані у фазах (тобто  $\Delta X_A = \Delta X_B = \Delta X$ ) і константу коефіцієнтів дифузії в кожній точці протягом усього процесу екстракції, отримуємо наступний вираз:

$$\begin{aligned} C_{(i,j,n+1)} = C_{(i,j,n)} = \frac{\Delta t}{(\Delta L)^2} \times [D_{(i+1,j,n)} (C_{(i+1,j,n)} - C_{(i,j,n)}) \\ - D_{(i-1,j,n)} (C_{(i,j,n)} - C_{(i-1,j,n)}) \\ + D_{(i,j+1,n)} (C_{(i,j+1,n)} - C_{(i,j,n)}) \\ - D_{(i,j-1,n)} (C_{(i,j,n)} - C_{(i,j-1,n)})] \end{aligned} \quad (1.6)$$

який ґрунтується на застосуванні методу кінцевих різниць Шмідта до гетерогенних сполук (наприклад, різні коефіцієнти дифузії в кожному конкретному просторовому місці), як представлено Кранком [38]. Субіндекс  $(i,j,n)$  відноситься до позиції  $(i,j)$  елемента в матриці на кроці ітерації  $n$ , що еквівалентно часу  $t = n \times \Delta t$ .

Гранична умова для моделі передбачає, що об'єкт весь час оточений чистим розчинником (об'ємна концентрація розчиненої речовини в розчиннику рівна нулю або безмежному об'єму розчинника). Це однозначне твердження, що внутрішній опір є лімітуючим або що число Біо для масообміну безкінечно. Концентрація в кожній точці матриці та відповідні коефіцієнти дифузії в момент часу 0 були початковими умовами для цієї моделі. Вилучення було змодельоване для різних архітектурних матриць. Криві екстрагування представляють собою напівлогарифмічні графіки, що відображають зміну в часі співвідношення миттєвої маси розчиненої речовини, що залишилася в твердому тілі, до загальної початкової маси ( $q/q_0$ ).

Збір інформації про мікроструктуру, більш точні дані про коефіцієнти дифузії окремих фаз і передових комп'ютерних технологій повинні привести до більш фундаментального підходу до вивчення явищ масоперенесення в харчових продуктах та інших біологічних матеріалах [39].

Коефіцієнти масообміну часто співвідносять з безрозмірними числами, що дозволяє робити прогнози для інших експериментальних умов. Безрозмірні числа є співвідношенням транспортних параметрів та мають фізичне значення. Наприклад, найбільш релевантним із цих чисел для твердорідного екстрагування є число Шервуда ( $N_{Sh}$ ), яке є відношенням швидкості масопереносу ( $kL$ ) до швидкості дифузії ( $D$ ). Великий  $N_{Sh}$  при екстрагуванні розчинником означає, що лімітуючою стадією є дифузія всередині твердої речовини, і зменшення розміру частинок або реструктуризація в пористому матеріалі можуть виявитися ефективними для прискорення екстрагування.  $N_{Sh}$ , у свою чергу, пов'язаний з декількома іншими безрозмірними числами, наприклад, з числом Шмідта, що представляє ефекти потоку (передачу імпульсу) за допомогою виразу:

$$N_{Sh} = \frac{k_c L}{D} = f \left( \frac{v}{D} \right)^{1/3}, \quad (1.7)$$

де  $v$  — кінематична в'язкість.

Інженери-харчовики можуть зробити значний внесок у вивчення екстрагування, ввівши в проблематику мікроструктурну змінну. Точний і послідовний архітектурний опис твердої речовини, що екстрагується, разом з фундаментальними даними про коефіцієнти дифузії в різних структурах або фазах може поєднуватися з сучасними обчислювальними методами для прогнозування швидкості екстрагування з харчових твердих речовин [33].

### **1.2.2. Аналіз методів математичного опису процесу твердофазового екстрагування**

Аналіз наукових статей дійсно може показати, що більшість робіт з оптимізації та моделювання процесу екстрагування використовують

емпіричні моделі з регресійними рівняннями різних порядків [40, 41]. Емпіричні моделі — це математичні формули, що базуються на експериментальних даних та спостереженнях. Вони дозволяють передбачити результати процесів екстрагування на основі взаємозв'язку між різними параметрами процесу.

Такі емпіричні моделі можуть бути корисними для швидкого та ефективного розроблення процесів екстрагування, оскільки вони дозволяють зменшити час та витрати на експериментальні дослідження та розробку нових процесів. Однак, важливо пам'ятати, що емпіричні моделі мають свої обмеження та не завжди можуть давати точні передбачення в умовах, які відрізняються від тих, на яких було побудовано модель. Емпіричні моделі не завжди можуть точно відображати процес екстрагування, а також не дають можливості зрозуміти фізичні механізми, що відбуваються в процесі.

Отже, використання емпіричних моделей є досить поширеним в області оптимізації та моделювання процесу екстрагування. Проте, варто зберігати обережність та завжди оцінювати точність та достовірність таких моделей перед їх використанням у практичних застосуваннях.

Вітчизняні науковці, що займаються питанням екстрагування, активно розробляють математичні моделі процесу. Вони створюють нові моделі, що дозволяють ефективніше використовувати різні методи екстрагування, включаючи електромагнітний інтенсифікатор та мікрохвильове поле.

Питанням дослідження процесу екстрагування під впливом мікрохвильового поля займаються колеги з Вінницького національного аграрного університету та Одеської національної академії харчових технологій. Тому за останнє десятиріччя відповідно маємо результати моделювання процесу з застосуванням теорії подібності, що дозволило дослідникам отримати диференціальні та критеріальні рівняння для окремих випадків проведення процесу [42, 43], а також розроблені розрахунки екстрактора з електромагнітним (мікрохвильовим) інтенсифікатором [44].

Результати досліджень та моделювання узагальнені в докторській дисертації Бандури В. М. [45].

Також питаннями моделювання та оптимізації мікрохвильового екстрактора займалися Левтринська Ю. О., Зиков О.В., Терзієв С.Г. [46, 47], які за допомогою аналізу розмірностей отримали магматичні моделі у критеріальному вигляді та розробили комп'ютерну програму оптимізації для такого типу мікрохвильового екстрактора. В результаті досліджень написано дисертацію [48], в якій зібрані всі надбання опрацювання питання мікрохвильового екстрагування.

Також вирішуються задачі моделювання процесу екстрагування твердої фази з шару пористого інертного середовища з розробленням диференціальних рівнянь масоперенесення [49, 50]. В даному випадку модель складено для екстрагування міді сульфату в колонному апараті та здатна визначити концентрацію компонента у безрозмірній формі для певної висоти шару та часу екстрагування. На основі цих здобутків, захищена докторська дисертація Симак Д. М.[51].

Варто відзначити напрацювання колег Національного університету харчових технологій Зав'ялова В. Л., Попової Н.В., Запорожець Ю. В., Мисюри Т. Г. в дослідженні та моделюванні екстрагування під дією вібрацій [52–54]. В роботах описані особливості впливу вібрацій на процеси масоперенесення в контексті екстрагування рослинної сировини та враховані при розробці математичних моделей.

Дослідженням отримання екстрактів з макухи цукрового сорго займаються колеги також з Національного університету харчових технологій, де в своїх роботах обґрунтовують інтенсифікацію екстрагування цукристих речовин в протитечійних умовах [192]. Та для розвитку технології переробки цукрового сорго також досліджують процеси мембранного освітлення та концентрування одержаних екстрактів [193].

Також іншими колегами Національного університету харчових технологій пропонується застосування ферментного оброблення сировини як

попередній етап перед екстрагуванням олії з насіння, що призводить до знайчного покращення виходу компонентів [194, 195]. Крім цього, також досліджувався процес вилучення антиоксидантів з кори дуба за допомогою суміші розчинників при мікрохвильовому екстрагуванні [196].

Отже, дослідження у галузі екстрагування проводяться вітчизняними науковцями досить інтенсивно, що дозволяє вдосконалювати та покращувати існуючі методи екстрагування та створювати нові, що підвищує ефективність та якість процесів в Україні та за її межами.

В роботах з математичного моделювання екстрагування іноземних науковців також використовуються фундаментальні формули опису масообміну для визначення ефективних коефіцієнтів  $D_{\text{eff}}$  за допомогою методів стандартної функції та регулярного режиму [55, 56].

Метод із використанням стандартної функції заснований на порівнянні між аналітичним рішенням і стандартною функцією в поєднанні з граничними умовами дає результати для трьох класичних форм твердої фази.

Метод із застосуванням звичайного режиму заснований на порівнянні експериментально отриманих даних по непостійному масоперенесенні з твердої фази в рідку з аналітичними розчинами за однакових умов масоперенесення.

В роботі з дослідження вилучення фенольних сполук і антиоксидантної здатності FRAP (Ferric-reducing ability power) з лісової біомаси, експериментальні дані були підігнані до рівнянь Пелега та Пейджа для моделювання процесу [57]. Ці математичні моделі є корисними інженерними інструментами, які значно полегшують моделювання, оптимізацію, проектування та керування процесами [58]. Пелег [59] запропонував сорбційну модель, яка була адаптована для процесів екстрагування через подібність між ними.

Ще одна робота, в якій проводять опис кінетики процесу екстрагування поліфенолів та антиоксидантів з рослин [60], завдяки моделям Пелега, Пейджа та логарифмічній моделі. Висновки свідчать, що на основі порівняння

отриманих значень коефіцієнтів кореляції та середньоквадратичних похибок модель Пелега була обрана як найбільш підходяща модель для опису експериментальних даних загального вмісту поліфенолів та виходу для всіх чотирьох досліджуваних рослин (ромашки, кульбаби, чорнобривців). і деревій). Логарифмічну модель було обрано для опису експериментальних даних щодо антиоксидантів для трьох рослин (кульбаби, чорнобривців та деревію), тоді як модель Пейджа більше підходила для антиоксидантів ромашки. Це вказує, що ці моделі не є універсальними та краще описують процес лише в окремих випадках.

Феноменологічне моделювання є важливим інструментом для дослідження механізму масообміну твердо-рідинної екстракції. Багато досліджень спрямовані на моделювання твердо-рідкої екстракції з використанням емпіричних і напівемпіричних формул, тобто кінетичних моделей першого та другого порядку, аналітичного рівняння про другий закон дифузії Фіка, моделі Пелега та моделі Совови [61]. Процес дифузії іноді поділяють на різні періоди на основі кінетичних параметрів, отриманих підгонкою даних [62]. Однак ці методології мають обмежене фізичне значення і не можуть виявити точний рух фенольних сполук у просторі та часі. Щоб заповнити прогалину в знаннях, необхідне фізичне моделювання з урахуванням змін у просторі та часі та інтелектуальний аналіз отриманої матриці даних.

Обмежені дослідження моделювали масообмін під час екстрагування тверде тіло – рідина за допомогою диференціальних рівнянь у частинних похідних, заснованих на законі балансу маси Ньютона та законі дифузії Фіка [63, 64]. Однак ці дослідження виключають температурний фактор у моделі, тоді як дифузія зростає з температурою в реальності [65]. Щоб точно зрозуміти механізм масообміну екстракції, температурно-залежну молекулярну дифузію за співвідношенням Арреніуса можна включити у фізичну модель екстракції [66]. Крім того, шляхом аналізу даних чисельного моделювання можна добре відобразити складну поведінку руху сполук у матеріалах [67].

Враховуючи вплив теплових і нетеплових ефектів на екстрагування, було досліджено молекулярну дифузію фенолів всередині частинок волокна оболонки волоського горіха, посиленої ультразвуком, орбітальним перемішуванням, лопатевим перемішуванням та комбінованим мікрохвильовим з лопатевим перемішуванням [68].

В роботі [69], крім відомих способів математичного опису процесу екстрагування за допомогою кінетичної моделі першого порядку заснованої на законі Фіка та моделі Пелега, було проведено моделювання двохстадійною кінетичною моделлю, яка описує процес швидкого вилучення компонентів в першій стадії та повільне в другій [70]. А також автори використали модифіковане рівняння Гомперца, яке в основному використовується для опису кривих мікробного росту [71]. В результаті досліджень двохстадійна кінетична модель із чотирма параметрами описувала дані краще, однак модель Пелега лише з двома параметрами могла пояснити дані з незначною втратою відповідності. Модифіковане рівняння Гомперца показало найгіршу ефективність для опису екстрагування стильбенів.

Опрацьовано статті [72-74], в яких автори застосовують дві моделі екстрагування для опису екстрагування: модель твердо-рідкого екстрагування, що залежить від рівноваги (EDSLE), і модель твердо-рідкого екстрагування, що залежить від дифузії (DDSLE). Як вказують автори, що багато дослідників припускали, що екстрагування контролюється внутрішньою дифузією розчиненої речовини всередині твердої речовини, і моделювали її за другим законом дифузії Фіка [75-78]. Інша концепція, запропонована в цій роботі, полягає в тому, що на екстрагування домінує масообмін, який обумовлюється градієнтом концентрації розчиненої речовини в рідкій фазі та рівноважної концентрації розчиненої речовини. Ці дві моделі були названі як модель DDSLE і модель EDSLE відповідно. Результати цієї роботи показали, що модель EDSLE більш підходить для опису процесу екстрагування, оскільки вона забезпечує кращий прогноз.



Модель (DDSLE) використовували для моделювання екстрагування олії із сферичного насіння чистим розчинником [79]. Він припускає, що перенесення маси розчиненої речовини контролюється дифузією розчиненої речовини всередині твердої речовини. Це обмежуючий крок у процесі. Опір переносу в рідкій фазі незначний і концентрація розчиненої речовини в рідкій фазі залежить тільки від часу. Вважається, що розчинник у посудині добре перемішаний.

Рівноважно–залежна модель (EDSLE) розроблена на основі масопереносу розчиненої речовини між твердою та рідкою фазами (водою). Передбачається, що масопередача обумовлена градієнтом концентрації розчиненої речовини в рідкій фазі та рівноважної концентрації розчиненої речовини. Рівновага процесу залежить від температури екстракції та співвідношення розчинника та твердої речовини. У цій моделі нехтується внутрішня дифузія всередині твердого тіла.

З огляду на результати літературного аналізу методів математичного опису процесу твердофазового екстрагування, можна зробити висновок, що існуючі базові рівняння опису процесу екстрагування адаптуються під конкретний випадок за допомогою використання граничних умов або кореляційних коефіцієнтів на основі емпіричних моделей.

Іншими словами, існуючі математичні моделі опису процесу твердофазового екстрагування не можуть бути застосовані безпосередньо до всіх випадків, оскільки вони є специфічними для конкретних умов і параметрів. Замість цього, моделі адаптуються до конкретних умов шляхом використання граничних умов або кореляційних коефіцієнтів на основі емпіричних моделей. Це дозволяє використовувати ці моделі для прогнозування процесу екстрагування в конкретному випадку з високою точністю.

### **1.3. Сучасний стан апаратурного забезпечення та опису віброекстрагування**

Одним з найбільш ефективних способів підведення додаткової зовнішньої енергії є накладання низькочастотних коливань на взаємодіючі фази. Апарати, в яких використовуються низькочастотні коливання, характеризуються високою ефективністю за великої питомої продуктивності. Це пояснюється тим, що зовнішня енергія, що вводиться, може рівномірно, або за заздалегідь заданим законом, розподілитися по поперечному перерізу і висоті апарату, і належним чином впливати на поле швидкостей взаємодіючих фаз. Апарати з вібруючою насадкою, як показує сама назва, характеризуються наявністю в них пристроїв, що перемішують, здійснюють коливальні рухи і отримують коливальні імпульси від вібраторів (електромеханічних, електромагнітних та ін).

Основні переваги вібраційних апаратів включають низькі капітальні витрати та експлуатаційні витрати через їх велику продуктивність та високу ефективність масообміну. Вони прості за конструкцією, мають малу металоємність, мають найпростіший привід, що характеризується високим ККД. У відстійних зонах вібраційних апаратів утворюються сприятливі умови для коалесценції і сепарації фаз. Це відбувається завдяки тому, що робочі середовища в цих зонах не піддаються коливальним рухам. Слід особливо відзначити малі енерговитрати на створення вібраційних коливань насадки, оскільки маса її в 5–10 разів менше маси стовпа рідини, що коливається в пульсаційному апараті.

Використання низькочастотних коливань може підвищити ефективність молекулярної дифузії в процесі екстрагування. Під час вібраційного руху тверде тіло піддається впливу коливань, що змушує молекули рідини або розчинника проникати в тверде тіло швидше та ефективніше, що полегшує процес екстрагування. Низькочастотні коливання можуть підвищити рівень молекулярної дифузії в процесі екстрагування. Це може бути пояснено тим,

що коливання стимулюють рух молекул у твердому матеріалі, що дозволяє їм пересуватися більш ефективно до місць з меншою концентрацією.

Додатково, низькочастотні коливання можуть також підвищити ефективність екстрагування, зменшуючи товщину граничного шару, який утворюється біля поверхні твердого матеріалу. Граничний шар — це шар рідини, що оточує тверду поверхню, де швидкість дифузії дещо менша, ніж у відкритому просторі. Цей шар може створювати перешкоди для руху молекул, тому зменшення його товщини підвищує швидкість дифузії та ефективність екстрагування.

Дослідження показали, що використання низькочастотних коливань може збільшити кількість розчиненої речовини, яка може бути вилучена з твердого матеріалу. Також було виявлено, що молекулярна дифузія відбувається швидше та ефективніше за умов використання низькочастотних коливань. Узагальнюючи, можна сказати, що використання низькочастотних вібрацій у процесі екстрагування компонентів з твердих матеріалів може підвищити ефективність процесу за рахунок поліпшення масообміну і молекулярної дифузії. Однак оптимальні параметри вібрації повинні бути встановлені експериментально для кожної конкретної системи екстрагування.

Сучасний стан апаратного забезпечення та опису віброекстрагування активно досліджується та розвивається для системи рідина-рідина. Відповідно також відомі промислові апарати віброекстрагування колонного типу безперервної дії для рідинної екстракції, які нині широко виробляються по всьому світу й забезпечують ефективний процес переробки. Дослідження, що проводяться для віброекстрагування мають спільні базові поняття та описи механіки та гідродинаміки у рідкому вібруючому середовищі, але їх не можна повністю екстраполювати на питання віброекстрагування в системі тверде тіло-рідина. На підставі цього аналізу, можна прийти до висновку, що питання дослідження твердофазового віброекстрагування та його апаратне оформлення залишається актуальним.

Переважна більшість всіх робіт, які вдається знаходити на тему віброекстрагування, стосуються системи рідина – рідина. Рідинна екстракція проводиться з колонних апаратах. Колони з механічним перемішуванням можуть бути з обертовими або зворотно-поступальними пристроями. Приклади їх показано на Рисунку 1.11 [80].

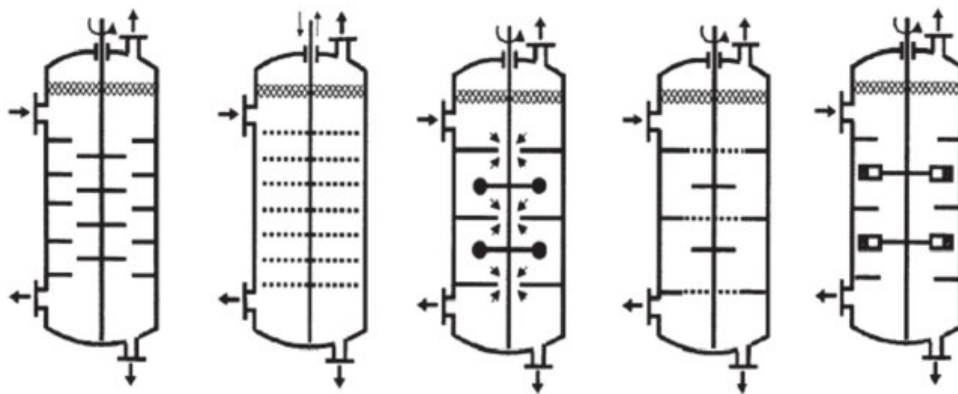


Рис. 1.1. Екстрактори з перемішуванням (зліва направо: RDC поворотна дискова колона, колона Кара, колона Олдшу-Раштона, колона Кюні, колона Шейбеля)

Колона Кара має чисельну кількість тарілок закріплених на вертикально вібруючому штоку. Тому роботи з віброекстрагування в системі рідина-рідина стосується в основному процесу із застосуванням саме цього типу екстрактора. В таких роботах досліджують гідродинамічні характеристики пульсуючих потоків [81–86]. А також описують інтенсифікацію та перебіг масообмінних процесів під дією вібрацій [87–93]. Крім того досліджуються процеси й в горизонтальних та L-подібних колонах з вібруючими тарілками [94–98].

Одним з найбільш ефективних та широко застосовуваних типів твердофазних екстракторів періодичної дії є екстрактори вібраційної дії. Основна принципова перевага вібраційних екстракторів полягає в тому, що вони забезпечують більш інтенсивну і одночасну контактну поверхню між фазами, що сприяє збільшенню коефіцієнту передачі маси.

Дослідники працювали над вивченням технік та режимів пульсацій у дисково-кільцевій колонці діаметром 54 мм і висотою 3,5 м на прикладі

екстрагування андрографоліду з рослин [99]. Очевидно, що автори намагалися використати екстракційну колонку для системи рідина-рідина при екстрагуванні твердого матеріалу. Вони прийшли до висновку, що оптимальне налаштування геометричних характеристик колони, рівня межі розділу та параметрів пульсації може збільшити експлуатовану область та уникнути проблеми поверхневого плавання та потоплення неоднорідного матеріалу вздовж всього апарату.

В статті представлено пульсаційний колонний екстрактор, в якому здійснюється екстрагування твердої фази секціонованою між нерухомими перфорованими тарілками, крізь отвори яких формуються потоки рідкої фази згенеровані пульсаційним поршневым пристроєм [100]. Оскільки основною характеристикою інтенсифікації процесу є окремі пульсаційні потоки екстрагенту різної частоти подібно як в віброекстракторах, то це дослідження та апарат можна віднести до такого різновиду. Ці ж автори в ще одній роботі описують нові внутрішні пристрої розроблені та впроваджені в напівпромисловій безперервній твердо-рідинній імпульсній колоні із застосуванням несинусоїдальних пульсацій [101].

В нечисленних роботах з дослідження твердофазового віброекстрагування було досліджено швидкості масообміну в системі тверде тіло-рідина в коливальному наповненому шарі кілець Рашига, що міститься в клітці з дротяної сітки, були вивчені з використанням дифузійно-контрольованого розчинення міді за методикою підкисленого біхромату [102]. В статті приводиться моделювання масообміну під дією вібрацій з використанням критеріального рівняння. Використовуючи теорію ізотропної турбулентності [103] встановили співвідношення для коефіцієнта масообміну в термінах питомої дисипації енергії.

В ході аналізу патентів на віброекстрактори вдалося знайти екстракційний апарат, у якому тверда та рідка фази піддаються віброакустичній дії з метою інтенсифікації процесу екстракції [104, 105]. Його конструкція має обмеження на інтенсивність коливання, через обмеження

амплітуди, або розмаху коливального ефекту та конструктивної неможливості її збільшення за рахунок встановлених пружин, регулювати цей важливий робочий параметр процесу віброекстрагування. А також конструкція має обмеження, на перфоровану (сітчасту) поверхню – більше як на 50%, тобто така частина контейнера є не активною, не сприяє ефекту відносного періодичного руху фаз за рахунок зменшення ефекту фільтрування екстрагенту через поверхню контейнера.

Відомо про патент на вібраційний екстрактор [106], в якому розташований контейнер з гнучкими подвійними стінками, в середині якого у вертикальній площині переміщаються штоки з контактними тарілками, а зворотно-поступальний рух штоків забезпечується кулісним механізмом. Гнучкий контейнер з подвійними стінками дозволяє вибірково затримувати дрібнодисперсні частки і тим самим не забруднювати екстрагент.

З огляду на аналіз наукових джерел, питанням дослідження твердофазового віброекстрагування окрім Національного університету харчових технологій, Національного університету біоресурсів і природокористування України [107] та Вінницького національного аграрного університету [198, 199] більше ніхто в світі не займається. Очевидно, що тематика мала походження на теренах України та не набула свого розповсюдження. В контексті цього, можна прийти до висновків, що технологія віброекстрагування є незатребуваною в світовому масштабі. Дослідження масообмінних процесів в системі тверде тіло-рідина під дією вібрацій, що проводилися іноземними науковцями [108–111], можна зустріти лише більше 20 річної давності, що вказує на втрату інтересу розвитку цієї теми.

Можливість змінити цей тренд вбачається лише в практичній реалізації наукових здобутків в промисловості. Як відомо, апробацію результатів дослідження твердофазового екстрагування було проведено на цукровому заводі, де запропонований метод надав хороші економіко-технологічні результати. Однак для поширення цієї технології в широку промисловість

необхідно реалізовувати маркетингову стратегію в рамках підприємницької діяльності.

У цілому, хоча технологія твердофазового віброекстрагування є недостатньо вивченою та незатребуваною в світовому масштабі, можливості для її розвитку та застосування в промисловості все ж є. Необхідно лише продовжувати дослідження та залучати до цього індустріальних партнерів та інвесторів для реалізації цього потенціалу.

#### **1.4. Висновки до розділу 1 та задачі досліджень**

Бурштин слід розглядати як біологічно цінну сировину [112], яка містить в собі натуральну бурштинову кислоту, що значно краще засвоюється організмом людини на відміну від синтетичної та етерної олії, які надають сировині та подальшим продуктам характерного приємного аромату, та комплексу макро– та мікроелементів, що також в несуть в собі біологічну цінність. Для досягнення таких переваг сировини в промислових продуктах доцільним може бути отримання екстрактів цієї сировини з подальшим їх внесенням в кінцевий продукт. Оскільки отримані екстракти містять в собі комплекси мікроелементів їх варто дослідити на функціональну цінність. Тому в першу чергу необхідно встановити можливості застосування продуктів екстрагування з бурштину в харчовій, косметичній, фармацевтичній промисловостях. А для того, щоб отримати такі продукти шляхом екстрагування необхідно ще провести визначення екстрактивних потенціалів різних розчинників відносно досліджуваної сировини, дослідити сорбційні властивості сировини, вивчити дифузійні характеристики сировини.

В джерелах [8], що презентують хімічний склад бурштину, зокрема мікроелементів, наводиться невеликий перелік виявлених мікроелементів. В тому випадку бурштин досліджували атомною спектрометрією, що не дало змоги визначити елементи з низькою концентрацією. Це є підставою для проведення компонентного дослідження сучасними методами, що дають

більшу точність результатів та розкривають потенціал використання досліджуваної сировини.

До того ж більшість досліджень стосується Балтійського бурштину, а не Українського. Оскільки хімічний склад бурштину може відрізнятися в різних місцях його видобутку, що підтверджується роботою [113], актуальним є дослідження мікроелементного складу саме Українського бурштину, що входить до Батлійсько–Дніпровської бурштиноносної провінції та посідає друге місце за запасами та обсягом видобутого бурштину в світі.

З метою раціонального та ефективного періодичного екстрагування та забезпечення глибини вилучення цільових компонентів і максимальної швидкості процесу з скам'янілої смоли хвойних дерев перспективним є використання віброекстракторів з можливістю створення в них гідродинамічних режимів інтенсивної знакозмінної турбулізації потоку – суміші взаємодіючих фаз.

Аналіз існуючих конструкцій віброекстракторів періодичної дії вилучення цільових компонентів з бурштинової сировини довів необхідність розроблення нових більш раціональних конструкцій, що враховують фізико–хімічні особливості такої сировини. Це спонукає визначити раціональний спосіб екстрагування бурштину, встановити оптимальні режимні параметри процесу, провести математичний опис гідродинаміки в об'ємі вібраційного екстрактора із удосконаленою конструкцією перемішувального пристрою.

Відсутність надійних рівнянь для опису масообмінних процесів при екстрагуванні компонентів з скам'янілої смоли, які б враховували структуру сировини, вказують на актуальність проблематики, тому необхідно здійснити математичний опис процесу віброекстрагування цільових компонентів із досліджуваної сировини.

Використання періодичного віброекстрагування для системи тверде тіло – рідина, особливо з використанням екстрагент – бурштин, є досить новим технологічним процесом. Теорія цього процесу складна і знаходиться на самому початковому етапі свого розвитку. Окрім того саме цей процес є



перспективним для переробки бурштину, тому необхідно удосконалити конструкцію віброекстратора для ефективної поглибленої переробки бурштину, обґрунтувати та розробити принципову та апаратурно-технологічну схеми поглибленої переробки сировини із застосуванням віброекстратора періодичної дії.

Оснoвуючись на результатах інших науковців також варто розглянути процедури попередньої обробки сировини та дослідити вплив попереднього плавлення бурштину на екстрагування компонентів, а також з'ясувати вплив електроіскрової обробки сировини перед її переробкою на процес вилучення, адже цей спосіб вже реалізується на практиці при виробництві бурштинових екстрактів.

## **РОЗДІЛ II. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ**

### **2.1. Методика визначення оптичної густини**

Показник оптичної густини екстракту вказує на інтенсивність його забарвлення, що залежить від кількості розчинених смол бурштину. Ці смоли надають розчину характерний бурштиновий колір.

Метод визначення ґрунтується на вимірюванні спектрофотометром оптичної густини розчинів відносно еталонного розчину, оптична густина якого дорівнює нулю [114].

Перед вимірюванням показника, відібраний екстракт фільтрувався крізь паперовий фільтр. Оптична густина визначалася в скляних кюветах товщиною 5 мм за допомогою приладу КФК-3 на довжинах хвиль 310, 350 – 750 нм з кроком в 50 нм. В окремих дослідженнях використовували показник оптичної густини як суму трьох значень, виміряних на довжинах хвиль 350, 400, 450 нм, оскільки пікові значення оптичної густини спостерігалися в цьому спектральному діапазоні та змінювалися в залежності від інтенсивності забарвлення (вмісту сухих речовин) екстрактів.

### **2.2. Методика визначення вмісту бурштинової кислоти в екстракті**

Для визначення вмісту бурштинової кислоти в екстракті бурштину було розроблено метод, який дозволяє виявляти сполуку кількістю від 0,01 % у водно-спиртових сумішах різної концентрації [115].

Представлений метод кількісного визначення бурштинової кислоти в екстрактах бурштину є експрес-методом, який виділяється своєю простотою та доступністю. Спосіб може бути застосований під час технохімічного контролю виробництва екстрактів з бурштину.

Для цього відбиралася проба екстракту 50 см<sup>3</sup> і переносилася в колбу. До зразку додавалися 2–3 краплі 1% спиртового розчину фенолфталеїну з подальшим титруванням розчином NaOH 0,1 н до появи фіолетового кольору.

Розрахунок вмісту органічних кислот проводили шляхом нейтралізації лугом експериментального розчину в перерахунку на загальний вміст бурштинової кислоти по формулі:

$$X = 0,0107 N - 0,000155 A, \quad (2.1)$$

де  $X$  – вміст бурштинової кислоти в розчині, %;  $N$  – обсяг витраченого луку, см<sup>3</sup>;  $A$  – об'ємна частка спирту в розчині, % об..

### **2.3. Визначення антиоксидантної властивості методом поглинання вільних радикалів (DPPH)**

Поглиналину здатність радикалів екстрактів проти стабільного 2,2-дифеніл-2-пікрилгідразилгідрату (DPPH, Sigma – Aldrich Chemie, Steinheim, Німеччина) визначали спектрофотометрично за дещо модифікованим методом Бранда-Вільямса та його колег [116, 117]. Розчин DPPH в етанолі ( $6,5 \cdot 10^{-5}$  М) готували щодня перед вимірами на спектрофотометрі видимого світла Jenway 6300 (Великобританія) при 517 нм. Розчини екстрактів готували шляхом змішування 1 мл досліджуваного екстракту з 7 мл розчину DPPH. Зразки витримували в темряві протягом 30 хв при кімнатній температурі, після чого центрифугували 3 хв, а потім вимірювали зменшення оптичної густини в одноразовій мікрокуветі довжиною шляху 1 см. Оптичну густину контрольного зразка, що містить однакову кількість розчинника та розчину DPPH, готували та вимірювали щодня. Експеримент проводився у трьох повторюваннях. Поглиналину здатність радикалів розраховували за такою формулою:  $I = [(A_B - A_A) / A_B] \cdot 100$ , де  $I$  — інгібування DPPH, %;  $A_B$  — поглинання контрольного зразка ( $t = 0$  хв);  $A_A$  — поглинання розчину екстракту ( $t = 30$  хв).

### **2.4. Визначення антиоксидантної властивості методом знебарвлення радикальних катіонів (ABTS)**

Поглиналину здатність радикалів екстрактів також вимірювали за допомогою аналізу ABTS<sup>+</sup> катіона радикала [118, 119]. Вихідний розчин ABTS

(2 мМ) готували шляхом розчинення в 50 мл фосфатного буферного сольового розчину, отриманого розчиненням 8,18 г NaCl, 0,27 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1,42 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  та 0,15 г KCl в 1 л дистильованої води. Якщо рН був нижче 7,4, його регулювали за допомогою NaOH. Для приготування 70 мМ розчину  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  використовували дистильовану воду. Катіон радикалу  $\text{ABTS}^+$  отримували шляхом взаємодії 50 мл основного розчину ABTS з 200 л розчину  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  і дозволяючи суміші стояти в темряві при кімнатній температурі протягом 15-16 годин перед використанням. Радикал був стабільним у цій формі більше 2 днів при зберіганні в темряві при кімнатній температурі. Для оцінки екстрактів розчин  $\text{ABTS}^+$  розбавляли фосфатним буферним сольовим розчином для отримання оптичної густини  $0,800 \pm 0,030$  при 734 нм. Один мілілітр розчину  $\text{ABTS}^+$  змішували з 10 мл розчину етанолу екстракту в мікрокуветі довжиною шляху см. Оптичну зчитували при температурі навколишнього середовища через 10 хв. Фосфатний буферний сольовий розчин використовували як контрольний зразок. Всі визначення проводили у трьох повтореннях. Відсоток зменшення оптичної густини при 734 нм розраховували за формулою:  $I = [(A_B - A_A) / A_B] \cdot 100$ , де  $I$  —  $\text{ABTS}^+$  інгібування, %;  $A_B$  — поглинання контрольного зразка ( $t = 0$  хв);  $A_A$  — поглинання розчину екстракту ( $t = 10$  хв). Поглинальну здатність радикалів виражали у відсотках інгібування еквіваленту мМ Тролокса (6-гідрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбонової кислоти) на 1000 г, використовуючи підготовлену калібрувальну криву. Ступінь гасіння радикалу  $\text{ABTS}^+$  екстрактом порівнювали зі стандартними кількостями Тролоксу. Концентрації стандарту Тролоксу, використані для калібрувальної кривої, становили 0,001, 0,01, 0,1, 0,5, 1, 1,5 мМ / л.

## **2.5. Визначення вмісту мікроелементного складу екстракту**

Вміст мікроелементів екстракту визначався за допомогою методу мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) на Agilent 7500 CE (Agilent Technologies Inc, Japan). Складність проведення аналізу спиртового екстракту бурштину вимагала розроблення методики підготовки проб до

визначення. Тому з метою знаходження найкращого методу визначення мікроелементного складу екстракту нами досліджено різні способи підготовки проб та їх вплив на результати аналізу.

#### *Перший дослід.*

Шприцом Гамільтона 1001RN 1,0 мл SYR відібрали по 2 мл кожного вихідного спиртового екстракту зразка бурштину і перенесли в мірну колбу на 100 мл, потім додали 50 мл високоочищеної (високоомної) води Milli-Q Water, розчин перемішали, довели до мітки (до обсягу 100 мл) високоомною водою і ретельно перемішали. Після цього розчин профільтрували крізь фільтр DuraporeR Membrane Filter 0,45 мкм фірми Millipore.

#### *Другий дослід.*

Шприцом Гамільтона 1001RN 1,0 мл SYR відібрано по 2 мл кожного вихідного спиртового екстракту зразка бурштину і поміщено в мірну колбу на 200 мл, потім додано 100 мл високоочищеної (високоомної) води Milli-Q Water, потім до цього розчину додано 2 мл 65 % азотної кислоти фірми Merk марки ос.ч. (Ph Eur ISO), розчин перемішали, довели до мітки (до об'єму 200 мл) високоомною водою і ретельно перемішали. Через добу розчин відфільтрували від утвореного осаду крізь фільтр DuraporeR Membrane Filter 0,45 мкм фірми Millipore.

#### *Третій дослід.*

Шприцом Гамільтона 1001RN 1,0 мл SYR відібрано по 1 мл кожного вихідного спиртового екстракту зразка бурштину і поміщено у віалку на 10 мл, потім додано 2 мл 65 % азотної кислоти фірми Merk марки ос.ч. (Ph Eur ISO), розчин перемішували і поступово нагрівали з регульованим підвищенням температури до 80 – 90 °C до припинення виділення бурого газу (оксидів азоту). Після припинення виділення бурого газу віалку з сумішшю витримували при цій температурі 2 ч.

Після охолодження до кімнатної температури розчин перенесли в мірну колбу на 200 мл, потім додали 100 мл високоочищеної (високоомної) води Milli-Q Water, розчин перемішали, довели до мітки (до об'єму 200 мл)

високоомною водою і ретельно перемішали. Через добу розчин профільтрували крізь фільтр DuraporeR Membrane Filter 0,45 мкм фірми Millipore.

В кожному досліді проводилося 3 повторення аналізу, результати записувались як середнє арифметичне цих повторень.

## **2.6. Визначення вмісту летких речовин екстракту**

Для визначення летких компонентів, що містяться в екстрактах бурштину, відбирались 5 мл зразку та переносились у флакон об'ємом 20 мл. За допомогою магнітної мішалки пробу перемішували протягом 10 хв при кімнатній температурі 25 °C, після чого вставляли у флакон біполярне SMPE-волокно з покриттям Carboxen / Polymethylsiloxane (CAR / PDMS) товщиною 85 мкм (Supelco Inc., Bellefonte, PA, USA) та витримували ще 10 хв. За цей час леткі речовини, що виділялися при перемішуванні, адсорбувалися на волокну SPME.

Волокно з леткими речовинами для термічної десорбції вставлялося в інжектор PerkinElmer 500 газового хроматографа мас-спектрометра (GC-MS) (PerkinElmer, Inc., Shelton, CT, USA) з капілярною колоною Elite-Wax ETR (60 м × 0,25 мм вн.д.; DF 0,25 мкм).

Аналіз на GC-MS проводили за наступними параметрами: початкова температура 40 °C утримувалася протягом 7 хв, потім підвищувалася з 40 °C до 160 °C зі швидкістю 6 °C / хв з наступним підвищенням від 160 °C до 210 °C зі швидкістю 10 °C / хв з кінцевим часом витримки 15 хв. Режим іонізації електронним ударом був встановлений на рівні 70 eV, тоді як для джерела іонів та температури на вході встановлено 250 °C. Газ-носіє (гелій) подавався з постійним потоком 1 мл / хв. Здобуті параметри сканували при  $m/z$  40 – 400 [120]. Компоненти ідентифікували шляхом порівняння їх мас-спектрів з мас-спектральною бібліотекою Nist98. Крім того, лінійні індекси утримання розраховували на основі часу утримування алканів (C8–C20) і порівнювали з літературними даними.

## **2.7. Визначення поглинальної здатності сировини**

Бурштин є природнім полімером, що складається з полімерних ланцюгів. Згідно фізичній хімії полімерів, в результаті набухання матеріалу, молекула рідини здатна розірвати полімерний ланцюг, що призводить до структурних змін матеріалу та його збільшення в об'ємі. В додаток до цього, бурштин має власні капіляри, якими також проникає рідина в середину тіла та дифундує з внутрішніми ланцюгами, що відповідно посилює сорбційні властивості матеріалу.

З метою вивчення здатності сировини до поглинання екстрагенту проведено серію досліджень за такими факторами як температура та тривалість витримки матеріалу в рідині. В дослідженнях використовували дистильовану воду та етанол 96 %об.

Для визначення поглинальної здатності сировини брали наважку (10 г) і поміщали її в об'єм екстрагенту (етанол, вода, 100 г). Температура дослідження була різною і складала 25, 55, 85 °С. Матеріал витримувався у екстрагенті та через кожні 20 хв видалявся з неї, поміщався на сито для стікання рідини та через 2 хвилини зважувався. Різниця маси сировини після та до просочування вказувала на кількість рідини, що захопилася матеріалом.

Коефіцієнт поглинання визначався ваговим методом за трьома повторюваностями кожного дослідю.

## **2.8. Дослідження дифузійної здатності бурштину**

У зв'язку з наявністю системи мікро- та макротріщин в структурі бурштину таку сировину варто розглядати як пористий матеріал, в середині якого відбуваються дифузійні процеси, які називаються молекулярною дифузією.

Молекулярна дифузія визначається за відомою методикою В.М. Лисянського. Методика передбачає створення умов, за яких дифузія в середині сировини буде відбуватися лише в напрямку оточуючого екстрагента, а зовнішній дифузійний опір буде зведений до мінімуму. Для

цього використовується установка, що складається з дифузійної камери, в якій знаходиться, або подається екстрагент встановленої температури, переміщення якої забезпечується магнітною мішалкою (у випадку мацерації), насосом (перколяція), або низькочастотними коливаннями (для віброекстрагування), та вакуум-насоса, який з'єднаний з камерою через зворотний холодильник та створює в ній необхідне розрідження.

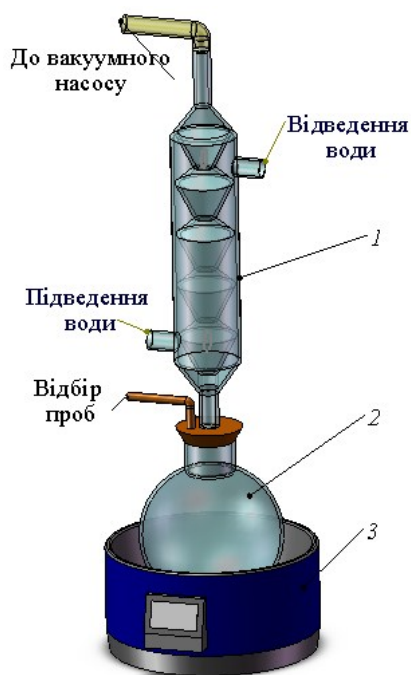


Рис. 2.1. Схема мацераційної лабораторної установки для визначення молекулярної дифузії: 1 – зворотній холодильник; 2 – дифузійна камера; 3 – водяний термостат з магнітною мішалкою



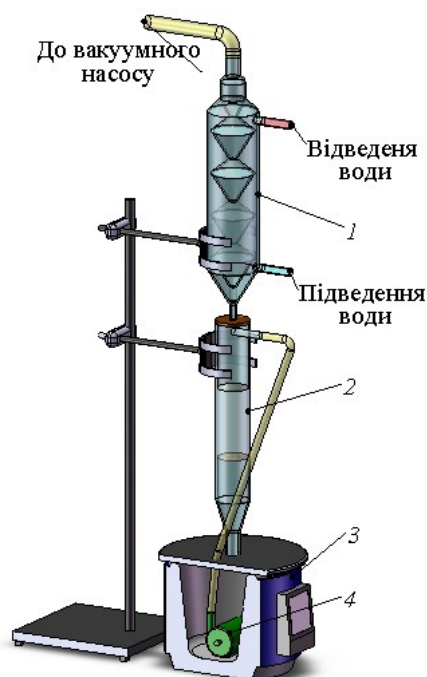


Рис. 2.2. Схема перколяційної лабораторної установки для визначення молекулярної дифузії: 1 – зворотній холодильник; 2 – перколятор з сировиною; 3 – водяний термостат; 4 – занурюваний насос

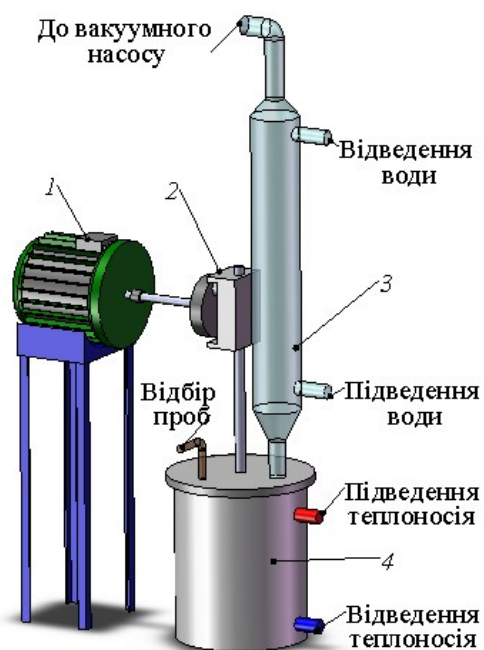


Рис. 2.3. Схема вібраційної лабораторної установки для визначення молекулярної дифузії: 1 – електричний двигун; 2 – зворотно-поступовий пристрій; 3 – зворотній холодильник; 4 – дифузійна камера з тепловою сорочкою

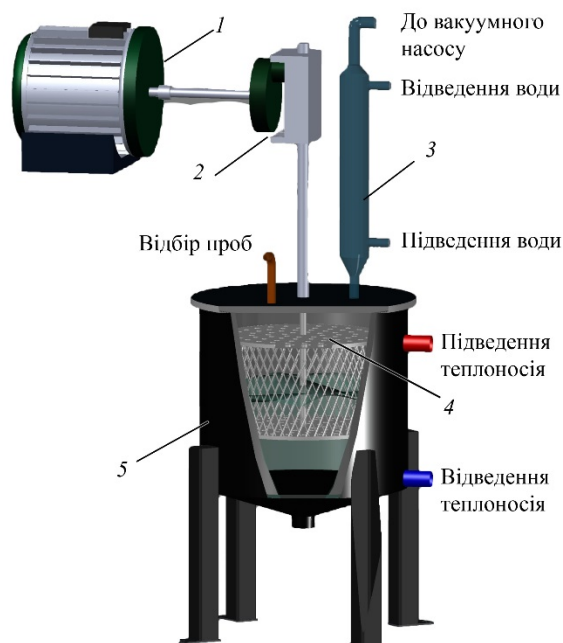


Рис. 2.4. Схема напівпромислового віброекстрактора періодичної дії:  
1 – електричний двигун; 2 – зворотно-поступовий пристрій; 3 – зворотній холодильник; 4 – жорсткий контейнер; 5 – корпус апарату з тепловою сорочкою

Кипіння за температури екстрагування 23 °С забезпечується за допомогою відповідного розрідження робочого середовища. Гідромодуль, обраний для дослідження склав 16:1. Перемішування в мацераційній установці відбувалося завдяки магнітній мішалці з частотою 3 Гц, швидкість руху рідини в перколяційній установці складала  $2,8 \pm 0,3$  м / год, коливання у вібраційній установці здійснювалися з частотою 3 Гц з амплітудою 10 мм.

Проби відбиралися для визначення вмісту сухих речовин в екстракті через кожні 20 хв протягом 500 хв. З метою підтримування постійного гідромодулю в дифузійній камері, після відбору проб до системи поверталася еквівалентна кількість екстрагенту.

Форма дослідної сировини приймалася як куля діаметром 4,5 мм, отримана шляхом просіювання крізь сита з отворами діаметром 5,0 і 4,0 мм (в розрахунках використовували радіус цієї кулі).

На основі інтервально-ітераційного способу розрахунку експериментально отриманих екстракційних кривих установки було вивчено

кінетику вилучення розчинних речовин з бурштинової сировини і досліджено масовіддачу в екстракційних установках. Метод дозволяє за аналізом змін у вмісті речовини в екстрагенті та в початковій сировині визначити коефіцієнт дифузії екстрактивних компонентів і визначити коефіцієнт масовіддачі за допомогою ітераційного методу. За допомогою матеріального балансу концентрації речовини в екстрагенті  $C_i$  і сировині  $C_i'$  знаходили середню надлишкову концентрацію. На початку процесу така концентрація дорівнює  $z = C_0 - C_0'$ , де  $C_0$  – початковий вміст речовини в сировині,  $C_0'$  – початковий вміст речовини в екстракті.

Середня надлишкова концентрація розраховується через  $Z_i = \frac{Z_i}{Z_{i-1}}$ , або ітераційним методом. Для сировини кулястої форми маємо:

$$Z_i = \sum_{n=1}^n \frac{6Bi^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)} e^{-\frac{q-1}{q} \mu_n^2 Fo}, \quad (2.2)$$

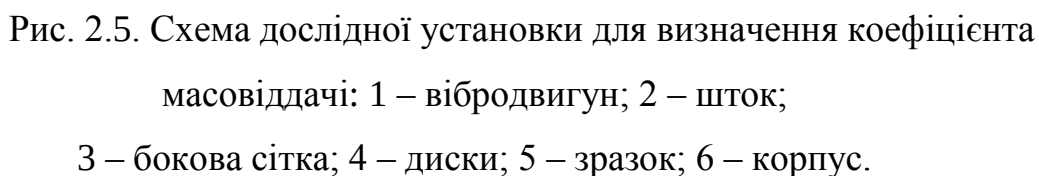
де  $Bi$  – дифузійний критерій Біо;  $\mu$  – корінь характеристичного рівняння;  $q$  – гідромодуль;  $Fo = \frac{D\tau}{R^2}$  – дифузійний критерій Фур'є;  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії;  $\tau$  – тривалість екстрагування;  $R$  – радіус кулястої частинки екстракційного матеріалу.

## **2.9. Обґрунтування методу екстрагування, опис дослідної установки та методики для дослідження екстрактивних властивостей сировини**

Режим віброперемішувального пристрою мав незмінну частоту коливань 3 Гц та амплітуду 20 мм. В умовах екстрагування змінювалася тривалість процесу (20, 160, 300 хв), співвідношення рідина – тверда фаза (гідромодуль) з 4:1 до 10:1 та 16:1, температура процесу (24, 48, 72 °С). Також для дослідів було відібрано три геометричні фракції бурштину (0,5, 3, 5,5 мм), отримані шляхом просіювання бурштинової маси крізь сита з отворами діаметром 1, 2,5, 3,5, 4, 6 мм відповідно.

## 2.10. Методика визначення коефіцієнта масообміну

Дослідження проводились на лабораторному вібраційному екстракторі безперервної дії діаметром 90 мм з жорстким контейнером (рис. 2.5). У випадку визначення коефіцієнту зовнішнього масообміну, бокова сітка контейнера знімалася для можливості встановлення в міждисковий простір за допомогою спеціального тримача підготовленого зразку кристалогідрату сірчаноокислого алюмінію  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  правильної циліндричної форми діаметром 10 мм, висотою 20 мм із вкритими водонепроникним лаком торцями. Робочий об'єм був заповнений водою температурою 24 °С. Змінним фактором, що впливав на гідродинамічні характеристики середовища була частота коливання 2 – 12 Гц, при цьому амплітуда коливань була стала 12 мм. Попередньо зважений зразок розміщали на усередненій відстані  $L$  25 мм від двох дисків та витримували при роботі віброекстрактора 50 секунд, після чого негайно занурювали в етанол для припинення розчинення та висушували в сушильній шафі 5 хв за температури 70 °С для видалення залишків етанолу, охолоджували при кімнатній температурі та через 20 хв зважували.



Диски експериментальної установки змінювали для дослідження впливу конфігурації отворів дисків на зміну коефіцієнта зовнішнього масообміну. Було виготовлено три типи дисків діаметром 60 мм з круглими отворами 2, 3.5, 5 мм, що мали відповідно 29, 31, 44 % живого перерізу. Та два типи дисків діаметром 60 мм з прямокутними отворами з шириною 2 та 5 мм та 31, 44 % живого перерізу відповідно.

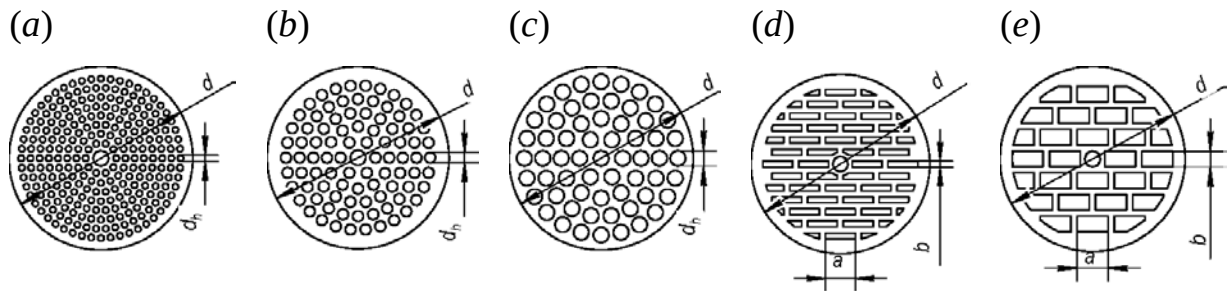


Рис. 2.6. Схема дисків екстрактора:  $a - d_h = 2$  мм;  $b - d_h = 3.5$  мм;  $c - d_h = 5$  мм;  $d - a = 10$  мм,  $b = 2$  мм;  $e - a = 10$  мм,  $b = 5$  мм.

У вивченні масообмінних процесів у пристроях з вібраційними пристроями ми використовуємо модель дифузійного розчинення. Ця модель є досить точним відображенням процесу масовіддачі у системі "тверде тіло – рідина". При дифузійному розчиненні швидкість міжфазової взаємодії настільки велика, що весь опір масопередачі сконцентрований в області перенесення маси від поверхні розчинюваного тіла до рідини. З цієї причини коефіцієнт масовіддачі практично еквівалентний коефіцієнту швидкості розчинення  $K_m$ , м/с, і може бути розрахований за відповідною формулою:

$$K_m = \frac{2\sqrt{G_0}(\sqrt{G_0 - \theta/2} - \sqrt{G_1 + \theta/2})}{F_0(C_s - C)\tau} \quad (2.3)$$

де  $G_0$  — початкова маса зразка до розчинення, кг;  $\theta$  — зміна маси зразка за час введення його в апарат і виведення з нього, кг;  $G_1 = G_0 - \theta - m$  — маса зразка після його виведення з апарата, кг;  $m$  — маса речовини зразка, яка перейшла в розчин за час перебування в точці розміщення;  $F_0$  — еквівалентна площа поверхні розчинення зразка, м<sup>2</sup>;  $C_s$  і  $C$  — відповідно, концентрація насичення на поверхні зразка і концентрація речовини в основній масі розчинника, кг/м<sup>3</sup>. При розчиненні поодиноких невеликих за розміром зразків

речовин, що добре розчиняються у порівняно великому об'ємі води, величиною  $C$  можна знехтувати, оскільки вона є незначною.

Процес масовіддачі в апараті з вібраційним пристроєм можна описати за допомогою критеріального рівняння масовіддачі:

$$\text{Nu}_d = \text{tg} \alpha \text{Re}_v^{1.0} \text{Pr}_d^{0.5}, \quad (2.4)$$

де  $\text{Nu}_d$  — дифузійний критерій Нуссельта, що характеризує вплив коливань на швидкість масовіддачі,  $\text{Nu}_d = (K_m - K_0)d_s/D$ ;  $\alpha$  — кут нахилу графіка функції  $\text{Nu}_d/\text{Pr}_d^{0.5} = f(\text{Re}_v)$  відносно вісі абсцис;  $\text{Pr}_d$  — дифузійний критерій Прандтля,  $\text{Pr}_d = \nu/D_d$ ;  $D_d$  and  $\nu$  — коефіцієнт відповідно дифузії і кінематичної в'язкості насиченого розчину розчинюваної речовини,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $K_0$  — коефіцієнт масовіддачі (складова загального коефіцієнта масовіддачі  $K_m$ ), який характеризує дію вільної конвекції і молекулярної дифузії в умовах низькочастотних коливань,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\text{Re}_v$  — критерій Рейнольдса, вказує на гідродинамічні умови в апараті з вібраційним пристроєм:

$$\text{Re}_v = \frac{w_0 d_s}{\nu (1 + L/D)^{2+0.5 \cdot 10^6 \cdot \mu^2}}, \quad (2.5)$$

$\mu$  — коефіцієнт динамічної в'язкості середовища,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $d_s$  — діаметр розчинюваного зразка,  $\text{м}$ ;  $D$  і  $L$  — відповідно діаметр апарата та дистанція зразка від вібрувального диску,  $\text{м}$ ;  $w_0$  — швидкість пульсуючих струменів в площині отвору транспортувального елементу тарілки:

$$w_0 = \frac{2AnP}{100 - P}, \quad (2.6)$$

де  $A$  — амплітуда коливань вібруючого пристрою,  $\text{м}$ ;  $n$  — частота коливань,  $\text{Гц}$ ;  $P$  — відношення площі робочої пластини (без площі перфорацій, якщо такі є) до площі поперечного перерізу апарата в місці її встановлення, %.

## 2.11. Методика проведення досліджень впливу плавлення на екстракційні показники бурштину

Для експерименту брався подрібнений бурштин отриманий проходом крізь сито з отворами діаметром 4 мм. Наважка (5 г) поміщалась у

високотемпературний фарфоровий тигель, який поміщався на електронагрівну плитку, де відбувалося підведення тепла високої температури до матеріалу за рахунок чого він плавився досягнувши своєї точки фазового перетворення ( $120 \pm 5$  °C). Плавлення бурштину супроводжується виділенням газу бурштинової кислоти та етерної олії. Тому для обмеження його розповсюдженню, тигель щільно закривався гумовою пробкою з під'єднаним зворотнім холодильником для конденсації цих газів.

Для проведення досліджень впливу високотемпературної обробки сировини змінювали тривалість плавлення, яку розділили на три рівні значень для можливості подальшої статистичної обробки результатів. Мінімальна тривалість плавлення визначилась як час, за який весь об'єм досліджуваного матеріалу здійснив фазове перетворення в рідкий стан та склав 12 хв. Максимальний час плавлення обмежується 18 хв, оскільки подальше нагрівання бурштину викликає інтенсивне газоутворення та процес переходить в піроліз, який небажаний з огляду на значну втрату маси разом з цільовими компонентами бурштину.

По закінченню обробки тигель охолоджувався за різних умов, що дозволило врахувати фактор градієнту температури охолодження, який також мав три рівні варіювання (66, 96, 126 °C). Охолодження проводилось у повітрі за температур середовища -6, 24, 54 °C.

Охолоджений матеріал зважувався для фіксування масових втрат в процесі плавлення, подрібнювався для визначення зміни густини. Потім зразки підлягали екстрагуванню етанолом для встановлення впливу проведення попереднього плавлення бурштину перед його екстракційною переробкою.

Мікроскопічний аналіз зміни структури бурштину в результаті плавлення досліджували за допомогою тринокулярного мікроскопа XY-B2 (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, China) обладнаного камерою Canon PowerShot G6.

## 2.12. Методика дослідження фільтрування солюбілізованого екстракту

### *Підготовка зразків*

Екстракт був отриманий методом динамічної мацерації за температурою 72 °С етанолу протягом 5 годин безперервного екстрагування з постійним співвідношенням рідкої та твердої фаз 10 : 1. Отриманий спиртовий екстракт мав концентрацію сухих речовин 1,9 %. Для досліджень використовувався попередньо підготовлений розчин, що являв собою розведений водою спиртовий екстракт бурштину у співвідношенні води та екстракту 20 : 1. У випадку додавання води до спиртового екстракту бурштину відбувався процес солюбілізації — утворення міцел з органічних компонентів бурштину, через що розчин ставав колоїдною суспензією.

### *Проведення фільтрування*

Для фільтрування солюбілізованого екстракту користувалися баромембранною установкою Рис. 2.7.

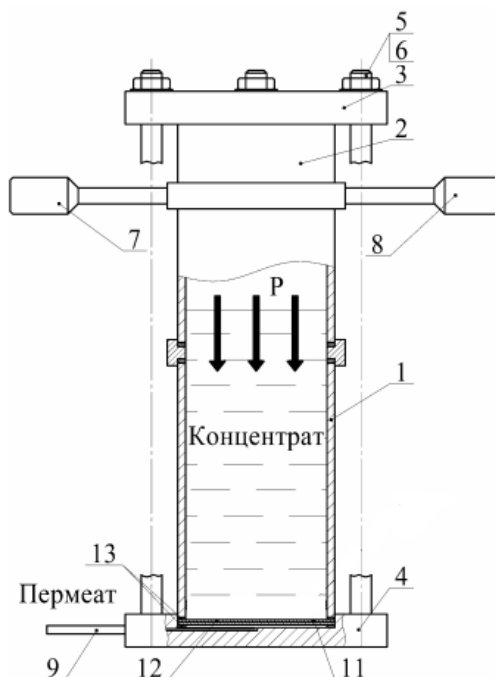


Рис. 2.7. Баромембранна установка для розділення розчинів:

1 — циліндричний корпус; 2 — полімерна прокладка; 3, 4 — верхня і нижня



кришка; 5, 6 — елементи кріплення; 7 — штуцер для подачі стисненого повітря; 8 — штуцер для манометра; 9 — патрубок для відбору проб; 10 — магнітна мішалка; 11 — мембрана; 12 — підкладка для мембрани з порошкового сплаву металів; 13 — гумові прокладки; Р — надлишковий тиск

Принцип роботи на цій установці наступний. При відкритому штуцері 7, через штуцер 8 заливався досліджуваний розчин. Штуцер 8 закривався манометром, а до штуцеру 7 приєднувався компресор для створення надлишкового тиску. Відкриваючи систему редуктора на ресивері компресора, подавалося повітря і відбувалося фільтрування крізь мембрану 11 за рахунок різниці тисків з обох боків мембрани. Очищений екстракт відбирався через патрубок 9. Після закінчення досліду, перекривався редуктор на ресивері компресора та поступово відкручувалась гайка на штуцері 7 для зменшення тиску в установці. Лише після повного скиду тиску в установці скручувалась гайка штуцера 8. Концентрат зливався та, за необхідності, досліджувався. У разі повторення досліду до установки заливався новий розчин, попередньо промивши її [121].

В дослідах використовувались ультрафільтраційні мембрани УПМ–10 (10 КДальтон), УПМ–50 (50 КДальтон) фірми Владіпор, які являють собою пористі полімерні плівки на основі ароматичного полісульфонаміда «Сульфон – 4Т» на підкладках: нетканий лавсан і поліпропілен. Мікрофільтраційна мембрана МФАС–ОС–1 фірми Владіпор, що є мікропористим плівковим матеріалом, виготовленим на основі суміші ацетатів целюлози з розміром пор 0,22 мкм і загальної пористістю 80 – 85 %. А також перед аналізом летких компонентів та антиоксидантної активності використовували мікрофільтраційну мембрану ТМ10 фірми Microdyn (Wiesbaden, Germany) з полівініліденфториду з розміром пор 0,22 мкм.

Корисна площа фільтрувальних мембран в усіх дослідженнях складала 0,002827 м<sup>2</sup>, тиск в системі підтримувався в межах 1 МПа, температура досліджуваного розчину становила 24 ± 3 °С.

Фільтрування закінчували, коли отримували  $100 \pm 10$  г очищеного екстракту з 200 г вихідного розчину. Для встановлення ефективності та характеристики фільтрування розчинів за допомогою баромембранної установки визначалась питома продуктивність ( $C$ , кг / (м<sup>2</sup> · год)) мембран через відношення кількості отриманого очищеного екстракту за одиницю часу з одиниці площі мембрани [122]:

$$C = \frac{3600 \cdot M}{S \cdot \tau} \quad (2.7)$$

де  $M$  — маса одержаного очищеного екстракту, кг;  $S$  — корисна площа робочої поверхні мембрани, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — час фільтрування, с; 3600 — коефіцієнт переведення секунд в години.

### **2.13. Експериментальна установка та методика проведення досліджень впливу електроіскрової обробки бурштину**

Для досліджень обрано некондиційні камені бурштину видобуті у Волинській області, Україна. Бурштин, який піддавався подрібненню відібраний сходом решітного полотна з отворами діаметром 6 мм та проходом решітного полотна з отворами 12 мм, таким чином середній розмір частинок сирцю бурштину склав 8,2 мм.

Для електроіскрової обробки використовували комплект електрообладнання, що складався з універсального джерела живлення з стабілізованою напругою постійного струму, високоомного зарядного опору на основі резисторів, тиристора та конденсаторів номіналом 0,25 і 1,0 мкФ. У всіх експериментах топологія сполучних проводів не змінювалася. Управління тиристором здійснювалося за допомогою генератора прямокутних (зрушених) розрядів в режимі ручного запуску (за винятком процедури обробки).

Експерименти проводили в різних камерах (Рис. 2.8) ГІС періодичної дії з вихідною напругою на електродах 50 кВ. Різний номінал конденсатора був приєднаний до різної конструкції камери з огляду на оптимальні гідроімпульсні характеристики, що відбувалися при розрядах. Сталева камера

(Рис. 2.8а) має циліндричну форму з внутрішнім діаметром 250 мм та об'ємом камери 1,3 дм<sup>3</sup>, до неї приєднано конденсатор з ємністю 1,0 мкФ. Скруглення електрода 3-5 мм, а межелектродна відстань становила 45 мм. У цій камері сировина оброблялася 190 розрядами енергією по 1250 Дж кожен з частотою 1,2-1,4 Гц. Установка (Рис. 2.8б) являє собою горизонтальну напівциліндричну камеру з нержавіючої сталі з радіусом 80 мм та об'ємом камери 1,0 дм<sup>3</sup>, обладнану накопичувачем місткістю 0,25 мкФ, в якій було здійснено 400 розрядів енергією по 312,5 Дж кожен з частотою 6 Гц.

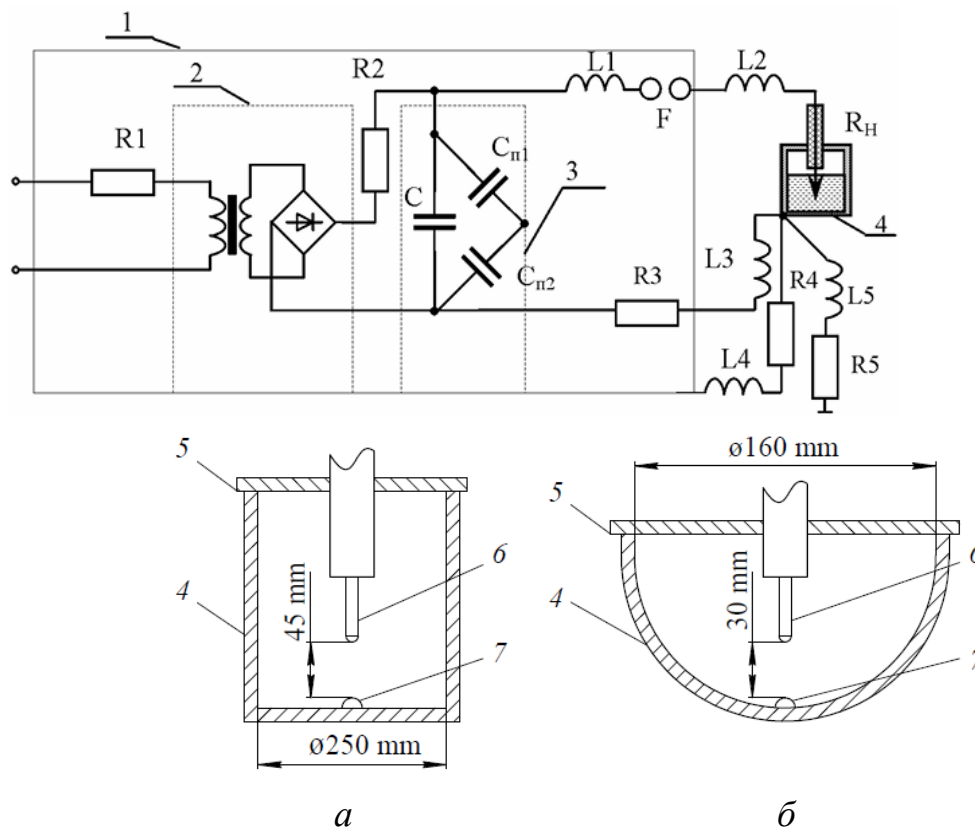


Рис. 2.8. Схеми електророзрядних камер з комплектом електрообладнання: а – циліндрична камера з під'єднаним конденсатором ємністю 1,0 мкФ; б – напівциліндрична горизонтальна камера з під'єднаним конденсатором ємністю 0,25 мкФ;

1 – ГІС; 2 – корпус високовольтного трансформатора-випрямляча (ВТВ); 3 – корпус високовольтного імпульсного конденсатора

(конденсаторної батареї); 4 – розрядна камера; 5 – кришка; 6 – високовольтний електрод; 7 – заземлений електрод; R1 - струмообмеження на вході ВТВ; R2 – зарядний резистор; С – робоча ємність конденсаторної батареї;  $C_{П1}$  та  $C_{П2}$  – паразитні ємності виводів конденсаторної батареї відносно корпусу; F – високовольтний комутатор;  $R_H$  – опір рідинного проміжку; L1, L2, L3, L4 – індуктивності дротів; R3, R4, R5 – активні опори дротів

Застосування камер різної форми обумовлене гідродинамічними та технологічними особливостями, що надають переваги проведення електроімпульсних розрядів відповідної різної енергії.

Обробку проводили у водному та спиртовому середовищі з концентрацією етанолу 96 % при масовому співвідношенні рідкої та твердої фази 15:1 відповідно.

Наважка бурштину 51 г, завантажувалася в об'єм корпусу камери 4, заливалася 760 г рідини та закривалася кришкою 5. Енергія, яка накопичилася в конденсаторній батареї, перетворюється в енергію плазми розрядного каналу, який формується між двома електродами 6 і 7. Потім енергія плазми передається рідині, яка її оточує, після чого частина енергії рідини витрачається на виконання роботи деформації матеріалу.

Через кожні 50 розрядів відбиралася частина екстракту для визначення показників. У випадку обробки 190 розрядами, після 150 розрядів було проведено ще 40 після чого процес закінчився. Після електророзрядної обробки бурштину, камера розвантажувалася, отримана суспензія фільтрувалася, в отриманому екстракті досліджувалися показники, а тверда фаза висушувалася до рівноважної вологості. Висушені зразки бурштину піддавалися ситовому аналізу з метою визначення гранулометричного складу суміші [123].

Електрична схема експериментальної установки та додаткова інформація, що стосується питань безпеки та ресурсу експлуатації представленого обладнання наводиться в Додатку Б.

## 2.14. Методика оцінювання дисперсного складу бурштину

Охарактеризувати ефективність процесу подрібнення можливо здійснивши гранулометричний аналіз отриманої полідисперсної системи [124–127]. Тому гранулометрія подрібненого бурштину проводилася на наборі сит за схемою наведеною на Рис. 2.9 з чіткою кратністю сит, після чого кожний продукт зважувався, перераховувався у відсотки до маси відібраного зразка і на основі цих даних будувалися гранулометричні характеристики подрібнення. Розмір отворів сит підбирався таким, щоб модуль набору сит був рівним  $\Delta \approx 1,21$ . В результаті просіювання отримували вихід кожної фракції, який сумували і отримували інтегральні криві подрібнення.

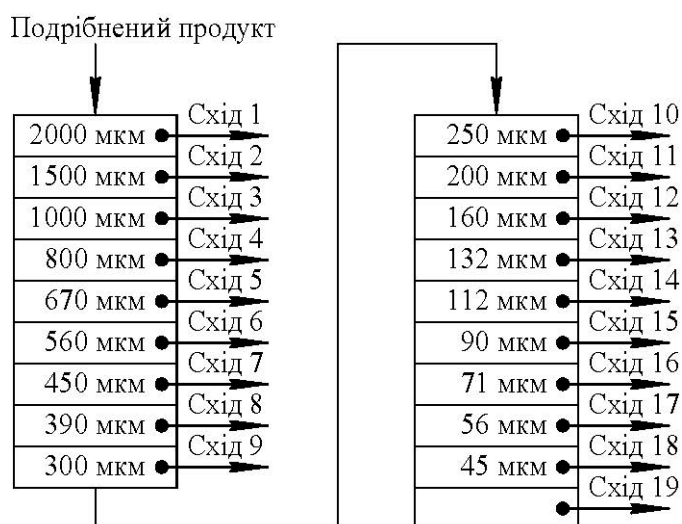


Рис. 2.9. Схема просіювання зразків подрібнення при дослідженні гранулометричних характеристик

Розмір частинок визначали як середнє арифметичне двох сит, проходом і сходом яких отримано фракцію продукту.

Для математичного опису гранулометричної характеристики подрібнення бурштину застосовували програмне забезпечення Origin Pro 8.4.

Ефективність подрібнення визначали за наступними показниками: ступенем подрібнення  $i$ , середньозваженим розміром частинок подрібненого бурштину  $d_k$ , загальним коефіцієнтом тонкості подрібнення  $k_1$ , коефіцієнтом тонкості подрібнення дрібної фракції  $k_2$ , коефіцієнтом тонкості подрібнення

крупної фракції  $k_3$ , коефіцієнтом вирівняності частинок бурштину за крупністю  $\beta$ .

Методика розрахунку показників наводиться в Додатку В.

## **РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІБРАЦІЙНОГО ЕКСТРАГУВАННЯ БУРШТИНУ**

### **3.1. Встановлення раціонального розчинника бурштину**

Для забезпечення ефективного вилучення цільових компонентів та максимальної швидкості екстрагування скам'янілої смоли проводився підбір екстрагента, враховуючи його розчинні властивості. Враховуючи властивості речовин, що розчиняються в розчинниках різної полярності, і зважаючи на попередньо відомий склад твердої фази [112], було обрано екстрагент, який дозволяє розчиняти одночасно гідрофільні та гідрофобні компоненти. Бурштинова кислота розчиняється у воді та спирті, а гідрофобні речовини, такі як олія та смоли, добре розчинні в неполярних розчинниках. З урахуванням цієї інформації, були досліджені розчинники, які можна класифікувати за своєю полярністю: полярні – вода, гліцерин; малополярні – етанол, ацетон; неполярні – гексан, гас, уайт спірит, петролейний етер.

Ефективність екстрагування оцінювалась за допомогою таких показників, як вміст сухих речовин, окисно-відновний потенціал і оптична густина екстракту. Вміст сухих речовин дозволяє кількісно оцінити процес [128, 129], а саме визначити, скільки оптично-видимих сухих компонентів сировини може бути розчинено в середовищі. Окисно-відновний потенціал є показником активності електронів у реакціях окиснення та відновлення, що пов'язані з передачею електронів. Цей показник вказує на біологічну активність та антиоксидантні властивості розчину [130]. Цей показник визначався портативним ОВП-метром ORP-169E. Оптична густина екстракту вказує на інтенсивність його кольору, яке зумовлене кількістю розчинених смол бурштину, надаючи йому характерний бурштиний відтінок.

У даному дослідженні використовувалася скам'яніла смола хвойних дерев (сукцинїт) Волинського родовища як сировина. Камені бурштину були розділені на фракції залежно від їх геометричних розмірів за допомогою сит. Для подальших досліджень була взята фракція з розміром 2,5 мм, яка була

отримана в результаті проходження каменів через сито з отворами діаметром 3 мм та сходу сита 2 мм.

У всіх випадках екстрагування були однакові умови. Процес тривав 1 годину, при гідромодульному відношенні – 10. Екстрагування відбувалось при температурі кипіння розчинника: для води - 89 °С, етанолу - 72 °С, гліцерину - 270 °С, гексану - 62 °С, петролейного етеру - 45 °С, ацетону - 52 °С, гасу - 135 °С, уайт-спіриту - 66 °С. Оскільки процес відбувався у скляній колбі з зворотнім холодильником для конденсації парів розчинника та їх повернення в загальний реакційний об'єм (див. Рис. 2.1), це створювало умови для зниження температури кипіння розчинників.

При використанні гасу для екстрагування, його температура була трохи вищою за температуру плавлення бурштину, що призвело до розплавлення та надання пластичності частинкам подрібненого бурштину. Рефрактометричний метод визначення дозволив отримати значення вмісту сухих речовин, що представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 — Вміст сухих речовин в екстрактах, %, ( $p < 0,05$ ,  $n = 3$ )

| Уайт<br>спірит | Етанол | Ацетон | Петролейний<br>етер | Гас | Гліцерин | Вода | Гексан |
|----------------|--------|--------|---------------------|-----|----------|------|--------|
| 3              | 2,1    | 2      | 2                   | 1   | 1        | 0.1  | 0.1    |

Уайт-спірит, який є сумішшю вуглеводнів, проявив високу ефективність за кількісним параметром - вмістом сухих речовин. Наступними зразками, що мають достатнє значення вмісту сухих речовин є етанол, ацетон, петролейний етер.

Значення окисно-відновного потенціалу (ОВП) вимірювалися як у чистому екстрагенті, так і в готовому екстракті. Результати визначення редокс-потенціалу та зміни цього показника до та після екстрагування наведені на Рисунку 3.1.



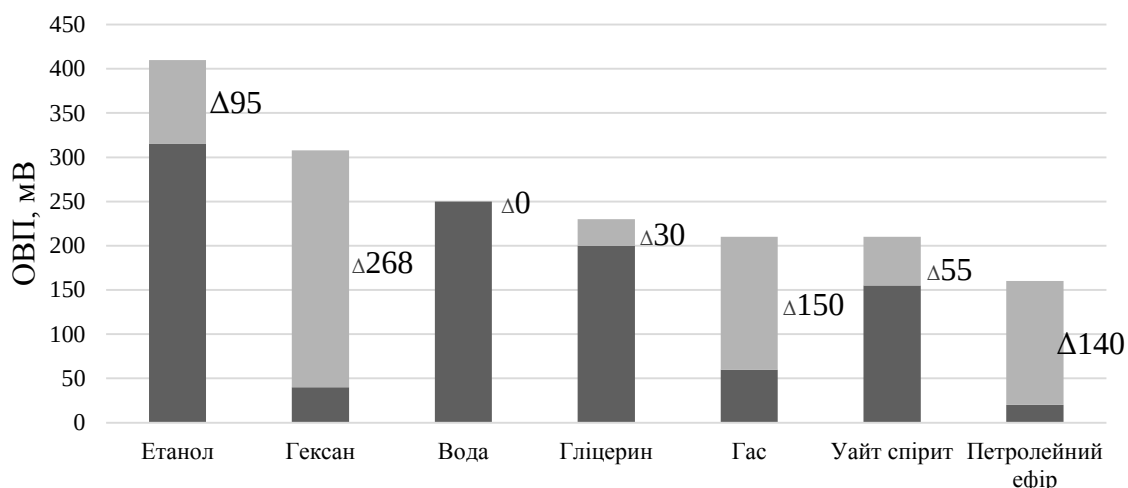


Рис. 3.1. Редокс-потенціал екстрагенту та екстракту

Показник ОВП екстракту у всіх дослідях змінювався в бік його зростання, що пояснюється насиченням розчину бурштиновою кислотою. Визначення цього показника для ацетону ускладнено через агресивний характер розчинника до пластмас, з якого виготовлений пристрій для вимірювання. Тому значення окисно-відновного потенціалу для цього розчинника не було визначено.

Вимірювали оптичну густину за допомогою приладу КФК-3, використовуючи пластикові кювети товщиною 5 мм. Дослідження проводилося в спектральному діапазоні від 310 до 750 нм, що представлені на Рис. 3.2.

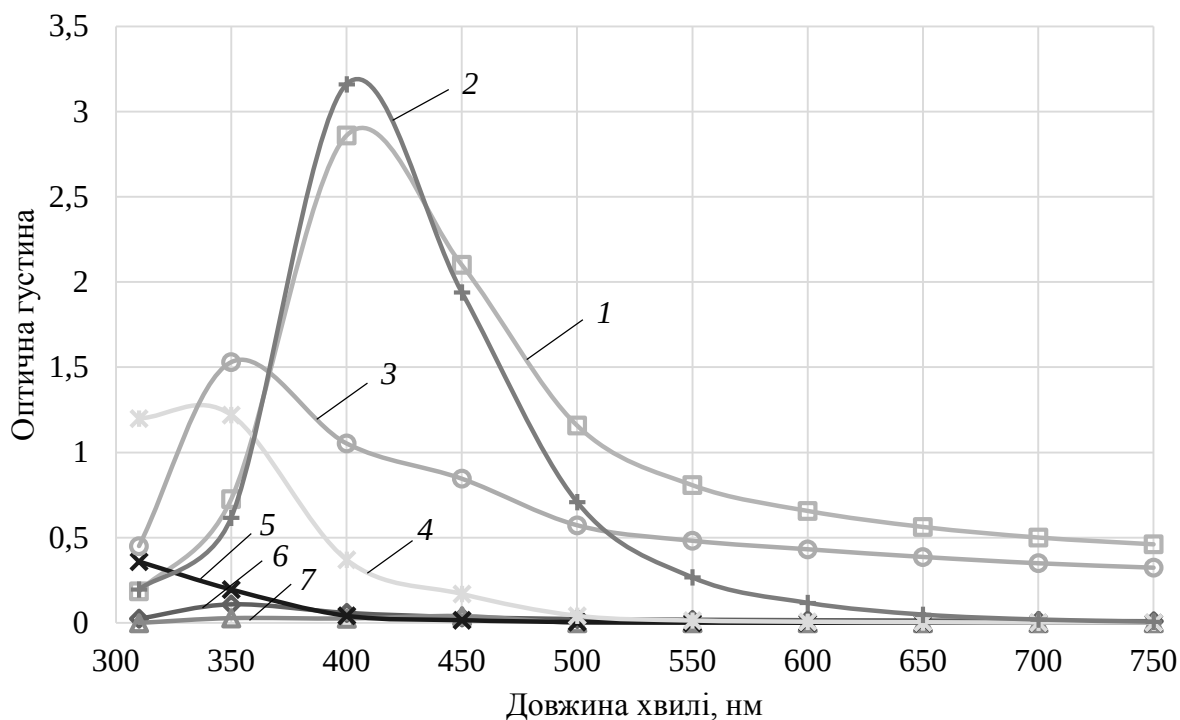


Рис. 3.2. Спектральна ділянка екстракту бурштину з різними розчинниками: 1 – ацетон (1); 2 – етанол; 3 – газ; 4 – уайт спірит; 5 – петролейний етер; 6 – вода; 7 – гексан

З даних, наведених на Рис. 3.2, можна чітко визначити, що найвищі значення оптичної густини демонструють ацетон та етанол при використанні світлофільтра з довжиною хвилі 400 нм. Інші розчинники мають свої пікові значення при використанні світлофільтра з довжиною хвилі 350 нм. Вимірювання цього показника для екстрактів з гліцерином унеможлиблюється оптичними властивостями розчинника. Отримані дані можна використовувати для подальшого визначення концентрації сухих речовин в екстракті, оскільки ці показники взаємно корелюють [131, 132].

Після екстрагування сировина змінювала свій вигляд, який можна спостерігати на Рис.3.3. Важливо враховувати цю зміну в шроті при подальшій обробці в ювелірній галузі за допомогою високотемпературного пресування.



Рис. 3.3. Шрот після екстрагування з: 1 – водою; 2 – етанолом; 3 – гексаном; 4 – ацетоном; 5 – петролейним етером; 6 – уайт спіритом; 7 – гліцерином; 8 – гасом

З Рис. 3.3 видно, що найбільше змін в кольорі спостерігається у шроту, отриманому після екстрагування водою, і менше - після екстрагування спиртом. У випадку екстрагування гасом, деякі частинки бурштину злипнуті між собою, утворивши пінисту структуру, та весь шрот став помітно темнішим, ніж вихідний бурштин. У всіх інших випадках обробки розчинниками вигляд зразків не зазнав помітних змін.

### 3.2. Дослідження поглинальної здатності сировини

Експерименти із зволоження бурштину водою не дозволили отримати чітких кінетичних результатів з поглинання рідини твердим тілом. Це дозволяє схилитися до висновку, що вода не призводить до набухання сировини. Зміна маси бурштину при зволоженні водою пояснюється утворенням рідинної плівки на поверхні тіла за допомогою поверхневого натягу води, яка додає своєї маси.

При просочуванні сировини без витримки в рідині, вона набирає на свою поверхню певну масу рідини, що залежить від загальної площі поверхні тіла. Для фракції бурштину 4,5 мм, яка була взята для досліджень, така маса

адсорбованого етанолу складає близько  $5,8 \pm 0,2$  %, а води  $11,3 \pm 0,2$  %. Така різниця значень характеризується відповідними величинами поверхневого натягу досліджуваних рідин.

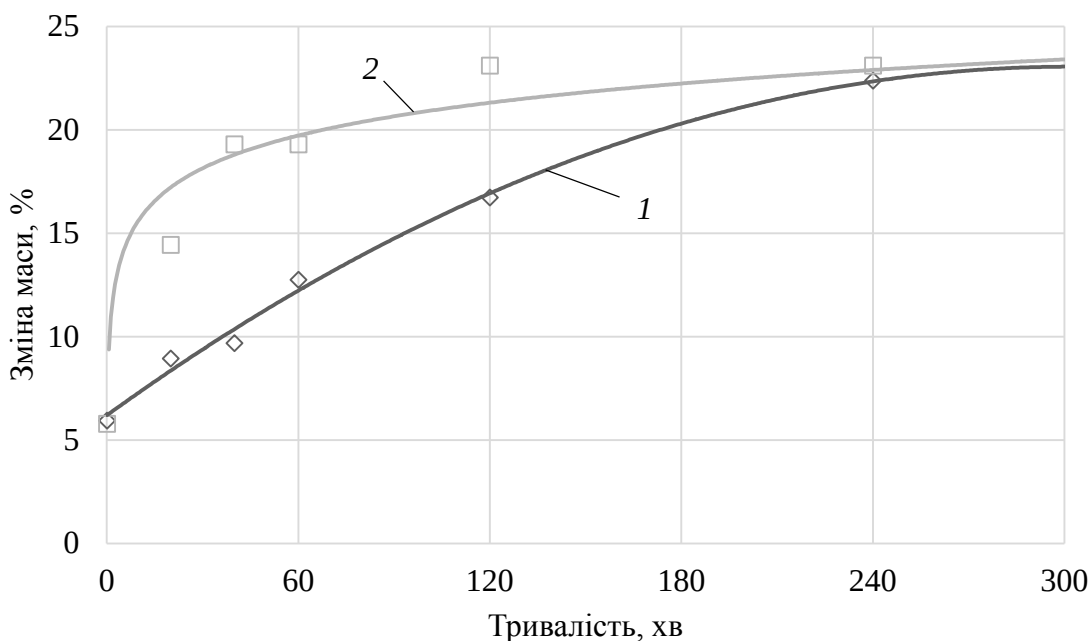


Рис. 3.4. Кінетика набухання бурштину в етанолі за: 1 – температури 25 °C; 2 – температури 60 °C

Вища температура пришвидшує проходження процесу набухання бурштину. За температури 60 °C, набухання досягає свого сталого значення вже на 120 хвилині, на відміну від температури 25 °C, за якою набухання зупиняється лише на 300 хвилині. В кінцевому результаті, після 300 хв просочування бурштину етанолом, не залежно від температури процесу, зміна маси зупиняється на позначці в  $23 \pm 0,5$  %.

Разом з ваговим набуханням бурштину, спостерігалась його об'ємна зміна. Після 300 хв просочування спиртом зразки збільшили свій об'єм на 4,2 %, який вимірювали пікнометричним методом, у випадку просочуванні за температури 25 °C та на 9,7 % при просочуванні за температури 60 °C. Після висушування цих зразків, їх об'єм зріс до 13,5 та 28,2 % відповідно.

В додаток до набухання матеріалу, в результаті дії етанолу на структуру руйнуються полімерні ланцюги, що призводить до набуття матеріалом

еластичних властивостей як у випадку за кімнатної температури та ще більше за вищою температурою.

### **3.3. Встановлення дифузійної здатності дослідної сировини**

Коефіцієнт молекулярної дифузії, що кількісно характеризує дифузійні властивості сировини, є основним показником, за яким здійснюється розрахунок процесу екстрагування та в свою чергу розробка апаратури. При цьому коефіцієнт молекулярної дифузії змінний в часі процесу, на що значною мірою впливають як режимні параметри процесу так і методи його проведення. Тому варто встановити залежність коефіцієнту дифузії від способів екстрагування бурштину, тобто від таких загальноприйнятих як динамічна мацерація, перколяція та способу, що є об'єктом дослідження – вібраційного, як в об'ємі лабораторної установки так і апарату. В ході вилучення компонентів із матеріалу, в ньому знижується їх вміст, відбуваються фізико-хімічні та структурно-механічні зміни, які в свою чергу впливають на значення коефіцієнта молекулярної дифузії. З огляду на це, процес екстрагування мусить здійснюватися враховуючи такі зміни. У зв'язку із відсутністю інформації щодо коефіцієнту молекулярної дифузії бурштину, його визначення проводилося нами.

Грунтуючись на аналізі кінетики виходу сухих речовин з сировини, розрахунок значень коефіцієнту молекулярної дифузії можна визначити інтервально-ітераційним методом.

Згідно методики приведеній в підрозділі 2.8 визначався вміст екстрактивних сухих речовин в бурштині і в його екстракті задля побудови екстракційних кривих за температури 23 °С з відповідним зрідженням 0,1 атм. в реакційному об'ємі для забезпечення кипіння суміші та гідромодуля 16:1. Узагальнені результати представлено в Додатку Г.

Екстракційне виснаження сировини дозволило з'ясувати загальний вміст екстрактивних сухих речовин в бурштині необхідне для побудови екстракційних кривих. Екстрагування з фракції 1,5 мм бурштину проводилося етанолом за температурою 72 °С, що дорівнює температурі його кипіння.

Гідромодуль поступово зменшувався з огляду, щоб фіксувати значення вмісту сухих речовин екстракту рефрактометричним методом. В результаті досліджень з подальшим обрахунком отриманих даних, з'ясувалася загальна кількість екстрактивних сухих речовин, що містяться в бурштині і складає 51,2 %.

Під час екстрагування за температурою 23 °С трьох фракцій бурштину 1,5; 2,5; 4,5 мм загальна кількість екстрактивних речовин склала 33,8; 25,6; 20,9 % відповідно. Для отримання таких результатів сировину було проекстраговано 18 разів чистим екстрагентом до настання рівноважної концентрації системи кожного разу. Як видно з даних, значними факторами в процесі екстрагування бурштину є температура екстрагування та крупність частинок.

На Рис. 3.5 зображено екстракційні криві процесу екстрагування сухих речовин з бурштину за однакових технологічних параметрів але різних способів проведення процесу. На Рис. 3.6 представлено для порівняння екстракційні криві віброекстрагування в лабораторній установці (Рис. 2.3) та апараті (Рис. 2.4).

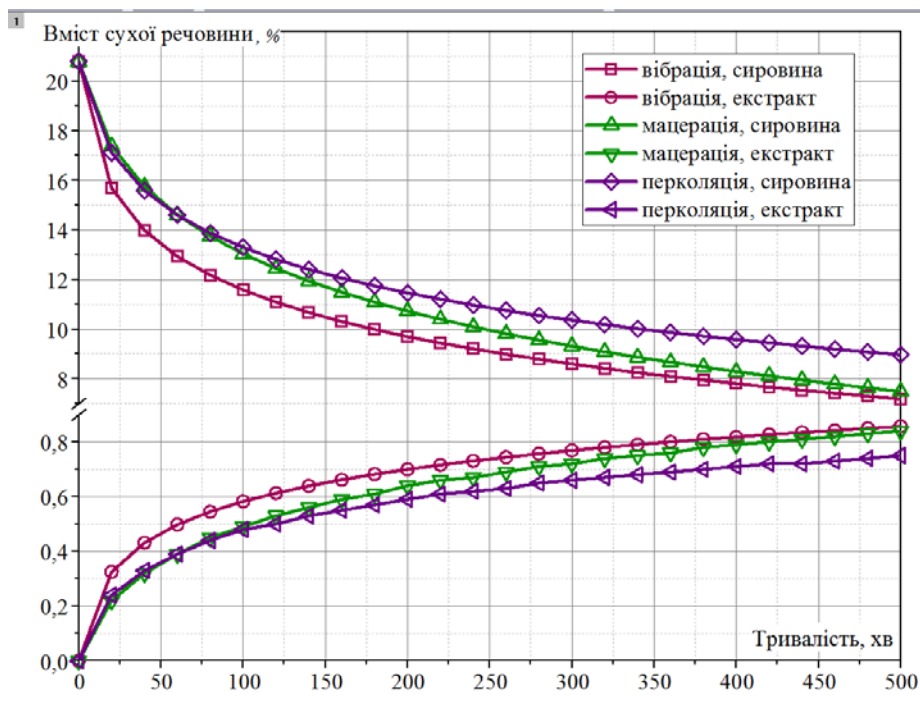


Рис. 3.5. Екстракційні криві процесу екстрагування з бурштину різними методами

Криві вилучення сухих речовин із бурштину мають досить класичний вигляд твердофазового екстрагування. Як відомо, на поверхні частинки знаходиться певна кількість екстрактивних речовин, які в перші хвилини процесу інтенсивно переходять в об'єм екстрагенту. В процесі екстрагування, швидкість міжфазового переходу сповільнюється в наслідок зменшення градієнта концентрацій компонентів в твердому тілі та рідині до поступового настання рівноважної концентрації після чого процес масообміну зупиняється.

Встановлено, вібраційне екстрагування забезпечує найбільш ефективне вилучення сухих речовин з сировини. Хоч кінцеве значення вмісту сухих речовин в екстракті при віброекстрагуванні та динамічній мацерації є однаковим – 0,8 %, на відміну від перколяції – 0,7 %.

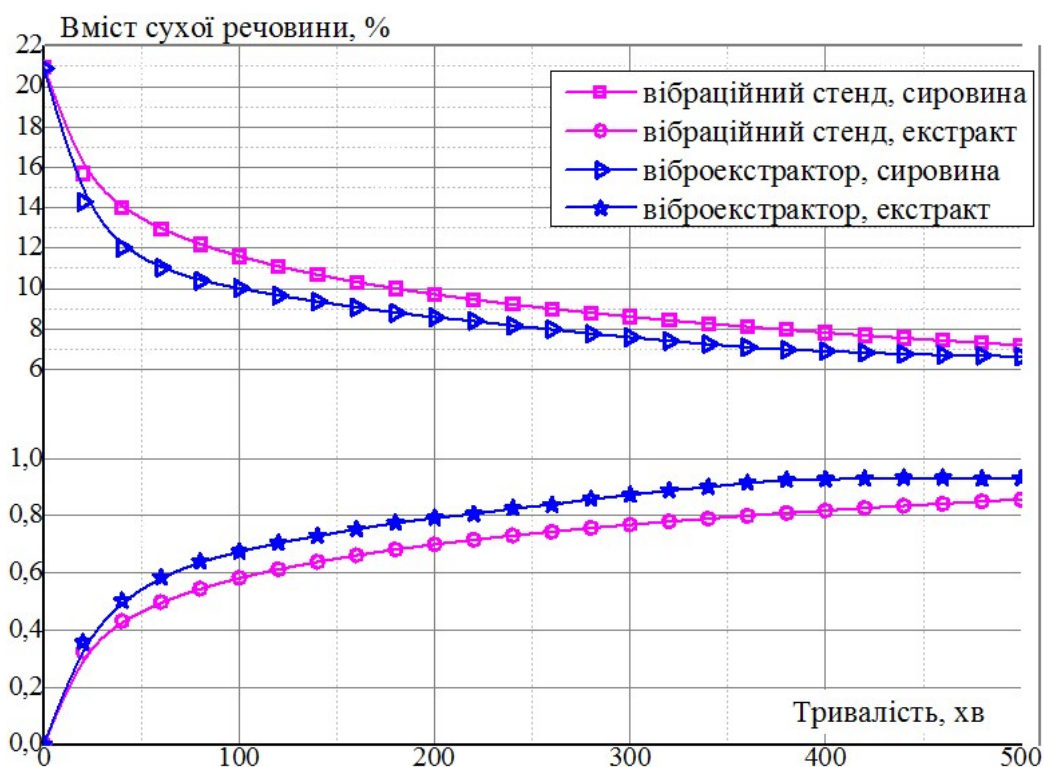


Рис. 3.6. Екстракційні криві процесу віброекстрагування з бурштину

В порівнянні з лабораторною установкою вібраційного екстрагування, напівпромисловий апарат показав кращі результати вилучення сухих речовин з бурштину. Екстрагування в апараті дозволило отримати екстракт з вмістом сухих речовин 0,9 %, цього значення вдалось досягнути вже на 300 хв, однак 0,8 % було отримано ще на 140 хв.

Так, для бурштину, як для сировини, що має наближену форму кулі діаметром 4,5 мм, за допомогою інтервально-ітераційного способу встановлена зміна коефіцієнта молекулярної дифузії в часі при екстрагуванні різними способами (рис. 3.7).

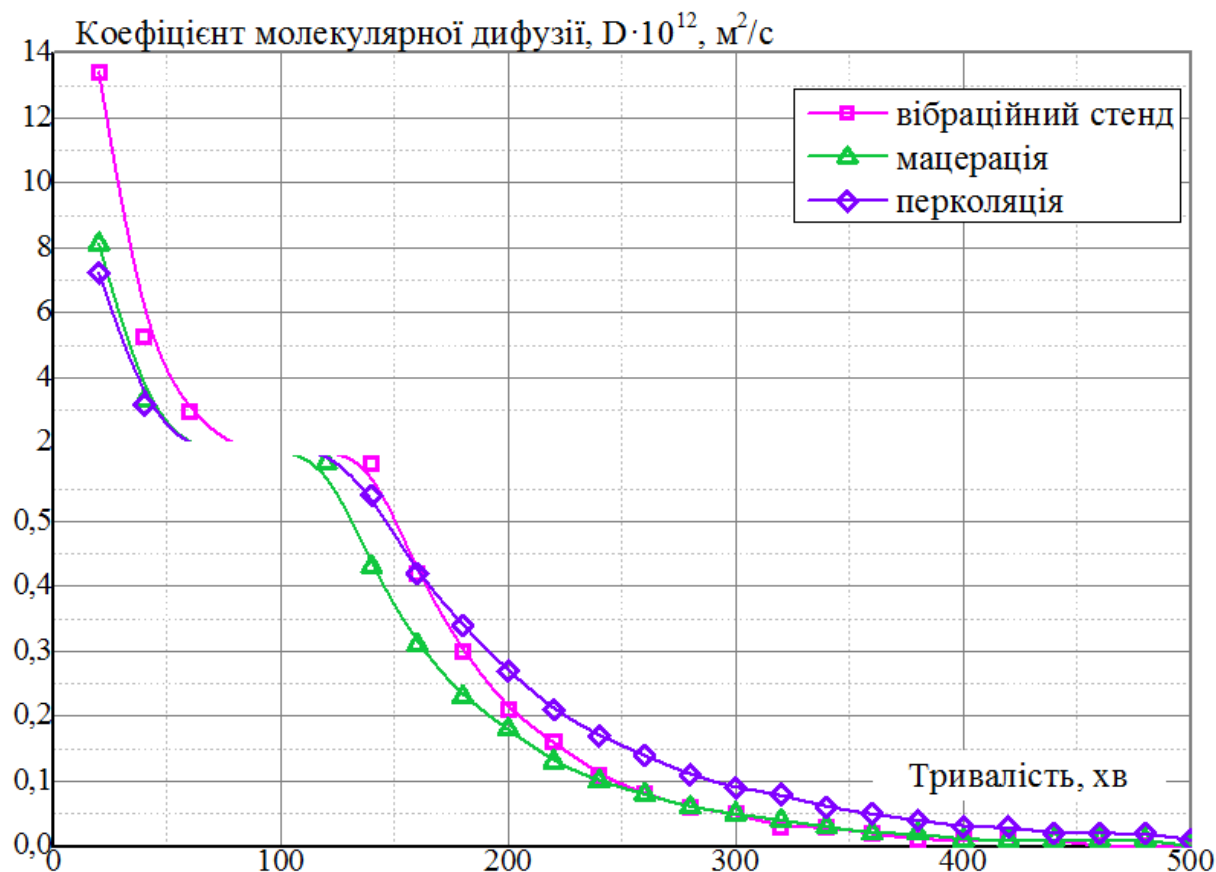


Рис. 3.7. Зміна коефіцієнта молекулярної дифузії сухих речовин в часі для бурштину різними методами екстрагування

Зменшення коефіцієнту молекулярної дифузії в часі можна пояснити проходженням набухання сировини, тобто проникненням рідини в глиб структури бурштину та переміщує з собою частину екстрактивних речовин у внутрішню зону, винесення яких на периферію частинки потребує рушійної сили у вигляді різниці концентрацій двох фаз. Результати показали, що коефіцієнт молекулярної дифузії при вібраційному екстрагуванні є вищим, ніж при динамічній мацерації та перколяції, що свідчить про його перевагу. Такі результати пояснюються особливістю вібраційного екстрагування, що дозволяє використовувати всю поверхню контакту фаз частинок за рахунок створення псевдозрідженого стану останніх в об'ємі рідини, а турбулізуюча



дія низько-частотних коливань забезпечує безперервне оновлення пограничного шару матеріалу, через що швидкість дифузії не лімітується зовнішнім масообміном.

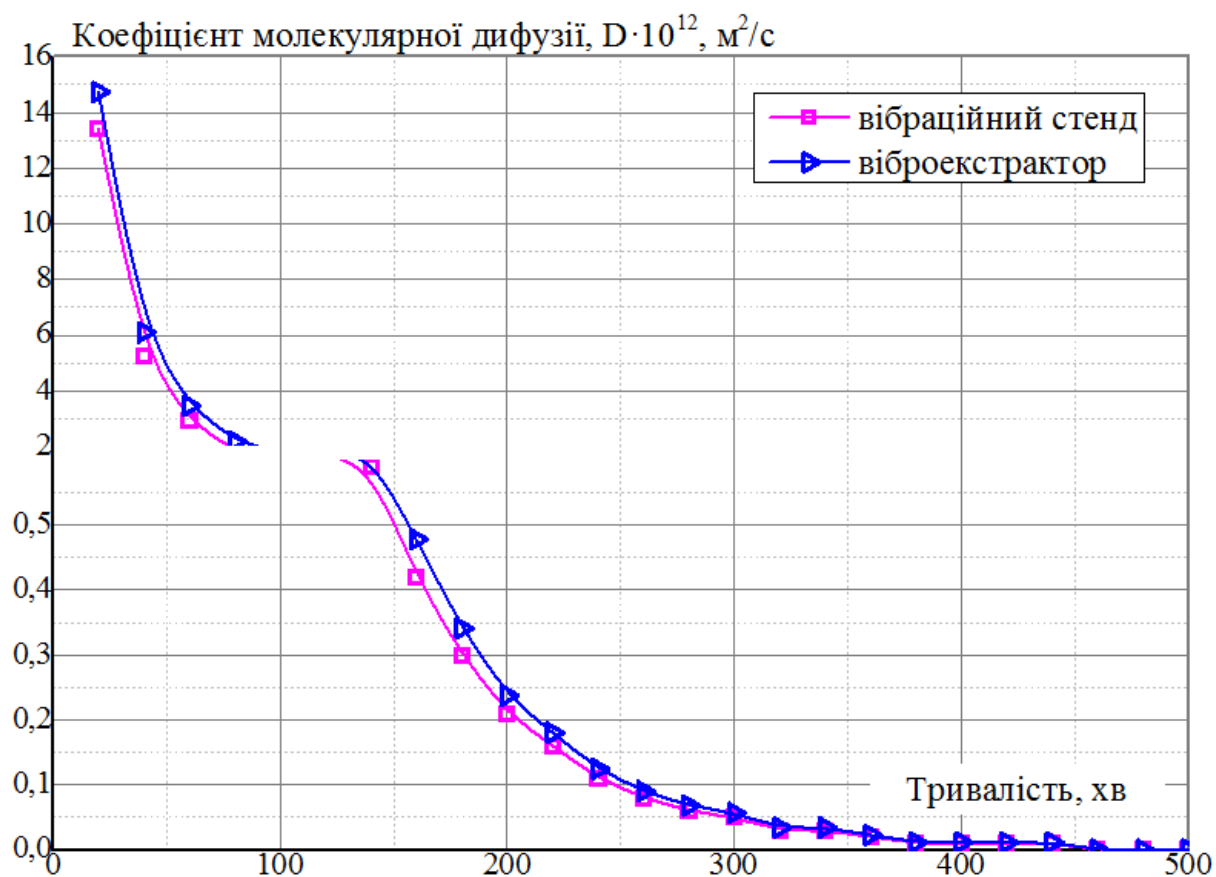


Рис. 3.8. Зміна коефіцієнта молекулярної дифузії сухих речовин в процесі віброекстрагування з бурштину

Результати експериментів щодо зміни коефіцієнта молекулярної дифузії проведених за однакових умов в лабораторній установці та апараті вказують на ефективність останнього. Завдяки розробленим змінам в конструкції робочого органу екстрактора нам вдалося отримати високі гідродинамічні показники та покращити перемішування матеріалу, що дозволяє ефективно переробляти бурштин та отримувати насичені екстракти з нього.

### 3.4. Дослідження та порівняльний аналіз способів екстрагування

Визначення та порівняння ефективності екстрагування сировини різними способами необхідне для промислової реалізації переробки сировини

та подальшого удосконалення раціонального способу екстрагування цільових компонентів із бурштину.

Проведено дослідження способів екстрагування з бурштину, серед яких застосовано традиційні способи перколяції, мацерації з безперервним перемішуванням та інноваційний спосіб віброекстрагування. Зведені результати вилучення сухих речовин представлені на Рис. 3.9.

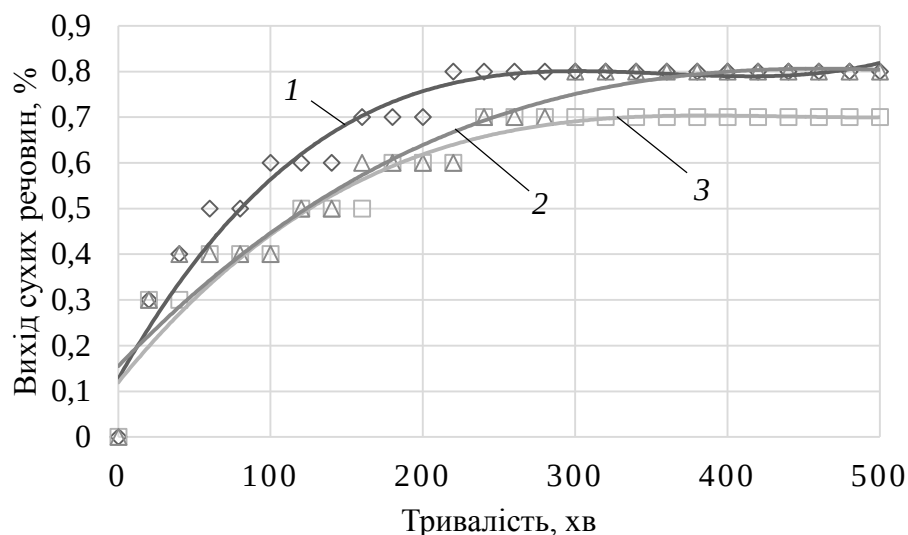


Рис. 3.9. Вихід сухих речовин бурштину фракцією 4,5 мм за температури 23 °C: 1 – віброекстрагуванням; 2 – перколяцією; 3 – мацерацією з перемішуванням

Результати екстрагування за кожним способом наведені в Додатку Д.

Порівняльний аналіз способів екстрагування вказав на ефективність використання віброекстрагування як методу, що дозволяє отримати вищі значення вилучення компонентів за короткий термін переробки.

### 3.5. Визначення оптимальних режимів екстрагування

При дослідженні оптимальних режимів екстрагування з бурштину першим етапом було визначено основні технологічні фактори, які найбільше впливають на перебіг процесу.

Для узагальнення та аналізу отриманого матеріалу, було виявлено характерні особливості та закономірності, а також взаємозв'язки між впливовими та результативними ознаками екстракту.

У подальших дослідженнях була побудована матриця планування трифакторного трирівневого активного експерименту за допомогою програми STATISTICA 10. Слід зазначити, що основною метою реалізації даної матриці планування експериментів є визначення оптимальних значень факторів, що забезпечують максимально високі значення визначуваних кількісно–якісних показників.

Матриця експерименту, розрахунки, отримані рівняння регресій з поверхнями функцій відгуку предсавлені в Додатку А.

На основі результатів проведених експериментів були визначені області факторного простору за повною кубічною моделлю, яка описує залежність вмісту сухих речовин, бурштинової кислоти, рівня рН, загальної мінералізації, оптичної густини та органолептичної оцінки. Показники вимірювалися в екстрактах отриманих за різних умов протягом 5 годин екстрагування.

Шляхом математичного аналізу та використання рівнянь регресії повної кубічної моделі, які були представлені вище, був визначений оптимальний технологічний режим екстрагування для забезпечення максимальних значень вимірюваних кількісно–якісних параметрів.

З метою знаходження оптимального режиму екстрагування було розглянуто і знайдено локальні оптимуми за кожною функцією відгуку для залежності виходу сухих речовин (*DMC*), вмісту бурштинової кислоти (*A*), рівня рН, загальної мінералізація (*TDS*), оптичної густини (*Ab*) та органолептичної оцінки (*O*).

При сумісному вирішенні багатокритеріальної задачі побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases}
T \geq 24; T \leq 72; \\
S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\
H \geq 4; H \leq 16; \\
2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - \\
- 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2 \geq DMC_{\min}; \\
2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - \\
- 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2 \leq DMC_{\max}; \\
0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - \\
- 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2 \geq A_{\min}; \\
0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - \\
- 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2 \leq A_{\max}; \\
2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH \geq pH_{\min}; \\
2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH \leq pH_{\max}; \\
104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - 12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - \\
- 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - 0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2 \geq TDS_{\min}; \\
104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - 12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - \\
- 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - 0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2 \leq TDS_{\max}; \\
4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2 \geq Ab_{\min}; \\
4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2 \leq Ab_{\max}; \\
18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH \geq O_{\min}; \\
18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH \leq O_{\max},
\end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити оптимальні параметри процесу.

За результатами оптимізації, для отримання екстракту бурштину з високими кількісними і якісними характеристиками будуть доцільними наступні параметри процесу: температура – 75 °С; фракція – 1 мм; гідромодуль 2,6 : 1. Згідно розрахунків, які виконані в програмному забезпеченні Mathcad та наведені в Додатку А, проведення екстрагування за таким режимом дозволить отримати екстракт, що буде володіти такими характеристиками: вміст сухих речовин – 3,3 %; вміст органічних кислот – 1,0 %; загальна мінералізація – 108 мг / л; сумарна оптична густина на трьох хвилях

вимірювання (350, 400, 450 нм) – 4,63; активна кислотність рН – 2,4; сумарна органолептична оцінка – 20 балів.

Звичайно, зі збільшенням тривалості екстрагування може збільшитись вихід сухих речовин, але через наближення до рівноважної концентрації системи різниця потенціалів буде зменшуватися та сповільнювати процес дифузії. Тому кінцевий час екстрагування необхідно визначати відповідно до техніко–економічного обґрунтування з огляду на енерговитрати з однієї сторони та вихід сухих речовин за певний період часу переробки.

Приведені оптимальні режими екстрагування в цьому підрозділі рекомендовано застосовувати для досягнення високих кількісно–якісних показників екстракту бурштину.

### **3.6. Дослідження зовнішнього масообміну у віброекстракторі з жорсткою камерою**

Для обґрунтування способу вилучення цільових компонентів із сировини або при конструюванні чи виборі раціональних режимів роботи екстракційної апаратури важливо знати її масообмінні характеристики, особливо ступінь інтенсивності зовнішнього масообміну, що характеризується коефіцієнтом масовіддачі. При цьому, різноманітність задач, пов'язаних з оцінюванням ефективності масообміну та складність механізму процесу призвели до того, що теорія оцінювання зовнішньої дифузії відстає від вимог промислової практики. Аналіз публікацій на цю тему свідчить, що діючі методики не надають конструкторам повної відповіді в кожному конкретному випадку. Що стосується коефіцієнта масовіддачі, то ця величина не стільки характеризує процес дифузії, скільки враховує її умови, а його визначення надто складне з точки зору інженерної практики. У зв'язку з цим пошук більш простих методів оцінювання зовнішнього масообміну на сьогодні є актуальним.

Огляд літератури вказав на дослідження з використанням пульсуючих пластинчатих колон для екстрагування, але вони розглядаються частіше для

системи рідина – рідина [133–136]. Хоч вони й мають дещо подібні методики розрахунку коефіцієнтів масообміну, але все-таки відрізняються від системи рідина – тверде тіло. Також такого типу апарати використовують в біотехнологічних процесах, що забезпечує високі значення масообміну та відповідно кращу ефективність [137, 138]. Розрахунок коефіцієнту масообміну в вібраційних апаратах не залежно від системи фаз проводиться з використанням однакових величин та критеріїв.

Екстрагування сировини із підведенням низькочастотних коливань в робочий об'єм, які створюють високі гідродинамічні показники в апараті та забезпечують інтенсивний масообмін на межі контакту фаз, має перспективне використання в галузях промисловості [139]. Застосування віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером доцільне для малотоннажної переробки твердої сировини, що не змінює свої пластичні властивості в процесі екстрагування. За рахунок коливального руху камери тверді частинки сировини, що розміщуються на нижньому диску камери псевдозріджуються, що дозволяє використовувати повну площу контакту фаз матеріалу уникаючи екранування частинок. Перфорації вібруючих дисків робочої камери формують пульсуючі турбулентні струмені рідкого середовища. Залежно від форми та розмірів цих перфорацій виникають струмені різної інтенсивності, що відповідно по різному діють на тверду фазу в середині камери. Тому для оцінювання зовнішнього масообміну у віброекстракторі при застосуванні різних вібруючих дисків та його ефективності при вилученні речовин сировини в порівнянні з традиційними методами переробки було проведено наступне дослідження.

В результаті проведення експериментів та обробки дослідних даних (Додаток Е) побудовано графічні залежності у функціональних координатах узагальнені лінійними залежностями із змінним кутом нахилу наведено  $Nu_d/Pr_d^{0.5}=f(Re_v)$  що наведені на Рис. 3.10 та 3.11. Оскільки масообмін є функцією від числа Рейнольдса [140], тобто залежить від гідродинамічних

параметрів процесу, будуємо графік зміни коефіцієнта масообміну від вібраційного числа Рейнольдса.

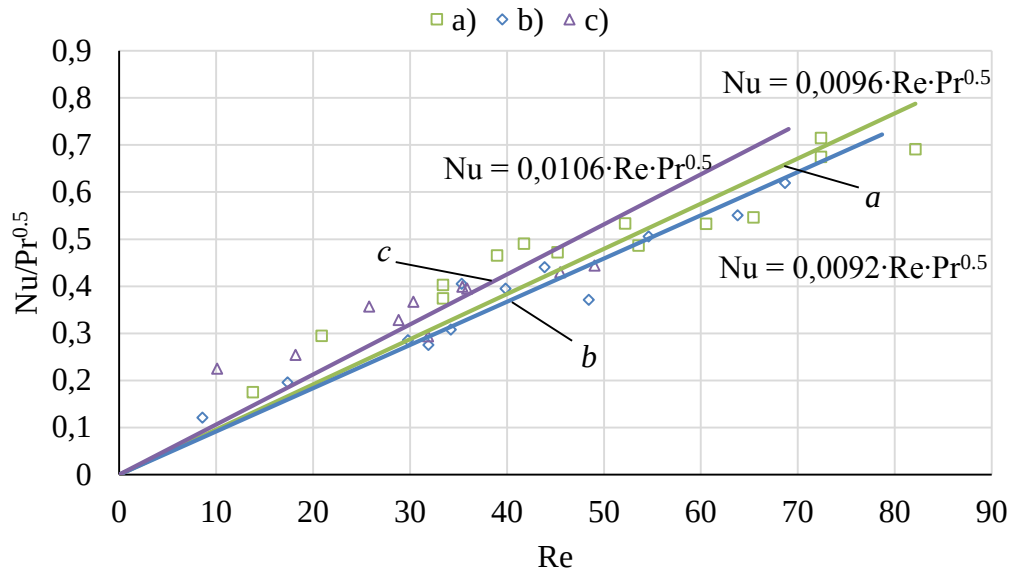


Рис. 3.10. Узагальнення результатів досліджень зовнішнього масообміну в умовах періодичного віброекстрагування з використанням дисків з круглими перфораціями: *a* – 2 мм; *b* – 3,5 мм; *c* – 5 мм

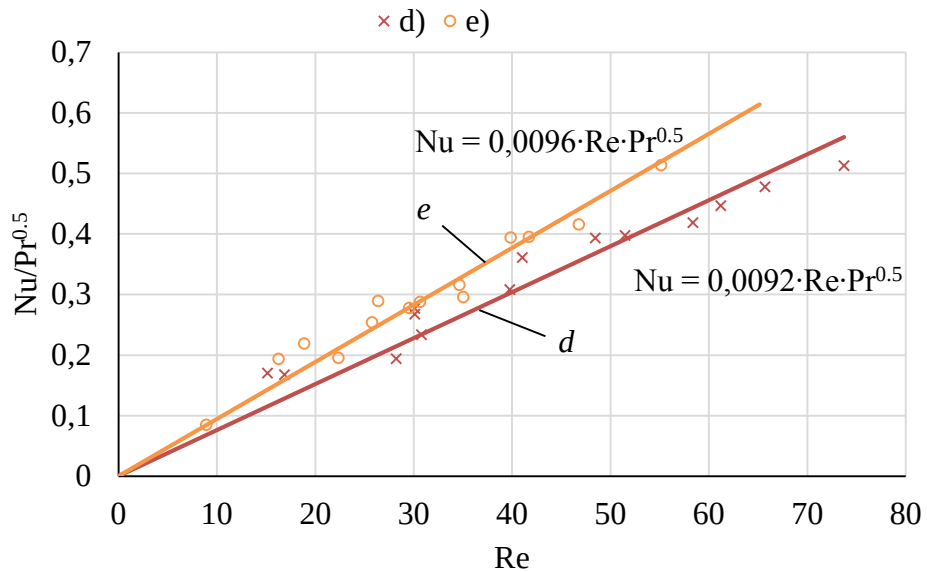


Рис. 3.11. Узагальнення результатів досліджень зовнішнього масообміну в умовах періодичного віброекстрагування з використанням дисків з повздовжніми перфораціями: *d* – 10x2 мм; *e* – 10x5 мм

Як видно з графіків, пульсуючі потоки для періодичного процесу при використанні віброуючих дисків з перфораціями круглої форми мають дещо

більшу ефективність дії ніж з повздовжніми перфораціями. Це, очевидно, вказує на вплив форми перфорацій вібруючих дисків на формування турбулізуючих струменів. Разом з тим, диски з круглою (*b*) та повздовжньою (*d*) перфорацією, що мають однакове значення живого перерізу 31%, створюють подібне перемішування, про що свідчить кут нахилу функції. Також подібний кут нахилу функції мають диски (*a*) та (*e*), але вони відрізняються значенням живого перерізу. Найкращий результат зовнішнього масообміну вдалося отримати при застосуванні вібруючих дисків (*c*) з круглими перфораціями більшого значення живого перерізу 44%.

Підставивши отримані коефіцієнти для кожного диску в розрахунок критерію Нусельта за рівнянням (2.4) обчислили розрахунковий коефіцієнт зовнішнього масообміну та порівняли з експериментальним (2.3). Відносна похибка визначення коефіцієнта для диску *a*) — 5 %; *b*) — 2 %; *c*) — 5 %; *d*) — 7 %; *e*) — 0.2 %, що цілком допустимо.

Для визначення ефективності створення турбулізуючих гідродинамічних показників системи було проведено порівняльне дослідження зміни коефіцієнта зовнішнього масообміну при вібраційних низькочастотних коливаннях та радіальному перемішуванні, що застосовують в традиційних методах динамічної мацерації при екстрагуванні. З метою збереження однакових умов експерименту, зразок розміщувався на 25 мм від центру мішалки горизонтально торцями в напрямку руху потоків, як і у випадку вібраційного перемішування, але при вертикальному розміщенні між вібруючими дисками. Порівняння на рис. 3.12 здійснюється з вібраційним перемішуванням при використанні дисків з отворами діаметром 2 мм.



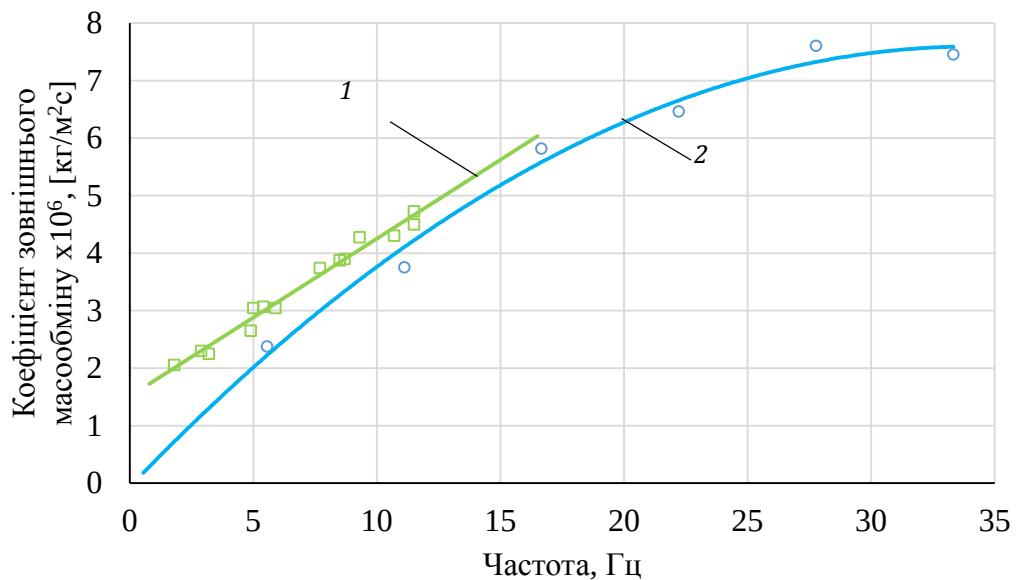


Рис. 3.12. Зміна коефіцієнта зовнішнього масообміну від частоти коливань (обертань) при: 1 – вібраційному перемішуванні; 2 – радіальному перемішуванні.

Як видно з рис. 3.12, коефіцієнт зовнішнього масообміну, в межах досліджених відповідних частот, є більшим при застосуванні вібраційного перемішування. При радіальному перемішуванні вдалося дослідити зміну коефіцієнта зовнішнього масообміну при вищих частотах обертання. Це дозволило з'ясувати, що існує певна межа частоти обертання, а відповідно, гідродинамічних значень, при яких не відбувається збільшення коефіцієнта зовнішнього масообміну, тобто структура потоку наближається до структури ідеального перемішування, тому подальше збільшення інтенсивності перемішування не доцільне. Така межа у випадку радіального перемішування фіксується при частоті 28 – 32 Гц. Тому залишається цікавим проведення дослідження зовнішнього масообміну у віброекстракторі періодичної дії з жорстким контейнером при високих частотах коливань для фіксування подібної закономірності.

Визначено, що в разі застосування вібруючих дисків робочого органу з круглою преформацією варто віддавати перевагу тим, що мають більший живий переріз (в дослідженнях це були диски з отворами 5 мм). Застосування повздовжніх перфорацій показало гірший результат в генеруванні пульсуючих

потоків при однаковому живому перерізі з круглою перфорацією, що відобразилося на зміні коефіцієнта масообміну, в такому випадку краще обирати диски з більшим живим перерізом (в дослідженнях це були диски з отворами шириною 5 мм). Тобто ефективність зовнішнього масообміну залежить від форми перфорацій та живого перерізу дисків при періодичному віброекстрагуванні.

### **3.7. Моделювання та масштабування віброекстракційної апаратури**

Оскільки спроектована конструкція віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером містить щонайменше два віброперемішувальні перфоровані диски, які генерують пульсуючі турбулентні потоки, подібно до віброперемішувальних пристроїв в колонних віброекстракторах безперервної дії, тому можуть бути описані спільними моделями для вирішення питань масштабування.

Специфічність умов масштабного перенесення вимагає необхідність використання системного підходу та виявлення закономірностей зміни просторово–часових співвідношень у безрозмірних координатах, що надало б можливість розраховувати результуюче перенесення в єдиній системі функціонально зв'язаних координат [141]. У таких координатах функціональний час представлятиме собою проміжок часу на протязі якого властивість робочої системи (визначальний геометричний параметр, рН, концентрація тощо) зміниться в розмірі основи натуральних логарифмів, а просторова складова — відстань, на якій функціональний час буде змінений у тому ж ступені.

Сутність же загального системного підходу полягатиме в тому, що вся інформація, що отримана в лабораторних та виробничих умовах, узагальнюватиметься у вигляді окремих математичних моделей, кожна з яких буде описувати певне конкретне явище процесу — гідродинаміку, масоперенесення (внутрішнє та зовнішнє), або повної математичної моделі у вигляді системи диференціальних рівнянь. При цьому безпосереднє

перенесення результатів аналізу дослідних даних, отриманих для даної системи екстракційного процесу, з одного апарата на інший.

В цьому контексті слід зазначити, що активний вплив на режим процесу вилучення цільових компонентів із сировини, здійснюють техніко-економічні показники самого виробництва, але у першу чергу – кінетичні характеристики гідродинаміки та масоперенесення, як визначальні при реалізації процесів в багатотоннажних апаратах. Тому перенесення названих характеристик, отриманих в дослідках на фізичних моделях, на промислові апарати, пов'язане зі зміною гідродинамічних умов масообміну, суттєво ускладнює відтворюваність процесу екстрагування при його масштабуванні [141].

Поле швидкостей у пульсуючих потоках суспензії в апаратах з віброперемішувальними пристроями генерується флуктуаціями різної природи та має складну структуру. Детальний опис цих потоків виявився важким завданням. Для аналізу, розглядали модель окремого пульсуючого турбулентного потоку, яка враховує основні особливості загальної гідродинаміки в апараті.

Залежно від властивостей робочого потоку та інтенсивності коливань віброперемішувальної тарілки, розділення фаз може відбуватися з утворенням або без утворення шару твердої фази на тарілці. У обох випадках потік може бути розглянутий як локальний, оскільки загальна швидкість суспензії, що визначається вібрацією тарілки, перевищує швидкість седиментації твердої фази. Частинки твердої фази, постійно змінюючи свої координати, постійно обтираються екстрагентом, залежно від їхньої інерції. Це призводить до збільшення їх активної поверхні до 100% та, як результат, до зменшення зовнішнього дифузійного опору [142].

### **3.8. Обґрунтування енергетичних параметрів віброекстрактора**

Переваги віброперемішування досягаються за рахунок покращеної реалізації пульсуючих потоків робочого середовища у вигляді швидкості обтікання поверхні контакту фаз. Зокрема віброперемішування уможливорює

збільшити потужність, що ефективно вкладається в одиницю перемішувального об'єму, рівномірно розподіливши її в поперечному перерізі апарата, що представляє інтерес при створенні компактної екстракційної апаратури великої одиничної потужності. Отже, визначення ефективності роботи пристроїв, що інтенсифікують процес, потребує співставити прискорення процесу з витратами енергії на цю інтенсифікацію. Відомо, що під час віброперемішування енергія витрачається на подолання сил інерції, що виникають при зворотно поступальному переміщенні рухомих частин; на підняття тарілок та штоків, а також деталей рухомих частин кривошипно шатунного механізму тощо.

Слід вважати, що при віброекстрагуванні енергія витрачається на подолання сил інерції, що виникають при зворотно-поступальному переміщенні рухомих частин апарата, на переміщення уверх та униз віброперемішувальної системи і на подолання опору сил її тертя об робоче середовище [143].

### **3.9. Дослідження впливу попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування**

Мікроскопічний аналіз виявив, що після плавлення бурштину утворюються додаткові мікро- та макротріщини. Це призводить до збільшення пористості матеріалу. Такі структурні зміни сприяють збільшенню площі контакту між фазами, що поліпшує ефективність процесу екстрагування компонентів із сировини.

Для дослідження впливу попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування речовин з нього, підготовлено та виконано двохфакторний трирівневий експеримент в результаті якого, аналізувалися отримані екстракти за різними параметрами попередньої обробки сировини (Додаток Ж).

Крім цього, порівнюючи результати екстрагування з бурштину-сирцю та бурштину, що піддавався попередній обробці плавленням, встановлено

позитивний ефект обробки, що проявляється в швидкості та повноті вилучення речовин з сировини. На Рис. 3.13 представлена кінетика екстрагування з бурштину-сирцю та зразків бурштину, що плавились протягом 12, 15, 18 хв з однаковим охолодженням в градієнті температур 86 °С. Екстрагування проводилося етанолом за однакових умов: температура – 72 °С (кипіння екстрагенту), гідромодуль – 15 : 1, крупність фракції – 4 мм.

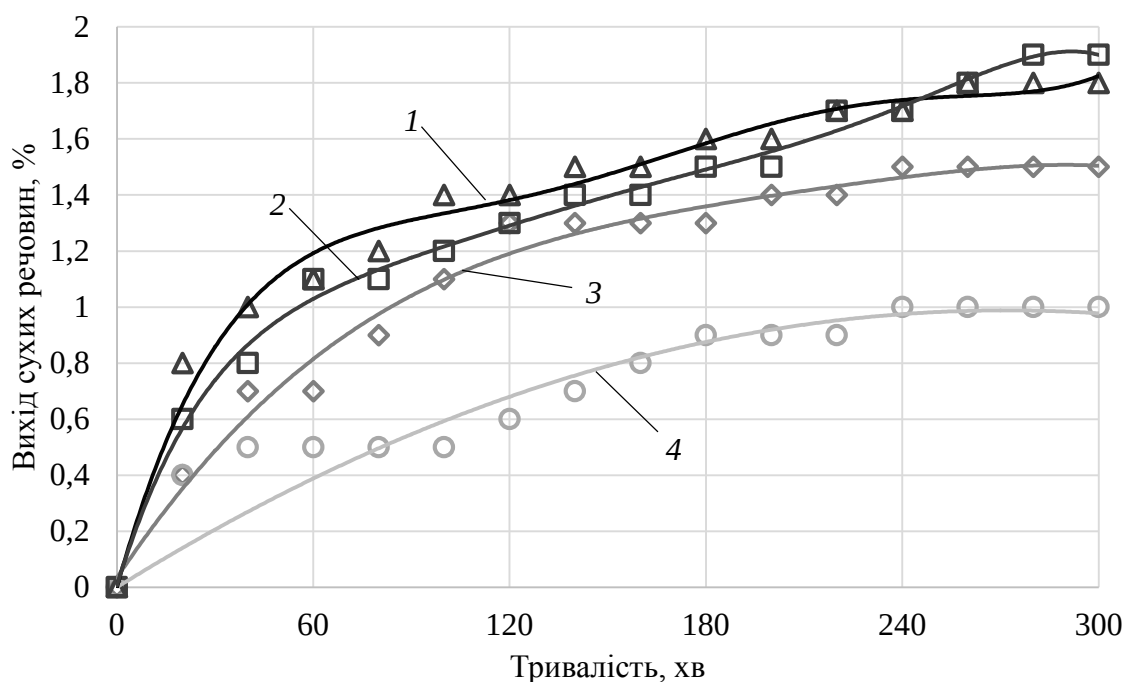


Рис. 3.13. Кінетика екстрагування сухих речовин з бурштину:

1 – плавлений 18 хв; 2 – плавлений 15 хв; 3 – плавлений 12 хв; 4 (2) – бурштин-сирець

Кінетичні криві екстрагування вказують на перевагу застосування попереднього плавлення бурштину перед екстрагування сухих речовин з нього. Концентрація сухих речовин в екстрактах на момент завершення екстрагування (300 хв) була найвищою в зразку, який було отримано з бурштину плавленого найдовше – 18 хв, і це значення поступово зменшувалося у зразках, що мали відповідно менший час плавлення. Контрольний зразок екстракту з необробленого бурштину-сирцю мав в 1,5-1,9 разів менший вміст сухих речовин в порівнянні з екстрактами з плавлених зразків.

Отримані результати дослідження свідчать, що попереднє плавлення бурштину перед екстрагуванням бурштину етанолом підвищує вихід сухих речовин на 1,5 – 2 рази порівняно з екстрагуванням сирцю. Проте важливо враховувати, що при цьому утворюється неприємний вуглеводневий запах, що обмежує можливе використання отриманих екстрактів в харчовій галузі..

### **3.10. Визначення мікроелементного складу екстрактів бурштину**

Сучасні методи інструментального аналізу, зокрема метод ICP-MS, який вдало застосовують для дослідження екстрактів мікроелементних комплексів, завдяки своїй чутливості, може надати точний результат визначення [144]. Разом з тим, проведення аналізу продуктів, що мають свої фізико–хімічні особливості вимагає розроблення спеціальних методів підготовки відповідних зразків [145].

За раніше проведеними дослідженнями з підбору раціонального розчинника для екстрагування бурштину було встановлено, що найбільший вихід цільових компонентів відбувається із застосуванням малополярних розчинників [146]. Серед таких варто віддати перевагу етанолу, який є прийнятним для більшості галузей виробництва, не несе токсикологічної небезпеки та має відносно прості умови застосування. Однак при виборі будь–якого малополярного розчинника для екстрагування бурштину, подальше визначення хімічного складу інструментальними методами ускладняється через високу леткість розчинника. У випадку дослідження мікроелементного складу спиртового екстракту бурштину при надходженні проби капіляром мас–спектрометра розчинник швидко випаровується на шляху до факелу плазми, а наявна велика кількість сукцинорезину, яка входить в склад розчинної фракції смоли бурштину, закупорює сам капіляр, чим унеможлиблює проведення аналізу методом ICP-MS. При додаванні води до спиртового екстракту бурштину з метою збільшення температури випаровування проби, розчин солюбілізується з утворенням міцел, що в свою чергу також впливає на подальший аналіз. Оскільки огляд літератури виявив

відсутність способів визначення мікроелементного складу екстрактів бурштину методом ICP-MS, ця проблема аналізу вимагає розроблення спеціальних методик підготовки проб екстрактів. Тому з метою вибору найкращого методу визначення мікроелементного складу екстракту необхідно дослідити різні способи підготовки проб та їх вплив на результати аналізу і далі дослідити екстракти бурштину за біологічною цінністю, есенціальними та потенційно токсичними елементами, як це прийнято робити для сировини або продуктів споживання людьми [147], що дозволить рекомендувати їх застосування в продуктах спеціального призначення.

Результати аналізу екстрактів бурштину на мікроелементний склад різними способами підготовки проб предсавлені в Додатку II.

Через складність встановлення мікроелементного складу спиртових екстрактів бурштину методом ICP-MS вперше було розроблено та досліджено методики підготовки проб для аналізу. Найкращий результат за загальним визначенням вмістом мікроелементів показав метод підготовки проб, що передбачає розбавлення спиртового екстракту водою, з додаванням 65 %-ої азотної кислоти з подальшим нагріванням суміші до завершення виділення газів окислів азоту, що свідчить про руйнування утворених в результаті солюбілізації екстракту органічних комплексів, саме які суттєво знижують якість аналізу.

За розробленим способом підготовки проб екстракту бурштину досліджено його мікроелементний склад, в якому 81 – 93 % від загального досліджуваного вмісту мікроелементів є Цинк та Алюміній. Проаналізований мікроелементний склад на забезпеченість добової потреби мікроелементами та рівень їх токсичних доз в отриманих екстрактах. Функціональними мікроелементами, що найбільше забезпечують добову потребу людини виявились Арсен та Уран. Тоді як найвищий токсичний рівень спостерігається при одержаних концентраціях Ванадію та Плюмбуму.

Отримані результати є корисними для проведення аналізу мікроелементного складу спиртових екстрактів бурштину та для розрахунків

хімічної та біологічної цінності продукції різних галузей, які передбачатимуть використання таких екстрактів. Ці результати також можуть бути доцільними в дослідженнях хімічного складу інших скам'янілих смол, зокрема бурштинів в розрізі гемології.

### **3.11. Особливості екстрагування з балтійського бурштину**

Оскільки за своїм хімічним складом бурштин можна розглядати як біологічно цінну сировину [112], яка містить в собі натуральну бурштинову кислоту, що значно краще засвоюється організмом на відміну від синтетичної, етерні олії, яка надає сировині та подальшим продуктам характерного приємного аромату, та комплексу макро– та мікроелементів, що також мають біологічну цінність. Для використання таких переваг сировини в промислових продуктах доцільним є отримання екстрактів цієї сировини з подальшим їх внесенням в кінцевий продукт. Оскільки такі екстракти містять в собі етерні олії їх варто дослідити, щоб визначити функціональну цінність таких екстрактів.

В джерелах [32, 148, 149], які презентують хімічний склад бурштину, зокрема летких речовин, наводиться перелік виявлених компонентів. Однак, оскільки більшість досліджень стосуються Балтійського бурштину, варто зробити порівняння складу летких компонентів, також Українського бурштину, а саме їх екстрактів. Через те, що хімічний склад бурштину, а відповідно й його екстракційні властивості, можуть відрізнятися в різних місцях його видобутку, що підтверджується роботою [113], актуальним є порівняльний аналіз екстрактивних властивостей та хімічного складу балтійського та українського бурштину, що входить до єдиної Балтійсько–Дніпровської бурштиноносною провінції та займає перше та друге місце, відповідно, за запасами та обсягом видобутого бурштину в світі.

Метою даного дослідження є порівняння екстракційних характеристик українського та балтійського бурштинів в процесі вилучення сухих речовин етанолом та подальший аналіз отриманих екстрактів.



### 3.11.1. Дослідження процесу екстрагування балтійського бурштину

Для оцінки екстрактивних характеристик сировини необхідно провести дослідження з можливістю відображення кінетики процесу. На основі кінетичних результатів можна робити висновки по тривалість проведення екстрагування та встановити момент його завершення в період настання рівноважної концентрації системи. Результати екстрагування зразків бурштину за однакових умов представлені на Рис. 3.14.

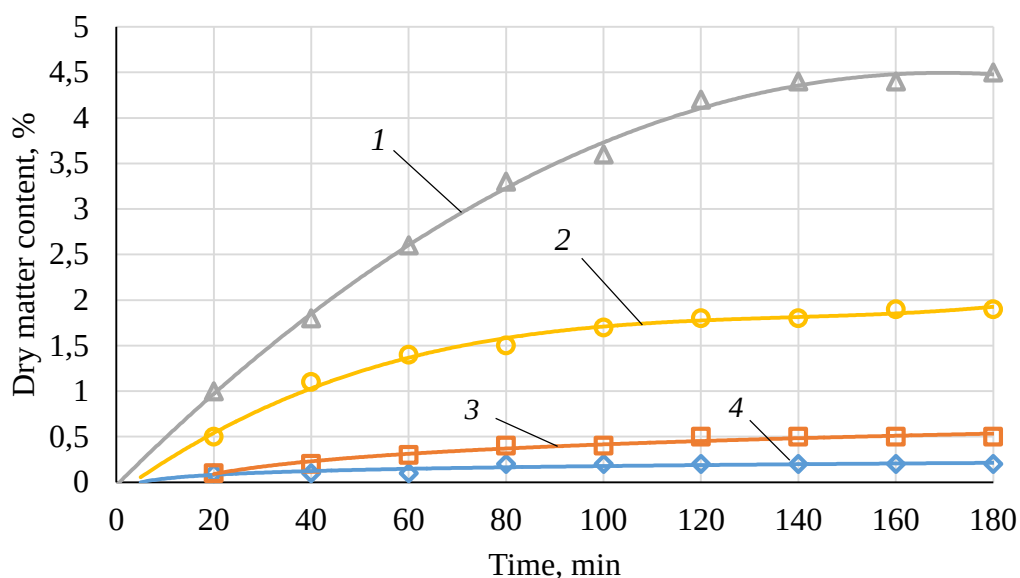


Рис. 3.14. Екстракційні криві процесу екстрагування сухих речовин з бурштину: 1 — українського фракцією 1,0 мм; 2 — українського фракцією 2,0 мм; 3 — балтійського фракцією 1,0 мм; 4 — балтійського фракцією 2,0 мм

Результати екстрагування сухих речовин з бурштину свідчать про більший в 9 разів вихід з українського бурштину ніж з балтійського такої ж фракції 1,0 мм. Встановлено вплив крупності бурштину на вихід сухих речовин, який для обох типів бурштину має подібний ефект. Екстрагування з дрібнішої фракції 1,0 мм дозволило отримати вищі показники концентрації сухих речовин в екстракті на 40 – 50 %, ніж з крупнішої фракції 2,0 мм.

Результати антиоксидатної властивості екстрактів бурштину предсавлені в Додатку К.

Результати газової хроматографії вказали на вміст цільової бурштинової кислоти в екстрактах, мг / л: U1 — 70; U2 — 77; B1 — 201; B2 — 164. Як з'ясувалось, бурштинова кислота в екстрактах отриманих з балтійського бурштину має в  $2,5 \pm 0,3$  рази більшу концентрацію в порівнянні з українським. Варто відмітити, що вміст бурштинової кислоти не пропорційний вмісту сухих речовин, що екстрагуються з бурштину.

### **3.11.2. Характеристика складу летких компонентів бурштинових екстрактів**

Бурштин містить в своєму складі етерні олії, які надають йому характерного аромату. З метою дослідження виходу цих етерних олій в процесі екстрагування етанолом, було досліджено склад летких компонентів екстрактів бурштину, отриманих з різних типів бурштину та різної фракції. До результатів аналізу не було додано розчинника — етанол, як складову композиції летких речовин екстракту.

В екстрактах бурштину було визначено 24 основних летких компонента. Якісною відмінністю між типами бурштину була відсутність Ацеталу в екстрактах з балтійського бурштину. Кількісними відмінностями в летких компонентах між видами бурштинів, які екстрагувалися, були Евкаліптол, Ізоборнеол, Нафтален, які в більшій кількості визначені в екстрактах балтійського бурштину, тоді як екстракт українського бурштину мав порівняно більший вміст Гумулену, Фенхону, Романалу, Ізокарифілену, Неокливену.

Оскільки більшість летких компонентів екстрактів бурштину характеризується камфорним ароматом, відповідно отримані екстракти володіють властивими компонентам запахами.

Результати аналізу складу летких компонентів екстрактів бурштину та їх розподіл за хімічними класами представлений у Додатку К.

Встановлено, кращі екстракційні показники має український бурштин, що в 9 разів більше за балтійський. З'ясовано, що фракційний склад бурштину

впливає на процес. Так, при екстрагуванні українського бурштину фракцією частинок 1,0 мм отримано на 136 % більший вихід ніж з фракції 2,0 мм. Подібний результат і при екстрагуванні балтійського бурштину де ця різниця складає 150 % на користь дрібнішої фракції. Однак за результатами аналізу на антиоксидантну активність екстрактів методом ABTS+, саме в крупнішій фракції виявилось більше значення цього показника, що може вказувати на зосередженість антиоксидантних компонентів бурштину, що діють на катіон-радикали, ближче до периферії часток та в окислювальній кірці.

Виявлено 23 летких компонента в екстрактах балтійського бурштину та додатково Ацеталь в екстракті з українського бурштину. Більше половини складу летких компонентів представлені одним *o*-Цимолом, а низка інших наступних за концентрацією компонентів за органолептичними показниками також характеризуються однаковим камфорним ароматом, який формує відповідний бурштиновий запах отриманим спиртовим екстрактам.

Отже слід зазначити, що місце видобутку бурштину істотно впливає на його екстракційні характеристики. Тобто суттєві переваги в цьому відношенні матиме український бурштин.

### **3.12. Дослідження фільтрування солюбілізованого екстракту**

Оскільки виробництво харчових продуктів, в яких не передбачено вміст малополярного розчинника, яким екстрагуються компоненти бурштину, не можуть вносити збагачений екстракт бурштину в продукт, то виникає потреба розробки способу отримання водного екстракту, збагаченого компонентами бурштину. Бурштин є природнім полімером, при концентруванні та сушінні екстракту з малополярним розчинником, розчинені сухі речовини полімеризуються з утворенням водонерозчинної твердої фази, що не дозволяє отримати екстракт бурштину на водній основі таким способом.

Цю задачу можна вирішити шляхом заміни рідкої фази екстракту через додавання частки води до малополярного екстракту з подальшою відгонкою легколеткої фракції малополярного розчинника з об'єму екстракту. Разом з

тим, при додаванні води до малополярного екстракту бурштину відбувається процес солюбілізації, що призводить до утворення колоїдних міцел в розчині, в наслідок чого прозорий екстракт, що мав відповідний бурштиновий колір, мутніє, втрачає свою прозорість, а колір переходить в білий. Коли блоки сополімерів розчиняються в селективному розчиннику, тобто рідині, яка не є розчинником для одного з блоків сополімеру, але є доцільним розчинником для іншого, сополімер може реверсивно асоціюватися, утворюючи міцели, аналогічно ПАР з низькою молярною масою. Міцели складаються з компактного ядра нерозчинних блоків, оточеного сильно роздутою оболонкою розчинної речовини [150].

У виробництвах продуктів, що можуть передбачати отримання прозорого продукту з біологічними та органолептичними якостями екстракту бурштину, зокрема напоїв, постає проблема в освітлені таких солюбілізованих екстрактів бурштину.

З метою отримання прозорого водного екстракту бурштину застосовується метод розділення солюбілізованого екстракту за допомогою фільтрувальних мембранних технологій, який необхідно дослідити на ефективність розділення мембранами з різними розмірами пор та вплив на біологічну цінність екстракту.

В першу чергу проводилося дослідження ефективності баромембранного фільтрування солюбілізованого екстракту бурштину через мембрани з різними розмірами пор. Метою було визначити мінімальний розмір пор, при якому відбувається повне видалення органічних міцел. Спочатку було використано ультрафільтраційні мембрани УПМ–10 та УПМ–50, що призвело до отримання прозорого та безбарвного очищеного екстракту бурштину. Переходячи до мікрофільтраційного масштабу, були використані мембрани МФАС–ОС–1 (0,22 мкм) та МФАС–ОС–2 (0,45 мкм). В результаті виявлено, що мембрана з розмірами пор 0,45 мкм не змогла повністю утримати міцелі екстракту та забезпечити прозорість очищеного екстракту. Враховуючи це, було вирішено не продовжувати вивчення цієї мембрани. Отже, мембрана,

яка може забезпечити ефективне розділення солюбілізованого екстракту бурштину від утворених міцелей, має мати пори не більше 0,22 мкм. Це дозволяє стверджувати про розмір самих міцел, які знаходяться в межах 0,22 – 0,45 мкм.

Під час досліджень баромембранного розділення з використанням мембран з різними розмірами пор встановлювалася залежність зміни питомої продуктивності процесу в часі, що предсавлена в Додатку Л.

Отримані очищений екстракт та концентрат в ході фільтрування солюбілізованого екстракту через мембрану УПМ-50 вдалося дослідити на мікроелементний склад методом ICP-MS. Утворений концентрат чи очищений екстракт не піддавалися подальшому фільтруванню чи хімічній обробці перед аналізом. Лише концентрат розбавлявся в 50 разів високоомною водою, щоб знизити концентрацію міцел в розчині, які забивають капіляр подачі зразку в факел плазми мас-спектрометра.

Результати аналізу мікроелементного складу очищеного екстракту та концентрату наведені в Додатку Л.

Для визначення впливу фільтрування солюбілізованого екстракту на зміну складу летких, ароматичних компонентів було проведено хроматографічний аналіз вихідного розчину та очищеного екстракту отриманого з використанням мікрофільтраційної мембрани ТМ10 з розмірами отворів пор 0,22 мкм. Дослідний розчин був підготовлений шляхом додавання дистильованої води до спиртового екстракту бурштину з вмістом сухих речовин 1,9 % в співвідношенні води до розчину 20 : 1.

Результати аналізу складу летких компонентів очищеного екстракту та солюбілізованого екстракту, а також вплив фільтрування на антиоксидантну активність наведені в Додатку Л.

Узагальнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що освітлення солюбілізованого екстракту бурштину може бути ефективно здійснене методом фільтрування розчину за допомогою мембран, що мають розмір пор  $\leq 0,22$  мкм. При цьому, з'ясовано, як впливає фільтрування

екстракту на якісні показники отриманого очищеного екстракту. Більший загальний вміст мікроелементів відзначається в очищеному екстракті за рахунок значної частки Купруму, який не затримався фільтрувальною мембраною та збагатив очищений екстракт біологічно цінним компонентом. Концентрація ароматичних речовин в результаті фільтрування солюбілізованого екстракту через мембрану з порами 0,22 мкм знижується в 14 разів, що відповідно впливає на органолептичні показники очищеного екстракту, що відповідно треба враховувати при розробці кінцевого продукту з додаванням такого екстракту.

Також спостерігаються зміни в складі летких речовин в результаті відділення солюбілізованих міцел. Загальний вміст летких компонентів, що формують аромат екстракту, в очищеному екстракті знизився в 14 разів в порівнянні з вихідним солюбілізованим розчином, причиною чого є затримування мембраною *o*-Цимолу, який має 75.5 % від всього складу летких речовин у вихідному розчині.

Фільтрування розчину через мембрану з порами розміром 0,22 мкм знижує антиоксидантну властивість очищеного екстракту на  $10,3 \pm 1,5$  %. Здійснено порівняння питомої продуктивності фільтрування з використанням мембран з різними розмірами пор та встановлено, що найвищий такий показник досягається при застосуванні мікрофільтраційної мембрани з порами розміром 0,22 мкм.

### **3.13. Висновки до розділу 3 та рекомендації**

Дослідження підтверджують, що бурштин добре вилучається малополярними розчинниками. Проте використання ацетону, пропанолу та бутанолу недоцільне через їхню небезпечність для харчової, фармацевтичної, косметичної промисловостей. Раціональним вибором є етанол, що відповідає критеріям селективності, нейтральності, безпечності й доступності, дозволяючи провести екстрагування цільових компонентів у повному обсязі.

Наявність спиртового екстракту спрощує його застосування в різних промислових галузях.

Дослідження поглинальної здатності бурштину підтвердило його спроможність накопичувати розчинник, що вказує на наявність пористої структури тіла достатньої для проведення екстрагування цільових компонентів з нього.

Порівняльний аналіз способів екстрагування вказав на ефективність використання віброекстрагування як методу, що дозволяє отримати вищі значення вилучення компонентів за короткий термін переробки.

Встановлено вплив режимних та технологічних параметрів на процес екстрагування при періодичному віброекстрагуванні бурштину на розроблених конструкціях апаратів. Доведено, що найбільш ефективно переробляти бурштин при частоті коливань віброперемішувального пристрою в межах 2–9 Гц, амплітуді 10–20 мм, гідромодулі 4–10:1, температурі 55–75 °С та середньої крупності частинок сировини 1–3 мм. При цьому досягається максимальний вихід цільових компонентів та забезпечується висока якість екстракту.

Дослідження показало, що попереднє плавлення бурштину з подальшим екстрагуванням етанолом дозволяє отримати в 1,5 – 2 рази більший вихід сухих речовин порівняно з екстрагуванням з бурштину-сирцю за однакових технологічних умов. Проте, через неприємний вуглеводневий запах, використання його екстрактів у харчовій галузі обмежене.

За розробленим способом підготовки проб екстракту бурштину досліджено його мікроелементний склад, в якому 81 – 93 % від загального досліджуваного вмісту мікроелементів є Цинк та Алюміній. Проаналізований мікроелементний склад на забезпеченість добової потреби мікроелементами та рівень їх токсичних доз в отриманих екстрактах.

Експериментально підтверджено в межах порівняльного аналізу екстрактивних властивостей та хімічного складу балтійського та українського бурштину, що вони відрізняються залежно від місця його видобутку.

Результати екстрагування сухих речовин з бурштину свідчать про більший в 9 разів вихід з українського бурштину ніж з балтійського такої ж фракції 1,0 мм. Результати газової хроматографії вказали, що бурштинова кислота в екстрактах отриманих з балтійського бурштину має в  $2,5 \pm 0,3$  рази більшу концентрацію в порівнянні з українським. Отриманий екстракт українського бурштину має вищу антиоксидантну властивість на відміну від балтійського.

Виявлено 23 летких компонента в екстрактах балтійського бурштину та додатково Ацеталь в екстракті з українського бурштину. Більше половини складу летких компонентів представлені одним *o*-Цимолом, а низка інших наступних за концентрацією компонентів за органолептичними показниками також характеризуються однаковим камфорним ароматом, який формує відповідний бурштиновий запах отриманим спиртовим екстрактам.

Аналіз методом ABTS+ вказав на більші значення антиоксидантної активності саме в крупнішій фракції, що може констатувати про зосередженість антиоксидантних компонентів бурштину, які діють на катіон-радикали, ближче до периферії часток та в окислювальній кірці. При цьому більша відмінність за фракціями спостерігається в українському викопному бурштині 35 %, який інтенсивніше піддається окислюванню поверхні, ніж в балтійському бурштині винесеного морем 3 %, що також підтверджує гіпотезу про розподіл антиоксидантних компонентів в об'ємі частинки бурштину.

Освітлення солюбілізованого екстракту бурштину може бути ефективно здійснене методом фільтрування розчину за допомогою мембран, що мають розмір пор  $\leq 0,22$  мкм. При цьому, з'ясовано, як впливає фільтрування екстракту на якісні показники отриманого очищеного екстракту.



## **РОЗДІЛ IV. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ОБРОБЛЕННЯ СИРОВИНИ ПЕРЕД ВІБРОЕКСТРАГУВАННЯМ**

На сьогоднішній день питання екстрагування компонентів з бурштину не достатньо вивчено. Відомо про способи екстрагування компонентів з бурштину в полі ультразвукових коливань [28] при застосуванні надкритичної флюїдної екстракції CO<sub>2</sub> [29], а також згадується про промислове електроіскрове екстрагування компонентів з бурштину [31], але наукових результатів цьому процесу не присвячено.

Інтенсифікуючу дію електроіскрової обробки твердофазової сировини на процес екстрагування досить широко вивчено, але тільки в контексті застосування до рослинного матеріалу [151-154]. При цьому, в дослідженнях подрібнення мінеральних копалин електроіскровими розрядами відзначається, що в результаті такої обробки матеріалу утворюються нові мікро- і макропори, що визначається збільшенням загальної пористості твердого тіла [124-126, 155]. Збільшення дисперсності подрібненого матеріалу в результаті електрогідравлічного оброблення розрядами високої напруги також призводять до інтенсифікації процесу гідролізу інуліну харчового призначення [197].

Ці всі результати вказують на можливість створення додаткової поверхні контакту фаз необхідної для здійснення ефективних дифузійних процесів.

### **4.1. Гідродинамічні параметри електроіскрового розряду**

При електроіскровому розряді в рідині виникають фронти хвиль високого тиску, які переміщують рідину та подрібнюють тверді матеріали.

Після утворення каналу сильний розрядний струм, що досягає десятків і сотень кілоампер, розігріває плазму вже на початковій стадії розряду до температури порядку 10<sup>4</sup> °K. Розігрів плазми викликає підвищення тиску в каналі. Під дією підвищеного тиску канал розширюється. Тиск в каналі в процесі розряду проходить через максимум: на початковій стадії розряду. Тиск

в каналі зростає, незважаючи на збільшення його об'єму, і спадає лише до кінця розряду.

Знаючи технічні параметри обладнання та питому електропровідність середовища, можливо розрахувати гідродинамічні параметри електроіскрових розрядів, які використовувалися при дослідженнях впливу розрядів на бурштин. Проведення такого розрахунку та його результати описано в Додатку М.

Отже, розраховано амплітуди тиску в каналі розряду і в рідкому середовищі на різних відстанях від осі розряду та при різних ступенях насичення етанолу розчинними речовинами бурштину, що збільшує електропровідність середовища. Хід розрахунку в середовищі Mathcad представлений в Додатку Н.

#### **4.2. Визначення подрібнюючої дії електроіскрового розряду**

В багатьох галузях промисловості подрібнення є одним з основних супутніх енергоємних підготовчих процесів, від якості яких часто залежить основна технологічна стадія виробництва, в тому числі виробництво екстрактів з бурштину [33]. Це означає необхідність регламентування якості сировини за його гранулометричним складом. В структурі такої сировини як бурштин має місце поодинокі розташування розчинних речовин. Кожна така часточка є самостійним джерелом цільового компонента, вилучення якого супроводжується одночасним зменшенням розміру всіх розчинних часток. Оскільки вони знаходяться всередині твердого тіла, тому створення нових поверхонь визначає характер проходження процесу. Таким чином, основна стадія масоперенесення може бути переведена у зовнішню дифузію за рахунок збільшення поверхні контакту фаз здрібненням сировини. Отже важливим є вибір способу руйнування (подрібнення), що визначає істотний характер створення нової поверхні.

Основним джерелом бурштинової сировини для промислового використання є ювелірне виробництво із бурштину, де придатними є лише

близько 20 % видобутих каменів, а інша частина піддається високотемпературній обробці для плавлення та пресування після чого отримані камені можна використовувати для ювелірних потреб [156, 157]. Розмір частинок після подрібнення є ключовим чинником, що впливає на їх технологічні характеристики.

На сьогодні відомо застосування електроімпульсних розрядів в процесах подрібнення руди для отримання мінералів та металів [127]. Так експерименти підтвердили високу ефективність подрібнення для матеріалів різної міцності при виборі найкращих робочих умов установки. Отже, цей метод може бути ефективним і для подрібнення такого твердого полімеру як бурштин.

Слід зазначити, що подрібнення матеріалу в пристроях з електроімпульсним розрядом відбувається за рахунок дії ударно-хвильового фронту, що генерує високовольтний електричний розряд у рідині. У зоні, що оточує канал розряду, виникає значний імпульсний тиск, що проявляється у формі вибухового механічного впливу на оточуюче середовище. Розповсюдження та загасання таких ударних хвиль залежить від гідростатичного тиску рідини та енергії розряду, що відповідно впливає на продуктивність механічної дії хвилі в процесі подрібнення [158, 159].

Проведення електроімпульсного подрібнення у рідині дозволяє скорочувати технологічні процеси, які передбачають обробку матеріалу розчинами, на прикладі переробки кристалічного кремнію в хімічній промисловості [160]. При цьому реалізується руйнування матеріалу без виділення пилу, що скорочує його втрати у вигляді дрібних фракцій. Якщо подрібнення бурштину проводити в рідкому середовищі, можна замінити процес його миття та подрібнення об'єднавши в один процес.

Характеристики рідкого середовища, в якому проводять високовольтні розряди також впливають на подрібнення шляхом генерування фронту ударної хвилі різної амплітуди [155, 161].

Аналіз досліджень показує, що вплив середовища в якому відбувається подрібнення бурштину є важливою науковою проблемою. Так, на сьогодні є

відомим вплив води на ефективність подрібнення бурштину, але відсутні такі дані з використанням спирту.

Крім того, застосування електроіскрових розрядів, як способу попередньої обробки сировини до екстрагування, здійснює інтенсифікацію процесу вилучення бурштинової кислоти за рахунок утворення нової площі контакту фаз, збільшення пористості, завдяки чому розчинник може потрапляти глибше в середину твердого матеріалу [124–126].

В Додатку В представлені результати експерименту щодо впливу водного та спиртового середовища на ефективність подрібнення некондиційного бурштину за різних параметрів електроімпульсного розряду.

В результаті електроімпульсного подрібнення бурштину кращі показники, що характеризують ефективність процесу, вдалося отримати в спиртовому середовищі при використанні розрядів з енергією 312,5 Дж на відміну розрядів 1250 Дж, що здійснювались в камерах різної форми. Ці результати підтверджуються впливом амплітуди хвилі тиску, значення яких були розраховані в підрозділі 4.1. При цьому, можливо також кількість та частота підведених розрядів забезпечила додаткове зусилля на формування ударно-хвильового фронту, що сприяло подрібненню бурштину.

#### **4.3. Дослідження процесу екстрагування із бурштину в умовах електроіскрового впливу**

Екстрагування із сировини в об'ємі електроіскровими розрядами здійснюється за рахунок створення ударної хвилі, яка руйнує структуру матеріалу і сприяє створенню високих гідродинамічних умов для переходу розчинних речовин сировини в об'єм рідкої фази. Гідродинамічні імпульси, що виникають при розряді в рідині, формуються двома ключовими факторами: основним - гідравлічним ударом та допоміжним - кавітаційним. Чим коротше імпульс, ніж крутіше його фронт і вище амплітуда, тим коротше і сильніше гідравлічний удар [158, 159]. Розширення каналу в радіальному напрямку

визначається як струмом розряду, так і розвитком гідродинамічного ударно-хвильового процесу в навколишньому рідинному середовищі [162].

Досліджувався вплив кількості розрядів на кінетичні показники процесу екстрагування. Встановлювалося зміна вмісту розчинних сухих речовин в пробах екстракту після кожних 50 розрядів. Результати досліджень узагальнені в Додатку П.

Основаючись на отриманих дослідженнях, можна зробити висновок, що екстрагування цільових компонентів з бурштину доцільно проводити з використанням розрядів, які несуть 312,5 Дж енергії. При цьому розряди в кількості 300–350 розрядів забезпечать отримання спиртового екстракту бурштину з високими якісними показниками.

Отримані графіки представлені як залежності функцій відгуку від сумарної витрати енергії на процес екстрагування. При цьому, значуща перевага використання розрядів з сумарною енергією 312,5 Дж на відміну розрядів 1250 Дж. Проте, якщо подивитися на ці результати з боку кількості вироблених розрядів, видно, що у випадках зміни вмісту сухих речовин, органічних кислот і оптичної щільності екстрактів, застосування однакової кількості розрядів різної енергії дозволяє вказувати на ефективність розрядів з більшою енергією (1250 Дж). Це дає уявлення про вплив енергії розряду на процес екстрагування незалежно від їх кількості. Тобто один розряд більшої енергії призводить до інтенсивнішого подрібнення та вилучення компонентів в розчинник. Але з огляду на енергоспоживання процесу, раціональним буде використання розрядів з меншим значенням одиничної витрати енергії, але більшою кількістю розрядів.

Результатом електроіскрової обробки бурштину є також створення нових мікро- і макропор в матеріалі. В підтвердження цього проведено визначення густини бурштину до і після обробки. Початкова щільність бурштину-сирцю взятого для дослідження становить  $1,127 \text{ г / см}^3$ . Густина бурштину після обробки 190 розрядами і сумарною підведеною енергією 237,5 кДж склала  $1,084 \text{ г / см}^3$ , а після обробки 400 розрядами із загальною енергією

125 кДж густина змінилася до 1,015 г / см<sup>3</sup>. Такі результати підтверджують вплив електроіскрових розрядів на створення пористості твердого тіла, зокрема полімерної структури.

В результаті електроіскрового екстрагування кращі кінцеві показники екстрактів вдалося отримати при використанні розрядів з енергією 312,5 Дж на відміну розрядів 1250 Дж, а саме показники загальної мінералізації, активної кислотності рН і оптичної густини екстрактів. У цьому випадку також варто звернути увагу на фактори, що могли вплинути на такий результат. Очевидно частота підведених розрядів забезпечила додаткове зусилля на формування ударно–хвильового фронту, що викликало утворення більшої пористості матеріалу, що підтверджується зміною густини бурштину.

З огляду на те, що та кількість розрядів, яка застосовувалась дозволяє в повній мірі подрібнити некондиційний бурштин до необхідного розміру, що встановлено гранулометричним аналізом, з якого вібувається інтенсивне вилучення компонентів і прикладання більшої енергії через збільшення кількості розрядів вбачається недоцільним оскільки та додаткова енергія буде продовжувати подрібнювати матеріал без значимого впливу на процес екстрагування.

#### **4.4. Віброекстрагування з попередньо обробленого бурштину електроіскровими розрядами**

Застосування електроіскрових розрядів, як способу інтенсифікації процесу екстрагування, відоме вже досить давно. Також цю операцію проводять як попередню підготовку сировини до вилучення з неї цільових компонентів [162], оскільки електричні розряди в рідкому середовищі подрібнюють матеріал і як відомо, сприяють утворенню додаткової капілярної структури тіла [124–126].

Враховуючи вплив електроіскрового оброблення сировини на зміну його структури, що описується у раніше згаданих результатах цієї роботи,

варто дослідити цей вплив і на екстрагування компонентів з обробленого бурштину.

Для дослідження віброекстрагування з бурштину, який було попередньо оброблено електроіскровими розрядами різної потужності як у водному так і у спиртовому середовищі, відбиралась середня проба із утвореної подрібненої маси розрядами з метою збереження фракційного складу зразка. Відповідно контрольний зразок було обрано як такий, що за своїм фракційним складом наближений до оброблених зразків і мав середньозважений середній розмір часток 500 мкм. Віброекстрагування проводилось за однакових умов для всіх зразків з частотою коливання робочого органу 3 Гц за амплітуди 20 мм. Температура екстрагування сягала температури кипіння спирту – 72 °С, тому на віброекстракторі було встановлено зворотний холодильник для конденсації парів та повернення екстрагенту в реакційний об'єм. Співвідношення рідкої та твердої фаз становило 15:1. Кінетичні характеристики процесу фіксували протягом 300 хв. Для цього в перший період інтенсивного вилучення речовин до 80 хв відбирали проби через кожні 20 хв, після чого наступні відбори проводилися з інтервалом в 60 хв. По завершенню 300 хв екстрагування, отриманий екстракт зливався з апарату та визначався в ньому вміст сухих речовин, органічних кислот, рівень загальної мінералізації, рН, оптична густина, яка в результатах представлена як сума вимірюваних значень на трьох спектральних ділянках з довжиною хвиль 350, 400, 450 нм.

Результати та обговорення дослідження віброекстрагування попередньо обробленого бурштину предсавлені в Додатку Р.

Узагальнюючи результати цього дослідження можна стверджувати, що застосування електроіскрової обробки як способу попередньої обробки матеріалу для інтенсифікації вилучення речовин із бурштину надає швидкісні переваги процесу та дозволяє одержувати екстракти з високим вмістом цільових компонентів. На основі отриманих даних можна рекомендувати використання попередньої обробки бурштину у водному середовищі при застосуванні електроіскрових розрядів з енергією 1250 Дж, що дозволяє

отримати в процесі віброекстрагування розчини з високими якісними показниками. Однак середньозважений вміст органічних кислот, що є основним цільовим компонентом бурштину, буде більшим на 20 % в об'єднаних екстрактах отриманих в результаті обробки розрядами 1250 Дж в спиртовому середовищі та при наступному віброекстрагуванні обробленої сировини.

#### **4.5. Висновки до розділу 4 та рекомендації**

Застосування електроіскрових розрядів в процесах переробки сировини є обґрунтованим ефективністю оскільки дозволяє отримати більший вихід готового продукту, економічністю, адже для оброблення 1 кг сировини необхідно витратити лише 1,4 кВт енергії при тому, що вихід зростає вдвічі. З розрахунку на те, що для оброблення 40 г матеріалу необхідно прикласти енергію 400 разів по 312,5 Дж, що дорівнює 125 кДж. До того ж використання цього явища є доцільним для переробки бурштину як в безпосередньому процесі екстрагування компонентів, так і під час попередньої обробки матеріалу, що дозволяє подрібнити та змінити структуру твердого тіла для інтенсифікації подальшого екстрагування.

Провівши розрахунки гідродинамічних параметрів електроіскрових розрядів, які застосовувалися при обробці бурштину, з'ясовано значимість типу рідкого середовища, в якому відбуваються розряди, та як це впливає на формування значень амплітуди хвиль тиску. При цьому вищі значення амплітуди хвилі тиску, в разі використання етанолу в якості середовища для розрядів, на 8 % більше із застосуванням розрядів меншої потужності (312,5 Дж), ніж розрядів з енергією розряду в 1250 Дж. Оскільки саме цей фактор, а не енергія розряду визначає ступінь подрібнення матеріалу, варто звернути на це увагу в питанні раціональності використання розрядів високої енергії. Крім того, певним чином буде впливати форма камери, в якому відбувається процес, але цей фактор може виноситися для подальших досліджень для даного матеріалу.



Здійснивши гранулометричний аналіз подрібненого бурштину електроіскровими розрядами, визначили, що не зважаючи на розрахункові значення амплітуди хвилі стиснення при обробці у воді, кращі показники ступеню подрібнення спостерігаються саме в етанолі. Однак, якщо розглядати ефективність подрібнення в етанолі, то ступінь подрібнення бурштину була вища у випадку застосування розрядів з енергією 312,5 Дж на 6,7 % на противагу розрядів з більшою енергією 1250 Дж, що схоже до такої ж відмінності в їх амплітуді хвилі стиснення. Разом з тим, бурштин при електроіскровій обробці позбавляється окисної кірки та змінює свій колір, стає помітно світлішим в порівнянні із бурштином-сирцем. В результаті це дозволяє отримати шрот бурштину кращої якості після екстрагування для подальшої переробки в ювелірній галузі.

Результатом електроіскрової обробки бурштину є також створення нових мікро- і макропор матеріалу. Відповідно проведено визначення густини бурштину до і після обробки, що вказує на утворення додаткової пористості сировини.

В результаті електроіскрового екстрагування бурштину кращі кінцеві показники екстрактів отримано при використанні розрядів з енергією 312,5 Дж на відміну розрядів 1250 Дж. Показники загальної мінералізації, активної кислотності рН і оптичної густини екстрактів в момент настання рівноважного стану отримали вищі значення під час добування з застосуванням розрядів 312,5 Дж ніж з розрядами 1250 Дж. Важливо відзначити, що екстракти отримані електроіскровим екстрагуванням бурштину мають відчутний аромат вуглеводнів, які утворилися в результаті електрохімічних змін. Через низьку органолептичну якість таких екстрактів, їхнє застосування в харчовій галузі може обмежуватися.

Досліджуючи вплив електроіскрових розрядів, як попередню обробку бурштину перед віброекстрагуванням з нього компонентів, встановили, що така інтенсифікуюча дія надає кінетичні переваги процесу та дозволяє одержувати екстракти з високим вмістом цільових компонентів. У випадку

використання електроіскрових розрядів лише в якості попередньої обробки сировини, варто проводити підготовчий процес у водному середовищі при застосуванні електроіскрових розрядів з енергією 1250 Дж, що дозволяє отримати в процесі віброекстрагування розчини з високими якісними показниками. Разом з тим у випадку проведення обробки в етанолі, щоб отримати вищий середньозважений вміст органічних кислот в об'єднаних екстрактах, що є основним цільовим компонентом бурштину, доцільно застосовувати розряди 1250 Дж з наступним віброекстрагуванням обробленої сировини.

## **РОЗІДІЛ V. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ НА ОСНОВІ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ВІБРОЕКСТРАГУВАННЯ ЦІЛЬОВИХ КОМПОНЕНТІВ З БУРШТИНУ**

Інтеграція України до світової економічної системи вимагає досягнення технічного рівня харчової та переробної промисловості до міжнародних стандартів. Це передбачає проведення реконструкції та модернізації виробничої бази харчових підприємств, їх оснащення сучасною технікою та впровадження передових технологій, спрямованих на мінімізацію відходів, раціональне використання ресурсів та забезпечення екологічної безпеки, включаючи екстракційні технології. Тому для України світова практика інтенсивного розвитку інноваційної діяльності та підвищення конкурентоспроможності вітчизняного товаровиробника набирає особливого значення.

З цією метою в НУХТ на кафедрі процесів і апаратів харчових виробництв проводяться наукові дослідження в галузі удосконалення технології та апаратурного оформлення екстракційного обладнання на основі використання фізичних ефектів для інтенсифікації процесу, які дозволяють створити наукові основи для розробки сучасних періодичних та безперервних способів виробництва екстрактів.

Розроблені на цій основі екстрактори, починають знаходити промислове застосування для раціонального перероблення рослинної сировини та її відходів незалежно від ступеня її подрібнення. Так, для успішного здійснення періодичних технологій необхідно було внести певні зміни в технологію та апаратурне забезпечення умов періодичного віброекстрагування, визначити оптимальні параметри процесу та теплофізичні характеристики бурштину та продукту екстрагування.

Виконані дослідження в цих напрямках надали можливість розробити нові раціональні конструкції віброекстракторів періодичної дії, методи екстрагування та на їх основі створити нову апаратуру періодичного віброекстрагування бурштинової сировини. В цьому розділі наведено перелік

конструктивних особливостей розроблених нових віброекстракторів, що розкривають зміст даної дисертації в частині апаратного оформлення процесу. Зважаючи на новизну, специфічність віброекстракторів та відсутність літературних джерел за цим напрямом досліджень наведені матеріали можуть бути використані проектно–конструкторськими організаціями та допоможуть в певній мірі розв’язати ряд практичних проблем в даній галузі виробництва.

### **5.1. Розроблення віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером і гнучким контейнером**

Винахід відноситься до області екстракційної техніки з періодичною дією і може знайти застосування в харчовій та фармацевтичній промисловості для виділення цільових компонентів із подрібненої сировини з різною морфологічною структурою, незалежно від механічних властивостей твердої фази та форми її поверхні.

В основі винаходу лежить завдання створення вібраційного екстрактора, який забезпечить ефективне виділення цільових компонентів із сировини різної морфологічної структури. Цей екстрактор буде працювати при широкому спектрі амплітудно-частотних параметрів, забезпечуючи безперервний та періодичний рух твердої та рідкої фаз в робочому об’ємі апарата з максимальними рушійними силами тепло- та масообміну. Це дозволить уникнути утворення застійних зон на всій поверхні апарата і, як результат, підвищить вилучення цільових компонентів із сировини, а також спрости повністю підготовчі операції перед проведенням технологічного процесу.

При зворотно-поступальному русі жорсткого контейнера відбувається утворення турбулентних пульсуючих потоків, які спрямовані як до центральної, так і до периферійної частини апарата. Ці потоки допомагають уникнути застоювання речовин, активно відновлюють поверхню масовіддачі

та сприяють інтенсифікації екстрагувального процесу на рівнях мікро та макроструктур.

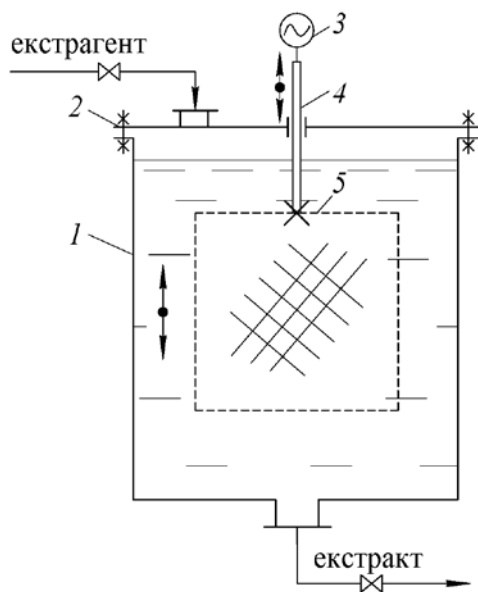


Рис. 5.1. Віброекстрактор періодичної дії з жорстким контейнером

В роботі віброекстрактора з жорстким контейнером перед початком кожного циклу екстрагування проводять очищення контейнера і внутрішніх поверхонь корпусу. Це здійснюється за допомогою промивання водою через відповідні штуцери. Тверду фазу завантажують у контейнер через кришку, яка фіксується на штоку, з'єднаному з віброприводом. Після герметизації апарата кришкою у робочий простір корпусу подається екстрагент, стабілізується температурний режим, після чого вмикається вібропривід і починається основний процес.

Тривалість екстрагування встановлюється згідно з технологічними нормами в залежності від фізико-хімічних та механічних властивостей сировини, а також режимних параметрів процесу, таких як інтенсивність коливань (амплітуда руху контейнера та його частота). Після завершення процесу екстрагування екстракт видаляється з апарата через спеціальний штуцер. Далі відкривається кришка корпусу, із контейнера виймається шрот, а поверхню контейнера регенерують.

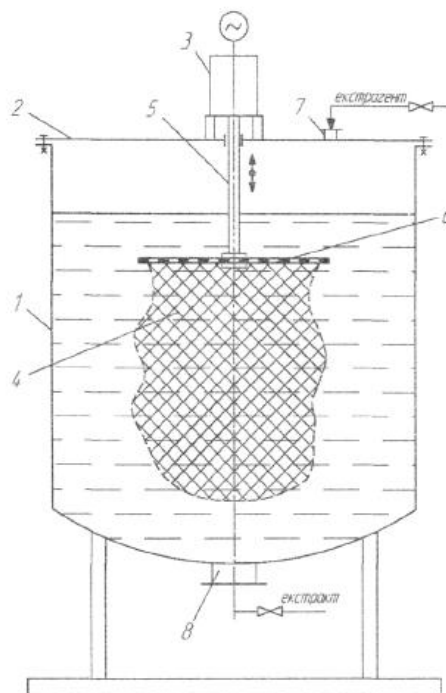


Рис. 5.2. Віброекстрактор періодичної дії з гнучким контейнером

Перед кожним циклом екстрагування віброекстрактора періодичної дії з гнучким контейнером проводиться очищення контейнера 4 та внутрішніх поверхонь корпусу 1. Це виконується шляхом промивання їх водою через відповідні штуцери для подачі та відведення екстрагенту. Після цього тверду фазу завантажують через кришку 2 в контейнер 4, який фіксується за допомогою фланця 6 на штоку 5, що з'єднаний з віброприводом 3. Після герметизації апарата кришкою 2, екстрагент постачається в робочий об'єм корпусу 1 через штуцер 7. Після стабілізації температурного режиму та ввімкнення віброприводу 3 розпочинається основний процес.

Проникна здатність проникної поверхні контейнера (тобто проникність для екстрагента) коригується в залежності від ступеня подрібнення твердої фази.

Результатом роботи цього апарату є можливість покращити процес екстрагування як на мікро-, так і на макрорівні завдяки рівномірному та інтенсивному оновленню поверхні контакту фаз у всьому об'ємі контейнера, а також рівномірному розподілу введеної енергії у всьому об'ємі екстрактора.

Це стосується незалежно від механічних характеристик твердої фази та форми її поверхні.

## **5.2. Розроблення віброекстрактора з надвисокочастотною камерою**

Процес твердофазового екстрагування представляє собою складний процес обміну речовин, який може бути покращений за допомогою вібраційно-пульсаційних впливів [163]. Одночасно з розробкою нових методів покращення масообмінних процесів, сьогодні важливим є створення високоякісного обладнання для виробництва кінцевого продукту. Вибір та розробка конструкцій екстракторів для промислового застосування обумовлені особливостями фізико-механічних характеристик сировини, що піддається екстрагуванню. При цьому враховуються економічні аспекти, а також фактори, що дозволяють отримати найкращі технічні показники процесу.

Таким чином, наша розроблена конструкція екстрактора періодичної дії з віброперемішуючим пристроєм [164, 165] на базі на вищеописаних моделях [166, 167], гарантує інтенсивне вилучення цільових компонентів із сировини. Вона працює при широкому спектрі амплітудно-частотних параметрів, забезпечуючи безперервно-періодичний відносний рух твердої та рідкої фаз в робочому об'ємі апарата при максимальних рушійних силах теплообміну та масообміну, що призводить до ліквідації застійних зон в масштабі всього апарата. Крім того, цей екстрактор стимулює внутрішню молекулярну дифузію сировини за допомогою надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання від магнетрона у відповідній камері екстрактора. Як результат, досягається поглиблене вилучення цільових компонентів із сировини, а також полегшується виконання підготовчих операцій для проведення технологічного процесу.

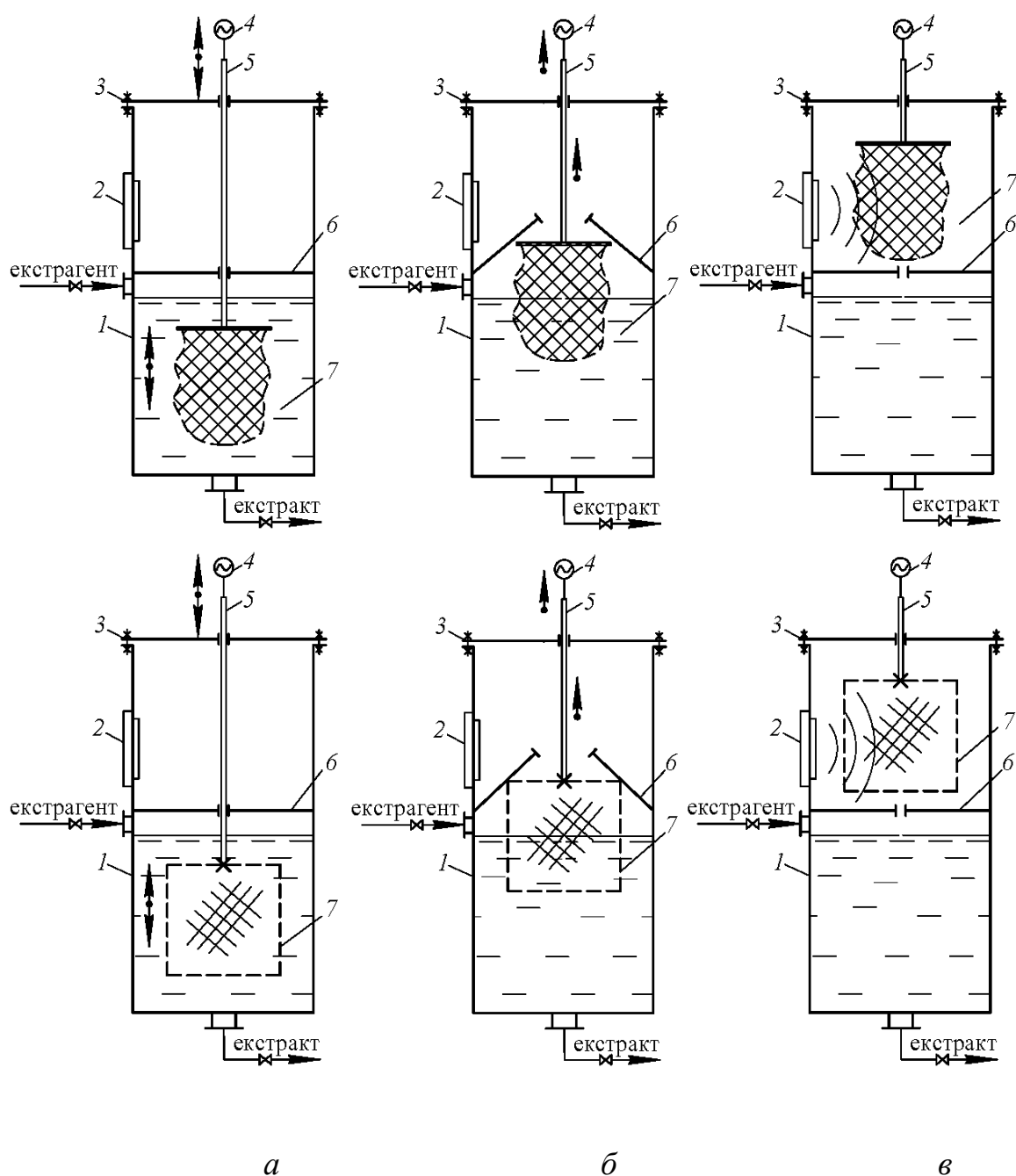


Рис. 5.3. Схема роботи віброекстрактора: *а* – при екстрагуванні сировини; *б* – при проходженні контейнера з нижньої камери у верхню через перегородку; *в* – при НВЧ обробці сировини

Робота екстрактора передбачає періодичні цикли з визначеними етапами. Починаючи з першого етапу, сировину обробляють в полі надвисокочастотних (НВЧ) променів верхньої камери за допомогою магнетрона 2 протягом попередньо встановленого часу. Після цього контейнер з обробленою сировиною переміщується через гнучку перегородку 6 в нижню камеру із екстрагентом, де відбувається другий етап - безпосереднє вилучення



цільових компонентів за рахунок оновлення поверхні контакту фаз при визначеній амплітуді та частоті. Після встановленого часу екстрагування сировини в нижній секції екстрактора, контейнер піднімають у верхню камеру та піддають повторній обробці сировини.

Тривалість екстрагування та кількість його циклів встановлюються згідно з технологічними нормативами, враховуючи фізико-хімічні та механічні властивості сировини, а також режимні параметри процесу, такі як інтенсивність коливань (амплітуда руху контейнера та його частота), а також характеристики НВЧ поля. Після завершення екстрагування, екстракт відводять з апарата через відповідний штуцер, відкривають кришку корпусу 3, виймають контейнер 7, видаляють з нього шрот та відновлюють його поверхню.

При обробці капілярно-пористої сировини в полі НВЧ випромінення сприяє активізації внутрішньої молекулярної дифузії через явище бародифузії [48]. Енергія поля, зосереджуючись в рідкій фазі капілярів сировини, призводить до утворення парових бульбашок, що створює градієнт тиску і періодично просуває рідину від капіляра ближче до поверхні тіла. В результаті, процес виділення розчинених речовин з глибини твердої фази значно прискорюється. Висока знакозмінна турбулентність середовища, що формується віброекстрактором, дозволяє скоротити час зовнішньої дифузії.

Для спрямованого введення енергії безпосередньо до сировини, обробку НВЧ променями слід проводити без участі рідинного середовища. Це реалізовано через розташування камери обробки в окремому відсіку екстрактора з розділенням перегородкою.

Можливість автоматизації та програмування екстрактора робить процес ефективним і зручним для управління.

### **5.3. Розроблення апаратурно–технологічної схеми виробництва бурштинових екстрактів з використанням віброекстрактора періодичної дії**

Розроблений спосіб виробництва та схема відноситься до хімічної технології застосування природніх смол в промисловості для виготовлення харчової продукції та лікарських і фармацевтичних засобів на основі бурштину і спирту етилового.

Етиловий спирт концентрацією 96 % об. є ефективним розчинником для вилучення цільових компонентів, що добре розчиняються в малополярних розчинниках [146]. Він дозволяє вилучити всі цільові компоненти як бурштинову кислоту, етерну олії, розчинну фракцію смоли. Використання водно–спиртової суміші не дозволяє в повній мірі вилучити комплекс речовин, що містяться в бурштині. Крім того, спиртовий екстракт простіше застосовувати в будь–якій промисловій галузі.

Експериментально встановлено, що оптимальною крупністю сировини, необхідної для ефективного проведення процесу буде 0,003 м. Тобто варто проводити стадію підготовки сировини до переробки шляхом її подрібнення до такого геометричного розміру. Для отримання екстракту також можна використовувати некондиційні камені бурштину, що не можуть бути використані для прикрас, та відходи його технічної переробки.

Вибір температури 50–75 °С призводить до інтенсифікації процесу, що дозволяє проводити вилучення компонентів за короткий термін. Завдяки цьому тривалість екстрагування становить 40–80 хвилин в залежності від температурних та гідродинамічних умов. Саме за такий час досягається максимальний вихід екстрактивних речовин, а його збільшення недоцільно з огляду на енергетично–економічну ефективність.

Дослідження показали, що найкращий гідромодуль для вилучення цільових компонентів з бурштину становить 4–10. Такі значення гідромодулю дозволяють повністю змочити об'єм сировини та забезпечити низьке значення опору проходженні дифузії.

У пропонованій моделі вилучення екстракту відбувається в екстракторах із віброперемішувальними пристроями. Ці пристрої створюють інтенсивне перемішування, що сприяє більш швидкому вилученню компонентів з бурштину. Оптимальна частота коливань пристроїв становить 3–9 Гц.

Технічним результатом передбачено створення способу отримання високоякісного екстракту із бурштину на спиртовій основі, який забезпечить поглиблене вилучення біологічно активних речовин та скоротить тривалість процесу виробництва таких екстрактів [168].

Покладена задача отримання водного екстракту бурштину вирішується тим, що спосіб включає такі етапи, як додавання води до екстракту бурштину отриманого шляхом вилучення комплексу цільових компонентів малополярним розчинником та виділення легколеткої фракції розчинника з об'єму утвореної суміші шляхом її відгонки на ректифікаційній колоні [169].

Як зазначалося раніше, для вилучення цільових компонентів бурштину доцільно використовувати малополярні розчинники. При цьому вода в якості екстрагенту не є ефективним розчинником для бурштину. Тому, щоб отримати водний екстракт, необхідно провести заміщення рідинного середовища. До екстракту з малополярним розчинником додають воду, щоб утворити рідинну суміш. Потім, шляхом перегонки, з суміші вилучають малополярний розчинник, залишаючи в об'ємі води комплекс цільових компонентів бурштину. Кількість води, яку потрібно додати до екстракту, можна розрахувати, виходячи з вмісту сухих речовин у вихідному екстракті та бажаного вмісту сухих речовин у водному екстракті. Після додавання води до малополярного екстракту бурштину відбувається процес сольобілізації. У результаті взаємодії розчинених речовин бурштину з водою утворюються міцели та утворюється колоїдний розчин білого кольору.

Отриманий водний екстракт таким способом володіє високим вмістом бурштинової кислоти, мікро– і макроелементами. Наявна в екстракті етерна олія надає йому відповідного аромату та смаку.

Покладена задача отримання прозорого водного екстракту бурштину вирішується тим, що спосіб включає такі етапи, як додавання води до екстракту бурштину отриманого шляхом вилучення комплексу цільових компонентів малополярним розчинником, виділення легколеткої фракції розчинника з об'єму утвореного розчину шляхом її відгонки на ректифікаційній колоні та мікрофільтрацію колоїдного розчину, відповідно корисній моделі, процес фільтрування проводять із застосуванням фільтраційних мембран із розмірами пор 1,2 – 0,2 мкм [170].

Дослідження показали [171], що міцелярний екстракт бурштину можна освітлити за допомогою фільтрування з мембранами із розмірами пор в 1,2 – 0,2 мкм. Отже, для освітлення міцелярного екстракту бурштину необхідно затримати міцели на поверхні фільтрувальної мембрани. Для цього можна використовувати мікрофільтрацію. Щоб отримати прозорий екстракт бурштину на водяній основі, потрібно використовувати відповідні фільтрувальні мембрани, чистий екстракт з яких відповідатиме потрібним стандартам за органолептичними та хімічними показниками. Концентрація цільових речовин у вибраному екстракті після очищення залежить від розміру пор фільтрувальної мембрани. Збільшення температури екстракту сприяє ефективнішій фільтрації, що дозволяє швидше отримати світлий чистий екстракт. При цьому підвищення температури не впливає на якість екстракту.

Задача полягає в розробці апаратурно-технологічної схеми для виробництва прозорого водного екстракту бурштину. Ця схема має за мету досягнення оптимального розміру частинок, ефективного вилучення біологічно-активних речовин з сировини, скорочення тривалості процесу, зменшення витрат екстрагенту, а також безвідходну переробку відходів та отримання високоякісного прозорого екстракту на водній основі. Ці цілі досягаються за допомогою послідовно розташованих устаткування: екстрактора, фільтра, реактора, дистилятора та мембранного фільтра.

Підготовка сировини включає в себе сортування бурштину за розміром частинок та досягнення рекомендованого розміру менше 3 мм для забезпечення ефективного екстрагування.

Віброекстрактор забезпечує більш інтенсивне екстрагування викопної смоли, ніж традиційні методи. Це досягається за рахунок зменшення шару нерухомої рідини та створення конвективних потоків. Завдяки цьому екстрагування відбувається швидше та вилучається більше біологічно активних речовин..

Екстрагент можна повторно використовувати після його відгонки на дистиляторі. Це допомагає зменшити витрати екстрагенту та зробити процес екстрагування більш екологічним. Використовану сировину можна пресувати для отримання бурштинових каменів, які мають високу цінність у ювелірній галузі.

Апаратурно-технологічна схема передбачає переміщення розчинених в екстрагенті компонентів бурштину з легколеткого розчинника у воду шляхом змішування вихідного екстракту з водою у реакторі та подальшого розділення рідинної суміші на дистиляторі. Це дозволяє підвищити корисні властивості екстракту, концентруючи важливі компоненти у водній частині під час утворення рідинного розчину з чітко визначеною кількістю води. Після відгону легколеткого розчинника утворюється комплекс розчинених компонентів бурштину, що підвищує його біологічну цінність.

У зв'язку з утворенням міцел у екстракті при змішуванні води та екстрагента передбачено механічне розділення цього колоїдного розчину за допомогою мембранного фільтру.

Ця послідовність обладнання, від підготовки сировини до ємності готового продукту, дозволяє отримати високоякісний, готовий до використання, прозорий водний екстракт бурштину для різних галузей промисловості.

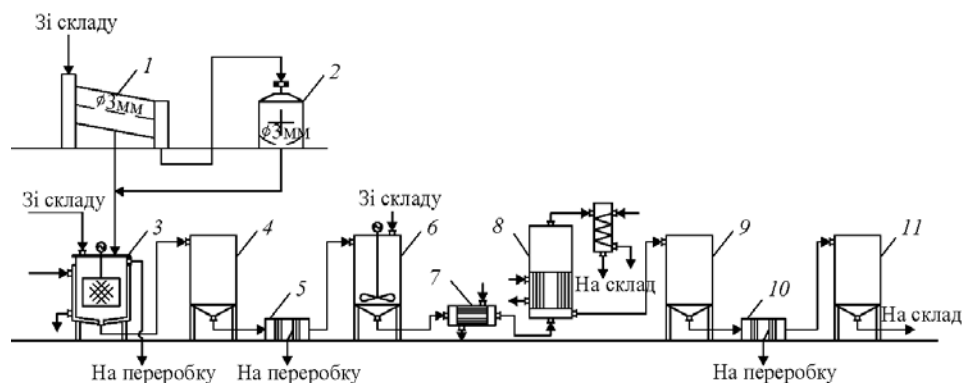


Рис. 5.4. Апаратурно–технологічної схеми виробництва прозорого водного екстракту бурштину: 1 – ситовий сепаратор; 2 – дробарка; 3 – екстрактор; 4 – збірник екстракту; 5 – фільтр–прес; 6 – реактор; 7 – теплообмінник; 8 – дистилятор; 9 – збірник водного екстракту; 10 – мембранний фільтр; 11 – збірник прозорого водного екстракту

Апаратурно–технологічна схема працює наступним чином. Сировину спочатку фракціонують на ситовому сепараторі 1. Крупна фракція, що не пройшла через сито з отворами 3 мм, подрібнюються дробаркою 2 до такого розміру, щоб пройти через сито дробарки. Потім суміш подається до екстрактора 3 для обробки екстрагентом. На відміну від стандартного підходу, використовується віброекстрактор з жорстким контейнером.

Після цього екстракт перекачують у збірник 4, фільтрують на фільтр-пресі 5 та направляють у реактор 6. Потім перероблену сировину вивантажують з екстрактора для подальшої обробки.

У реакторі 6 формується рідинна суміш екстрагента та води. Цю суміш розділяють на дистиляторі 8 з попереднім підігрівом у підігрівачі 7. Після відгону легколеткого екстрагента, водний концентрат перекачують до збірника водного концентрату екстракту 9. Для отримання прозорого екстракту використовується механічне освітлення на установці мембранного фільтрування 10, після чого готовий продукт направляють до збірника 11.

Цей процес дозволяє отримати високоякісний прозорий водний екстракт бурштину з оптимальним гранулометричним складом сировини, глибоким вилученням біологічно-активних речовин з викопної смоли, скороченням часу процесу та зменшенням витрат екстрагенту, безвідходним переробленням

шроту, а також отриманням на виході високоякісного прозорого екстракту на водній основі [172].

На предсавлені технічні та технологічні рішення отримано патенти на корисну модель (Додаток С) та розробка передбачена для реалізації в проєкті виробництва питної води з екстрактом бурштину на ТОВ «Мігма» (Додаток Т).

#### **5.4. Економічне обґрунтування реалізації технічного рішення**

Традиційні промислові методи вилучення цільових компонентів мають свої обмеження, пов'язані з певними проблемами, які виникають у екстракторах. Зокрема, ці проблеми включають ефект екранування, байпасні та застійні зони, що зменшують активну поверхню фазової взаємодії. Усі ці проблеми спричиняють зменшення ефективності вилучення цільових компонентів. Однак, запропонована конструкція віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером може подолати ці обмеження і поліпшити процес вилучення цільових компонентів.

Цей проєкт має на меті впровадження екстрактора з періодичною дією, що має вібраційну систему перемішування. Ця конструкція дозволяє забезпечити постійне оновлення поверхні фазового контакту між екстрагентом і сировиною у всьому робочому об'ємі пристрою. Як наслідок, це призводить до збільшення продуктивності екстрактора вилучення сухих речовин під час виробництва екстрактів. Крім того, такий екстрактор може бути використаний у малотонажних виробництвах. Розроблений екстрактор відноситься до технологічного обладнання, що застосовується в харчовій та фармацевтичній промисловості. Він здатний ефективно використовуватись у процесі виробництва екстрактів з бурштину. При русі контейнера у зворотно–поступальному напрямку відбувається створення турбулентних пульсуючих потоків. Ці потоки спрямовані як до периферії апарата, так і до його центральної частини. Вони допомагають усунути зони застою та інтенсифікують процес екстрагування на мікро– і макрорівні.

Оригінальна конструкція контейнера, а також можливість регулювання амплітуди та частоти коливань в достатньому діапазоні дозволяють обробляти структуру твердого тіла, таку як бурштин. Це значно підсилює процес екстрагування та скорочує його тривалість. Завдяки цим особливостям екстрактора можливо досягти більш ефективного вилучення компонентів з бурштину та зменшити час, необхідний для проведення процесу.

У процесі екстрагування з використанням вібросистеми у вигляді жорсткого контейнера, створюються потужні турбулізуючі струмені, які забезпечують постійне оновлення поверхні контакту між рідкою і твердою фазами. Це також призводить до рівномірного розподілу енергії у всьому робочому об'ємі апарата. Використання такого екстрактора в процесі екстрагування з бурштину дозволяє досягти значного збільшення продуктивності виробництва екстрактів за рахунок вилучення більшої кількості цільових компонентів. Як зазначено в порівняльному аналізі способів екстрагування в цій дисертації, досягнути рівноважної концентрації системи при віброекстрагування вдається за 220 хв, тоді як традиційний перколяційний метод триває довше і становить 380 хв. Отже, з огляду на очевидну економічну доцільність та технічну можливість впровадження нового вібраційного екстрактора, використання його виробництвом екстрактів з бурштину є обґрунтованим рішенням. Крім того, проведення електроіскрового оброблення сировини перед екстрагуванням дозволить отримати вдвічі вищий вихід сухих речовин, що можна також розглядати як спосіб інтенсифікації процесу. При цьому відомо, що для оброблення 1 кг сировини необхідно витратити 1,4 кВт енергії. Економічна ефективність даної розробки може бути підтверджена розрахунками представленими в Додатку У. Звідки отримаємо такі техніко-економічні показники проєкту:



Таблиця 5.1. – Техніко-економічні показники проекту

| №  | Показники                                                            | Одиниці виміру         | Проект              |
|----|----------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|
| 1  | Виробнича потужність                                                 | л/год                  | 30                  |
| 2  | Виробнича програма у натуральному виразі<br>вартісному виразі        | л/рік<br>тис.грн / рік | 52 800<br>3 865 847 |
| 3  | Чисельність робітників основного виробництва $\text{Ч}_{\text{пвп}}$ | чол.                   | 1                   |
| 4  | Приріст продуктивності праці                                         | л/чол.                 | 52 800              |
| 5  | Додаткові капітальні витрати                                         | грн.                   | 334 080             |
| 6  | Загальний прибуток                                                   | грн.                   | 792 000             |
| 7  | Чистий прибуток                                                      | грн.                   | 594 000             |
| 8  | Дисконтований термін окупності                                       | роки                   | 0,6                 |
| 9  | Індекс прибутковості                                                 | -                      | 1,78                |
| 10 | Індекс доходності.                                                   | -                      | 7,9                 |
| 11 | Період повернення інвестицій (звичайний)                             | роки                   | 0,4                 |
| 12 | Чистий приведений дохід (або чиста теперішня вартість)               | грн.                   | 2 307 140           |

Після проведення розрахунків можна зробити висновок, що даний проект слід впроваджувати, він є економічно-ефективним. Про це свідчать такі показники, як:

- індекс доходності  $ID = 7,9$ ,  $7,9 > 1$
- індекс прибутковості  $IP = 1,78$ ,  $1,78 > 0$
- гарантовано проект окупається за 5 місяців.

## **5.5. Висновки до розділу 5 та рекомендації практичного використання розроблених технічних рішень віброекстрагування цільових компонентів з бурштину**

Інтенсифікація екстракційних процесів на всіх масштабних рівнях та підвищення ефективності виробництва на цій основі, належить до актуальних проблем сучасної харчової технології. Разом з тим складність процесу твердофазового екстрагування обґрунтовується впливом на кінетику вилучення великої кількості складових, що важко піддаються моделюванню та аналізу. Тому в представленій роботі концепція єдиних кінетичних закономірностей процесу екстрагування отримала певний розвиток і як результат втілена в нові конструктивні рішення віброекстрагування цільових компонентів з бурштину. За розділом сформульовано наступні висновки:

1. Недоліком більшості існуючих віброекстракторів періодичної дії для отримання екстрактів із бурштинової сировини, їх процесно–апаратних показників, є складність конструкцій, не зручність проведення операцій завантаження сировини та подальшого вивантаження проекстрагованого шроту, що призводить до подовженої тривалості підготовчих операцій;
2. Запропоновані технічні рішення дозволяють покращити процес екстрагування на мікро- та макрорівнях, завдяки рівномірному оновленню контакту між фазами у всьому контейнері та рівномірному розподілу енергії у всьому екстракторі, незалежно від властивостей твердої фази;
3. Розроблена апаратно–технологічна схема з віброекстрактором передбачає заміну рідкого середовища розчинених компонентів з легколеткого розчинника на воду. Це призводить до підвищення корисних компонентів у водній фазі, що формується під час утворення рідинної суміші з чітко визначеною кількістю води. Після відгону легколеткого розчинника утворюється комплекс розчинених компонентів бурштину, що підвищує його біологічну цінність;

4. Представлені результати апаратурного оформлення належать до екстракційної техніки періодичної дії. Вони можуть знайти застосування у харчовій та фармацевтичній промисловості для вилучення компонентів із подрібненої сировини з різною морфологічною структурою, незалежно від властивостей твердої фази.
5. Застосування представлених технічних рішень має економічне обґрунтування ефективності від впровадження в виробництво.

Результати роботи рекомендуються для впровадження в навчальний процес при підготовці фахівців у ЗВО з напрямів: "Харчові технології та інженерія", "Біотехнологія біологічно активних речовин", "Хімічна технологія".

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі запропоновано рішення науково-технічної задачі використання низькочастотних механічних коливань для інтенсифікації процесу періодичного екстрагування цільових компонентів з бурштину та удосконаленню ефективних конструкцій віброперемішувальних пристроїв та екстракторів. Результати виконання відповідних комплексних досліджень надають можливість зробити такі висновки та рекомендації:

1. Аналіз традиційних способів переробки бурштину підтвердив необхідність розроблення нових ефективних процесів для одержання високоякісних продуктів переробки бурштину з подальшим застосуванням в харчовій, хімічній, фармацевтичній галузях.

2. Сучасний стан апаратурного забезпечення процесу екстрагування демонструє використання традиційного обладнання, що потребує необхідність застосування інтенсивних гідродинамічних режимів, які оновлюють поверхню взаємодіючих фаз.

3. Дослідження поглинальної здатності бурштину підтвердило його спроможність накопичувати розчинник, що вказує на наявність пористої структури тіла достатньої для проведення екстрагування цільових компонентів з нього. Таким чином вагове набухання бурштину в етанолі склало  $23 \pm 0,5 \%$ .

4. Встановлено дифузійні властивості викопного бурштину. Результати узагальнені рівняннями регресії, які встановлюють зв'язок виходу цільових компонентів сировини від фракційного складу сировини, температури, гідромодуля, тривалості, що дозволило визначити оптимальні режимні параметри процесу (частота коливань віброперемішувального пристрою 2–9 Гц, амплітуда 10–20 мм, гідромодуль 4–10:1, температура 55–75 °C та середньої крупності частинок сировини 1–3 мм.)

5. Встановлено мікроелементний склад, склад летких речовин та антиоксидантні властивості екстрактів бурштину, в якому 81 – 93 % від

загального досліджуваного вмісту мікроелементів є Цинк та Алюміній та рівень їх токсичних доз в отриманих екстрактах;

6. Виходячи з умов взаємодії малополярних розчинників та сировини при віброекстрагуванні досліджено зовнішній масообмін під час використання віброперемішуючих тарілок з різною перфорацією з використанням модельної сировини. Результати узагальнені математичним описом, що встановлює зв'язок інтенсивності масообміну з гідродинамічними умовами.

7. Встановлено, що електроіскрова обробка бурштину перед його екстрагуванням 250 розрядами з напругою 50 кВт та потужністю 15,6 кДж кожен, суттєво інтенсифікує внутрішнє та зовнішнє масоперенесення та підвищує якість екстракту за рахунок збільшення поверхні контакту фаз та розриву полімерних ланцюгів бурштину.

8. Встановлено вплив режимних та технологічних параметрів на процес екстрагування при періодичному віброекстрагуванні бурштину на розроблених конструкціях апаратів. Доведено, що найбільш ефективно переробляти бурштин при частоті коливань віброперемішувального пристрою в межах 2–9 Гц, амплітуді 10–20 мм, гідромодулі 4–10:1, температурі 55–75 °С та середньої крупності частинок сировини 1–3 мм. При цьому досягається максимальний вихід цільових компонентів та забезпечується висока якість екстракту.

9. Дослідженнями встановлено, що попереднє плавлення бурштину з подальшим екстрагуванням етанолом дозволяє отримати в 1,5 - 2 рази більший вихід сухих речовин порівняно з екстрагуванням сирцю без плавлення за тих самих умов. Однак використання таких екстрактів бурштину в харчовій галузі обмежене через його властивий неприємний вуглеводневий запах.

10. Розроблено методику визначення вмісту органічних кислот в екстрактах бурштину, що відзначається своєю простотою та може

використовуватися в технохімічному контролі процесу виробництва екстрактів.

11. Експериментально обґрунтовано ефективність та доцільність застосування етанолу як екстрагента при віброекстрагуванні з бурштину;

12. Встановлено, що попереднє плавлення бурштину перед екстрагуванням етанолом дозволяє в 1,5 – 2 рази збільшити вихід сухих речовин;

13. Експериментально підтверджено в межах порівняльного аналізу екстрактивних властивостей та хімічного складу балтійського та українського бурштину, що вони відрізняються залежно від місця його видобутку. Результати екстрагування сухих речовин з бурштину свідчать про більший в 9 разів вихід з українського бурштину ніж з балтійського такої ж фракції 1,0 мм. Результати газової хроматографії вказали, що бурштинова кислота в екстрактах отриманих з балтійського бурштину має в  $2,5 \pm 0,3$  рази більшу концентрацію в порівнянні з українським. Отриманий екстракт українського бурштину має вищу антиоксидантну властивість на відміну від балтійського.

14. Аналіз методом ABTS+ вказав на більші значення антиоксидантної активності саме в крупнішій фракції, що може констатувати про зосередженість антиоксидантних компонентів бурштину, які діють на катіон–радикали, ближче до периферії часток та в окислювальній кірці. При цьому більша відмінність за фракціями спостерігається в українському викопному бурштині 35 %, який інтенсивніше піддається окислюванню поверхні, ніж в балтійському бурштині винесеного морем 3 %, що також підтверджує гіпотезу про розподіл антиоксидантних компонентів в об'ємі частинки бурштину.

15. Виконано ескізні проекти нових конструкцій віброекстракторів та віброперемішуючих пристроїв, здатних забезпечувати поглиблену переробку бурштину, а також ескізний проект віброекстрактора з надвисокочастотною камерою з проміжною обробкою сировини в полі мікрохвильового випромінення. Технічна новизна апаратів підтверджена патентами України.

16. Обґрунтовано та розроблено принципову апаратурно-технологічну схему поглибленої переробки бурштину із застосуванням періодичного віброекстрагування. Технічна новизна підтверджена патентом України.

17. Результати дисертаційної роботи впроваджуються у навчальний процес при підготовці фахівців напряму «Харчові технології» та «Хімічні технології» при вивченні дисциплін «Процеси і апарати харчових виробництв» та «Процеси і апарати хімічних виробництв», а також використані ТОВ «Мігма», м. Київ під час проєктування виробництва питної води з екстрактом бурштину, що підтверджено відповідним актом впровадження.

### Список використаних джерел

1. Langenheim, J. (2003). *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*. Portland: Timber Press Inc.
2. Synoradzki, L., Arct, J., Safarzyński, S., Hajmowicz, H., Sobiecka, A., Dankowska, E. (2012). Characteristics and application of Baltic amber in pharmaceutical and cosmetic industries. *Przemysl Chemiczny*, 91(1), 89-94.
3. Mikučionienė, D., Milašius, R., Daugelavičius, R., Ragelienė, L., Venslauskaitė, N., Ragaišienė, A., Rukuižienė, Ž. (2016) Preliminary investigation into the antimicrobial activity of an electrospun polyamide nanofibrous web with micro particles of Baltic amber. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 24(5), 34-37. <https://doi.org/10.5604/12303666.1215524>
4. Mills, J., White, R. P., & Gough, L. J. (1984). The chemical composition of Baltic amber. *Chemical Geology*, 47(1-2), 15-39. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(84\)90097-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(84)90097-4)
5. Islas, C. A., Suelves, I., Carter, J. F., Herod, A. A., & Kandiyoti, R. (2001). Structural characterisation of Baltic amber and its solvent extracts by several mass spectrometric methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(11), 845-856. <https://doi.org/10.1002/rcm.306>
6. Menor-Salván, C., Simoneit, B. R., Ruiz-Bermejo, M., & Alonso, J. B. (2016). The molecular composition of Cretaceous ambers: Identification and chemosystematic relevance of 1,6-dimethyl-5-alkyltetralins and related bisnorlabdane biomarkers. *Organic Geochemistry*, 93, 7-21. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.12.010>
7. Schmitt, S., Schaeffer, P., Adam, P., Féliu, C., Schneider-Schwien, N., Minni, D., Châtelet, M., Boes, E., Azar, D., & Nel, A. (2021). Structural investigation of the macromolecular component of baltic amber by selective chemical degradation. In 30th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2021), September 2021 (Vol. 2021, pp. 1-2). European Association of Geoscientists & Engineers. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202134076>



8. Сребродольский, Б.И. (1980). *Янтарь Украины*. Киев: Наукова думка.
9. Malanchuk, Z., Moshynskyi, V., Malanchuk, Y., & Korniienko, V. (2018). Physico-Mechanical and Chemical Characteristics of Amber. *Solid State Phenomena*, 277, 80–89. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.277.80>
10. Al-Tamimi, W. H., Al-Saadi, S. A. A. M., & Burghal, A. A. (2020). Antibacterial activity and GC-MS analysis of Baltic amber against pathogenic bacteria. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 29(11s), 611–618.
11. Warmka, L. (2017). Compounds Found in Baltic Amber and Their Potential Medicinal Uses—A URS Project. [Accessed on 24 December 2021]. Available online: <https://hdl.handle.net/11299/190676>
12. Suzuki, S. O., Abe, J., Kudo, Y., Shirai, M., & Kimura, K. (2020). Inhibition of melanin production and promotion of collagen production by the extract of Kuji amber. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 84(3), 518–525. <https://doi.org/10.1080/09168451.2019.1693251>
13. Maruyama, M., Kobayashi, M., Uchida, T., Shimizu, E., Higashio, H., Ohno, M., Uesugi, S., & Kimura, K. (2018). Anti-allergy activities of Kuji amber extract and kujigamberol. *Fitoterapia*, 127, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2018.02.033>
14. Kimura, K. (2019). Studies of novel bioprobes isolated from rare natural sources using mutant yeasts. *The Journal of Antibiotics*, 72(8), 579–589. <https://doi.org/10.1038/s41429-019-0189-5>
15. Sogo, E., Zhou, S., Haeiwa, H., Takeda, R., Okazaki, K., Sekita, M., Yamamoto, T., Yamano, M., & Sakamoto, K. (2021). Amber Extract Reduces Lipid Content in Mature 3T3-L1 Adipocytes by Activating the Lipolysis Pathway. *Molecules*, 26(15), 4630. <https://doi.org/10.3390/molecules26154630>
16. Luo, Y., Zhou, S., Haeiwa, H., Takeda, R., Okazaki, K., Sekita, M., Yamamoto, T., Yamano, M., & Sakamoto, K. (2021). Role of amber extract in protecting SHSY5Y cells against amyloid  $\beta$ 1-42-induced neurotoxicity.

*Biomedicine & Pharmacotherapy*, 141, 111804.  
<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111804>

17. Menor-Salván, C., Simoneit, B. R., Ruiz-Bermejo, M., & Alonso, J. B. (2016b). The molecular composition of Cretaceous ambers: Identification and chemosystematic relevance of 1,6-dimethyl-5-alkyltetralins and related bisnorlabdane biomarkers. *Organic Geochemistry*, 93, 7–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.12.010>

18. Tian, Y., Zhou, S., Takeda, R., Okazaki, K., Sekita, M., & Sakamoto, K. (2021). Anti-inflammatory activities of amber extract in lipopolysaccharide-induced RAW 264.7 macrophages. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 141, 111854.  
<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111854>

19. Misal, U. S., Joshi, S. A., & Shaikh, M. M. (2016). Delayed recovery from anesthesia: A postgraduate educational review. *Anesthesia, essays and researches*, 10(2), 164–172. <https://doi.org/10.4103/0259-1162.165506>

20. Mironov, O. L., Kachalova, N. M., Dzyuba, O. I., & Bogza, S. L. (2017). Complex of biologically active amber compounds: method of production, properties and application. In *Modern aspects of human health* (pp. 247-251).

21. Pawlak, K., Kilian, H., Macierzynska, E., Kaczmarska, H., Wiejacka, J., Kaszczyk, G., & Kwiecinska, D. (2002). *Cosmetic and perfume products with amber* (CA2382627A1).

22. Cauchard, J.-H., Bonte, F., & Archambault, J.-C. (2008). *Cosmetic composition containing an amber extract* (US7887858B2).

23. Sawaguchi, M., Sawaguchi, Y., & Nakao, K. (2001). *Amber ingredient-containing agent* (JP2001131048A).

24. Gaidukovs, S., Lyashenko, I., Rombovska, J., & Gaidukova, G. (2016). Application of amber filler for production of novel polyamide composite fiber. *Textile Research Journal*, 86(20), 2127-2139.  
<https://doi.org/10.1177/0040517515621130>

25. Geoppert, H. K., & Berendt, G. K. (1845). *Die im Bernstein befindlichen organischen Reste der Vorwelt*. Berlin.

26. Dahms, P. (1922). Hohlräume und Wassereinschlüsse in Bernstein. *Centralblatt für Mineralogie*, 11(327).
27. Kawasaki, K., Sekita, Y., & Kanou, K. (1962). The extension of nylon 6 as a function of the extent and nature of sorbed water. *Journal of Colloid Science*, 17(9), 865-871. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(62\)90065-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90065-X).
28. Симха, Г. В. (2016). Горілка «Бурштинівка» (UA108098U).
29. Компанець, М. О., Міронов, О. Л., Попов, А. Ф., & Качалова, Н. М. (2019). Сучасні технології ефективної флюїдної екстракції викопних смол. *Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин*, 2(1), 78-84.
30. Міронов, О.Л. та ін. (2017). Комплекс біологічно-активних сполук бурштину: спосіб отримання, властивості та застосування. *Сучасні аспекти збереження здоров'я людини*, 1, 247–251.
31. Федосеева Е. (2017). Бывает ли мёд из янтаря?. *Аргументы и факты*, 81
32. Matuszewska, A., & Czaja, M. (2002). Aromatic compounds in molecular phase of Baltic amber—synchronous luminescence analysis. *Talanta*, 56(6), 1049-1059. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00610-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00610-5).
33. Tzia, C., & Liadakis, G. (2003). *Extraction Optimization in Food Engineering*. Taylor & Francis.
34. Аксельруд, Г.А. (1959). *Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел*. Львов. политехн. ин-т.
35. Schwartzberg, H. G., & Chao, R. Y. (1982). Solute diffusivities in leaching processes. *Food Technol*, 2(2), 73-86.
36. Lebrun, L., & Junter, G. A. (1993). Diffusion of sucrose and dextran through agar membranes. *Enz Microb Techn*, 15, 1057-1062.
37. Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (3rd ed.). Cambridge University Press.
38. Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press.

39. Aguilera, J. M., & Lillford, P. J. (1996). Microstructure as applied to food engineering. In P. Fito, E. Ortega-Rodríguez, & G. V. Barbosa-Cánovas (Eds.), *Food Engineering 2000* (pp. 20–36). Chapman and Hall.
40. L. Rakotondramasy-Rabesiaka, J.-L. Havet, C. Porte, & H. Fauduet. (2009). Solid–liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L.—Kinetic modelling of influential parameters. *Industrial Crops and Products*, 29(2–3), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.10.001>
41. Slabi, S. A., Mathe, C., Basselin, M., Framboisier, X., Ndiaye, M., Galet, O., & Kapel, R. (2020). Multi-objective optimization of solid/liquid extraction of total sunflower proteins from cold press meal. *Food Chemistry*, 126423. doi:10.1016/j.foodchem.2020.126423
42. Коляновська, Л.М., Бандура, В.М., & Жегалюк, О.В. (2012). Застосування теорії подібності в моделюванні процесу екстрагування під впливом мікрохвильового поля. *Технічні науки: Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету*, 11(65), 273-277.
43. Бандура, В.М., Котов, Б.І., & Калініченко, Р.А. (2018). Математичні моделі режимів функціонування екстракторів з мікрохвильовим підведенням теплоти. *Енергетика і автоматика*, 5, 183-194. <http://dx.doi.org/10.31548/energiya2018.05.183>
44. Бандура, В.М., & Коляновська, Л.М. (2013). Розробка алгоритму розрахунку екстрактора з електромагнітним інтенсифікатором. *Наукові праці НУХТ*, 52, 62-68.
45. Бандура, В.М. (2021). *Науково-практичне обґрунтування енергоефективних технологій переробки олійної сировини на основі механічних та електромагнітних інтенсифікаторів* [Дис. д-р техн. наук, Одеська національна академія харчових виробництв]. Репозитарій ОНАХТ.
46. Левтринська, Ю.О., Зиков, О.В., & Терзієв, С.Г. (2017). Математичне моделювання та оптимізація мікрохвильового протитечійного екстрактора. *Наукові праці ОНАХТ*, 81(1), 157-163. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v81i1.694>

47. Левтринська, Ю. О., Терзієв, С. Г., & Зиков, О. В. (2017). Моделювання теплотехнологій виробництва концентрованих екстрактів кави. *У Енергія. Бізнес. Комфорт* (с. 47-48). Одеська національна академія харчових технологій.
48. Левтринська, Ю.О. (2017). *Екстрагування кави у мікрохвильовому апараті безперервної дії* [Дис. канд. техн. наук, Одеська національна академія харчових технологій]. Репозитарій ОНАХТ.
49. Гумницький, Я. М., Атаманюк, В. М., & Симак, Д. М. (2017). Кінетика екстрагування міді сульфату з пористих частинок. *Інтегровані технології та енергозбереження*, 4, 23-27.
50. Люта, О. В., & Симак, Д. М. (2018). Екстрагування розчинної твердої фази з шару пористого інертного середовища. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 886, 165-170.
51. Симак, Д.М. (2019). *Науково-теоретичні основи масообміну у системах з твердою фазою* [Дис. д-ра техн. наук, Сумський державний університет].
52. Zavialov, V., Decanskiy, V., Lobos, A., Misyura, T., & Bodrov, V. (2015). Mathematical modeling of mass transfer in periodic vibroextraction from herbal raw material. *Наукові праці НУХТ*, 21(4), 131-136.
53. Зав'ялов, В. Л., Мисюра, Т. Г., Запорожець, Ю. В., & Попова, Н. В. (2019). Вплив режимних параметрів на кінетику безперервного віброекстрагування з рослинної сировини. *Наукові праці НУХТ*, 25(5), 83-91.
54. Zavialov, V., Bodrov, V., Misyura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., & Dekanskiy, V. (2015). Development of mathematical models of external mass exchange under conditions of vibroextraction from vegetable raw materials. *CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY*, 9(3), 367-374.
55. Simeonov, E. i Koleva, V. (2012). Solid-liquid Extraction of Tannins from Geranium Sanguineum L. – Experimental Kinetics and Modelling. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 26 (3), 249-255.

56. Cissé, M., Bohuon, P., Sambe, F., Kane, C., Sakho, M., & Dornier, M. (2012). Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*, 109(1), 16–21. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.10.012
57. Xavier, L., Freire, M. S., & González-Álvarez, J. (2019). Modeling and optimizing the solid-liquid extraction of phenolic compounds from lignocellulosic subproducts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9, 737–747. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00401-9>
58. Jokic, S., Velic, D., Bilic, M., Bucic-Kojic, A., Planinic, M., & Tomas, S. (2010). Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. *Czech Journal of Food Science*, 28(3), 206–212.
59. Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216–1219
60. Jurinjak Tušek, A., Benković, M., Belščak Cvitanović, A., Valinger, D., Jurina, T., & Gajdoš Kljusurić, J. (2016). Kinetics and thermodynamics of the solid-liquid extraction process of total polyphenols, antioxidants and extraction yield from Asteraceae plants. *Industrial Crops and Products*, 91, 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.015>
61. Sovová, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>—I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, 49(3), 409–414. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8).
62. Mkaouar, S., Gelicus, A., Bahloul, N., Allaf, K., & Kechaou, N. (2016). Kinetic study of polyphenols extraction from olive (*Olea europaea* L.) leaves using instant controlled pressure drop texturing. *Separation and Purification Technology*, 161, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.002>.
63. Garcia-Perez, J. V., García-Alvarado, M. A., Carcel, J. A., & Mulet, A. (2010). Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. *Journal of Food Engineering*, 101(1), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.06.008>

64. Segovia, F. J., Corral-Pérez, J. J., & Almajano, M. P. (2016). Avocado seed: Modeling extraction of bioactive compounds. *Industrial Crops and Products*, 85, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.005>.
65. Sánchez Guerrero, M., Sineiro Torres, J., & Nuñez, M. J. (2008). Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace: Optimization and modelling. *Bioresource Technology*, 99(5), 1311-1318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.009>.
66. Zhu, R., Jiang, S., Li, D., Law, C. L., Han, Y., Tao, Y., Kiani, H., Liu, D., & Liu, D. (2022). Dehydration of apple slices by sequential drying pretreatments and airborne ultrasound-assisted air drying: Study on mass transfer, profiles of phenolics and organic acids and PPO activity. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 75, 102871. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102871>.
67. Tao, Y., Wu, Y., Han, Y., Chemat, F., Li, D., Show, P. L., & Loke, P. (2020). Insight into mass transfer during ultrasound-enhanced adsorption/desorption of blueberry anthocyanins on macroporous resins by numerical simulation considering ultrasonic influence on resin properties. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122530>.
68. Xu, H., Fei, Q., Manickam, S., Li, D., Xiao, H., Han, Y., Show, P. L., Zhang, G., & Tao, Y. (2022). Mechanistic study of the solid-liquid extraction of phenolics from walnut pellicle fibers enhanced by ultrasound, microwave and mechanical agitation forces. *Chemosphere*, 309(Part 1), 136451. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136451>.
69. Karacabey, E., Bayindirli, L., Artik, N., & Mazza, G. (2013). Modeling solid-liquid extraction kinetics of trans-resveratrol and trans- $\epsilon$ -viniferin from grape cane. *Journal of Food Process Engineering*, 36(1), 103-112. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2011.00660.x>
70. Hawthorne, S. B., Poppendieck, D. G., Grabanski, C. B., & Loehr, R. C. (2001). PAH release during water desorption, supercritical carbon dioxide extraction, and field bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 35(22), 4577-4583.

71. Zwietering, M. H., De Koos, J.-T., Hasenack, B.-E., De Wit, J.-C., & Van't Riet, K. (1991). Modeling of bacterial growth as a function of temperature. *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 1094-1101..
72. Pin, K. Y., Luqman Chuah, A., Abdull Rashih, A., Rasadah, M. A., Law, C. L., & Choong, T. S. Y. (2009). Solid-liquid extraction of betel leaves (*Piper betle* L.). *Journal of Food Process Engineering*, 34(3), 549-565. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2009.00395.x>
73. Levek, C. A., Hamerski, F., Ribani, R. H., & da Silva, V. R. (2022). Solid-liquid extraction of soluble carbohydrates from soybean meal: An experimental study, kinetics, and modeling. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 65. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2022210662>
74. Winitorn, A., Douglas, P. L., Douglas, S., Pongampai, S., & Teppaitoon, W. (2008). Modeling the extraction of valuable substances from natural plants using solid-liquid extraction. *Chemical Engineering Communications*, 195(11), 1457-1464. <https://doi.org/10.1080/00986440801967288>
75. Dibert, K., Cros, E., & Andrieu, J. (1989). Solvent extraction of oil and chlorogenic acid from green coffee, Part II: Kinetic data. *Journal of Food Engineering*, 10, 199-214.
76. Simeonov, E., Tsibranska, I., & Minchev, A. (1999). Solid-liquid extraction from plants: Experiment kinetics and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 73, 255-259.
77. Cacace, J. E., & Mazza, G. (2003). Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from miller berries. *Journal of Food Engineering*, 59, 379-389.
78. Wongkittipong, R., Prat, L., Damronglerd, S., & Gourdon, C. (2004). Solid-liquid extraction of andrographolide from plants – experimental study, kinetic reaction and model. *Separation and Purification Technology*, 40, 147.
79. Rice, G.R., & Do, D.D. (1994). *Applied Mathematics and Modelling for Chemical Engineers* (pp. 405–478). John Wiley & Sons, Inc.



80. Mohdaly, A., & Smetanska, I. (2010). Methods for the extraction of metabolites from plant tissues. In S. Haugen & S. Meijer (Eds.), *Nutritional Biochemistry: Genomics, Metabolomics and Food Supply*. Nova-Publisher.
81. Vohradský, J., & Sovová, H. (1990). Measurement of local velocities of drops in a liquid-liquid extraction vibrating plate column. *Chemical Engineering Science*, 45(12), 3563-3570. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87159-P](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87159-P)
82. Sovová, H. (1983). A model of dispersion hydrodynamics in a vibrating plate extractor. *Chemical Engineering Science*, 38(11), 1863-1872. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(83\)85042-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(83)85042-8)
83. Alzyod, S., Attarakih, M., & Bart, H.-J. (2018). CFD modelling of pulsed sieve plate liquid extraction columns using OPOSPM as a reduced population balance model: hydrodynamics and mass transfer. *Computer Aided Chemical Engineering*, 43, 451-456. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50081-4>
84. Somkuwar, N., Kolhe, N., & Rathod, V. (2014). Hydrodynamics of a Pulsed Sieve Plate Extraction Column. *Indian Chemical Engineer*, 56(3), 235-257. <https://doi.org/10.1080/00194506.2014.910707>
85. Sovilj, M. N., & Spasojević, M. Đ. (2020). Hydrodynamics of pulsed sieve-plate extraction columns. *Hemijska industrija*, 74(1), 1-14. <https://doi.org/10.2298/HEMIND191011003S>
86. Yu, X., Zhou, H., Zheng, Q., Jing, S., Lan, W., & Li, S. (2020). Effect of Operation Modes on Hydrodynamic Performance of Pilot-Scale Pulsed Disc-and-Doughnut and Pulsed Sieve-Plate Columns: A Comparative Study. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 38(5), 522-535. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1765507>
87. Rathilal, S. (2010). *Modelling of a Vibrating-plate Extraction Column* [Ph.D. thesis , University of KwaZulu-Natal].
88. Yanko, B. (1982). On the mechanism of process intensification in vibrating-plate extractors. *The Chemical Engineering Journal*, 25(2), 219-221. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(82\)80092-0](https://doi.org/10.1016/0300-9467(82)80092-0)

89. Golubina, E., Kizim, N., & Alekseeva, N. (2018). Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 132, 98-104. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.08.019>
90. Mass transfer study and combined model for a Karr column 10.1016/j.ces.2022.117581
91. Fells, A., De Santis, A., Colombo, M., Theobald, D.W., Fairweather, M., Muller, F., & Hanson, B. (2022). Predicting Mass Transfer in Liquid–Liquid Extraction Columns. *Processes*, 10, 968. <https://doi.org/10.3390/pr10050968>
92. Ardestani, F., Ghaemi, A., Safdari, J., & Hemmati, A. (2021). Modeling of mass transfer coefficient using response surface methodology in a horizontal-vertical pulsed sieve-plate extraction column. *Progress in Nuclear Energy*, 139, 103885. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103885>
93. Wang, Z., Dou, M., & Nan, S.-F. (2016). Research on mass transfer in a perforated-plate extraction column with alternating feeding of light and heavy phases. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 30(4), 822-828. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003-9015.2016.04.012>.
94. Saremi, M., Torkaman, R., Safdari, J., Gharib, A., & Asadollahzadeh, M. (2021). A novel model for mass transfer evaluation in horizontal pulsed column by coupling the effects of dispersed phase non-uniformity and continuous phase back mixing. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 122, 105145. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105145>.
95. Saremi, M., Torkaman, R., Safdari, J., Rafiei, V., Mallah, M. H., & Asadollahzadeh, M. (2022). Determination of mass transfer coefficient in an L-shaped pulsed column with sieve-plate structure: Application of best-fit technique, drop size distribution, and forward mixing model. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 170, 108706. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108706>
96. Rafiei, V., Safdari, J., Moradi, S., & Mallah, M. H. (2018). Mass transfer studies in an L-shaped pulsed sieve-plate extraction column. *Separation*

- Science and Technology*, 53(17), 2756-2768.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1472613>
97. Ardestani, F., Ghaemi, A., Safdari, J., & Hemmati, A. (2021). Modeling of mass transfer coefficient using response surface methodology in a horizontal-vertical pulsed sieve-plate extraction column. *Progress in Nuclear Energy*, 139, 103885. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103885>.
  98. Akhgar, S., Safdari, J., Towfighi, J., Amani, P., & Mallah, M. H. (2017). Experimental investigation on regime transition and characteristic velocity in a horizontal-vertical pulsed sieve-plate column. *RSC Advances*, 7(4), 2288-2300. <https://doi.org/10.1039/c6ra26396h>
  99. Brunet, L., Prat, L., Wongkittipong, R., Gourdon, C., Casamatta, G., & Damronglerd, S. (2005). A New Pulsation Policy in a Disk and Doughnut Pulsed Column Applied to Solid-Liquid Extraction of Andrographolide from Plants. *Chemical Engineering & Technology*, 28(1), 110–118. <https://doi.org/10.1002/ceat.200402138>
  100. Brunet, L., Prat, L., Casamatta, G., & Carvin, P. (2006). An Innovative Pulsed Column Applied to Solid-Liquid Contacting the BPC Column. *Chemical Engineering & Technology*, 29(6), 729-735. <https://doi.org/10.1002/ceat.200500331>
  101. Brunet, L., Prat, L., Casamatta, G., & Carvin, P. (2007). Use of Pulsation to Control Polydispersed Particle Flow in a New Type of Pulsed Column. *Chemical Engineering & Technology*, 30(11), 1571-1575. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700245>
  102. El-Shazly, A. H., Nosier, S. A., El-Abd, M. Z., & Sedahmed, G. H. (2002). Solid-Liquid Mass Transfer at an Oscillating Packed Bed of Raschig Rings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(22), 5516-5522. <https://doi.org/10.1021/ie020044b>.
  103. Calderbank, P. H., & Moo-Young, M. B. (1961). The Continuous Phase Heat and Mass Transfer Properties of Dispersions. *Chemical Engineering Science*, 16, 39-54.

104. Stoev, S. M., Mitrushev, M. D., Boshilov, G. T., & Radeva, M. G. (1980). *Vibro-acoustical extraction apparatus*. (US4184965A).
105. Stoev, S. M., Mitrushev, M. D., Boshilov, G. T., & Radeva, M. G. (1977). *Counter current flow vibro-acoustical extraction apparatus* (US4039456A).
106. Поводзинський, В. М., Ружинська, Л. І., & Остапенко, Ж. І. (2019). *Вібраційний екстрактор* (UA Patent No. UA136500U). Ukrainian Institute of Industrial Property.
107. Kolyanovska, L. M., Palamarchuk, I. P., Sukhenko, Y. G., Mushtruk, M. M., Sukhenko, V. Y., Vasuliev, V. P., Semko, T. V., Tyshchenko, L. M., Popiel, P., Mussabekova, A., & Bissarinov, B. (2019). Mathematical modeling of the extraction process of oil-containing raw materials with pulsed intensification of heat of mass transfer. In *Optical Fibers and Their Applications 2018* (Vol. 11045). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2522354>
108. Condoret, J. S., Riba, J. P., & Angelino, H. (1989). Mass Transfer in a Particle Bed with Oscillating Flow. *Chem. Eng. Sci.*, 44, 2107-2111.
109. Zaki, M. M., El-Taweel, Y. A., Zatout, A. A., El-Abd, M. Z., & Sedahmed, G. H. (1991). Mass Transfer at Oscillating Grids. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 430-434
110. Sung, H. J., Hwang, K. S., & Hyum, J. M. (1994). Experimental Study on Mass Transfer From a Circular Cylinder in Pulsating Flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 37, 2203-2210.
111. Raju, C. V. R., Sastry, A. R., & Raju, G. J. V. (1969). Ionic Mass Transfer at Vibrating Plates. *Ind. J. Technol.*, 7, 35-37
112. Tumiłowicz, P., Synoradzki, L., Sobiecka, A., Arct, J., Pytkowska, K., & Safarzyński, S. (2016). Bioactivity of Baltic amber – fossil resin. *Polimery*, 5, 347-356. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.347>
113. Wagner-Wysiecka, E., & Wicikowski, L. (2015). *AMBERIF 2015*, The 22th seminar on succinite and selected fossil resins of Europe: localities, properties, archaeology (pp. 14-15).

114. ДП "УкрНДНЦ". (2007). *Цукор. Методи визначення кольоровості і каламутності розчину* (ДСТУ 4866:2007).
115. Чорний В. М., Мисюра Т. Г., Попова Н. В., & Зав'ялов В. Л. (2020). Спосіб кількісного визначення бурштинової кислоти в екстрактах бурштину. *Наукові праці НУХТ*, 26(4), 218-226. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2020-26-4-24>.
116. Yu L., Haley S., Perret J., Harris M., Wilson J., Haley S. (2003) Antioxidant properties of bran extracts from Akron wheat grown at different locations. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, No. 51, p. 1566–1570.
117. Brand-Williams, W., Cuvelier, M., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Sci. Technol.*, 28, 25–30.
118. Zarins, R., Kruma, Z., Tomsone, L., Kampuse, S., Skrabule, I., & Konosonoka, I.H. (2018). Comparison of phenolic compounds and antioxidant activity of fresh and freeze-dried potatoes. *Agronomy Research*, 16(2), 1546-1554. <https://doi.org/10.15159/AR.18.006>
119. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol. Med.*, 26, 1231–1237.
120. Galoburda, R., Straumite, E., Sabovics, M., & Kruma, Z. (2020). Dynamics of volatile compounds in triticale bread with sourdough: From flour to bread. *Foods*, 9(12), 1837. <https://doi.org/10.3390/foods9121837>
121. Захаров, В.В. (2019). *Інтенсифікація мембранних процесів очищення нанофільтраційного пермеату молочної сироватки* [Дис. канд. техн. наук, Національний університет харчових технологій].
122. Wang, M.-H.S., Wang, L.K., Shamma, N.K., & Krofta, M. (2017). Recycling of filter backwash water and alum sludge from water utility for reuse. In *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Management*, 49-741. <https://doi.org/10.1201/9781315117423>
123. Chorny, V., Petruchenko, S., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2022). Extraction from Amber Raw Materials under Electric Spark Action. *Surface*

- Engineering and Applied Electrochemistry*, 58, 386–392.  
<https://doi.org/10.3103/S1068375522040044>
124. Ren F., Ge L., Stelmashuk V., Rufford T.E., Xing H., Rudolph V. (2019). Characterisation and evaluation of shockwave generation in water conditions for coal fracturing. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 66, 255-264. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.005>.
125. Xiong L., Liu Y., Yuan W., Huang S., Liu H., Li H., Lin F., Pan Y. (2020). Experimental and numerical study on the cracking characteristics of repetitive electrohydraulic discharge shock waves. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(49), article no. 495502. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abacee>.
126. Yan F., Xu J., Peng S., Zou Q., Zhou B., Long K., Zhao Z. (2020). Breakdown process and fragmentation characteristics of anthracite subjected to high-voltage electrical pulses treatment. *Fuel*, 275, article no. 117926. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117926>.
127. Andres, U. (2010). Development and prospects of mineral liberation by electrical pulses. *International Journal of Mineral Processing*, 97(1-4), 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.07.004>
128. Angeloni, G., Guerrini, L., Masella, P., Bellumori, M., Daluiso, S., Parenti, A., & Innocenti, M. (2019). What kind of coffee do you drink? An investigation on effects of eight different extraction methods. *Food Research International*, 116, 1327-1335. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.10.022>
129. Stanojevic, L.P., Stankovic, M.Z., Cvetkovic, D.J., Cakic, M.D., Ilic, D.P., Nikolic, V.D., & Stanojevic, J.S. (2016). The effect of extraction techniques on yield, extraction kinetics, and antioxidant activity of aqueous-methanolic extracts from nettle (*Urtica dioica* L.) leaves. *Separation Science and Technology*, 51(11), 1817-1829. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1178774>
130. Yang, Z., Du, M., & Jiang, J. (2016). Reducing capacities and redox potentials of humic substances extracted from sewage sludge. *Chemosphere*, 144, 902-908. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.037>

131. Huang, P., Wen, G., Shang, Z., Zhang, C., Lin, Z., & Zhang, J. (2017). Spectral correlation analysis of chlorophyll-a concentration for inland water. In *Congress on Image and Signal Processing, BioMedical Engineering and Informatics (CISP-BMEI)*, 1-5. <https://doi.org/10.1109/CISP-BMEI.2017.8302033>
132. Rao, B., & Tang, R-Ch. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activities using aqueous *Eriobotrya japonica* leaf extract. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(1), 015014. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa5983>
133. Miyabe, K., Ando, N., Nakamura, T., & Guiochon, G. (2010). External mass transfer in silica monolithic stationary phases. *Chemical Engineering Science*, 65(22), 5950-5960. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.020>
134. Rafiei, V., Safdari, J., Moradi, S., Amani, P., & Mallah, M. H. (2017). Investigation of mass transfer performance in an L-shaped pulsed sieve plate extraction column using axial dispersion model. *Chemical Engineering Research and Design*, 128, 130-145. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.006>
135. van Delden, M. L., Kuipers, N. J. M., & de Haan, A. B. (2006). Extraction of Caprolactam with Toluene in a Pulsed Disc and Doughnut Column—Part I: Recommendation of a Model for Hydraulic Characteristics. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(4), 499-517. <https://doi.org/10.1080/07366290600760623>
136. Hashem, M. A., & El-Bassuoni, A. A. (2007). Drop formation mass transfer coefficients in extraction columns. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 41, 506-511. <https://doi.org/10.1134/S0040579507050089>
137. Kodialbail, V. S., & Srinikethan, G. (2011). Mixing and solid-liquid mass transfer characteristics in a three phase pulsed plate column with packed bed of solids in interplate spaces—a novel aerobic immobilized cell bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(10), 1310-1320. <https://doi.org/10.1002/jctb.2674>
138. Jagannath, A., Shetty, V. K., & Saidutta, M. B. (2017). Bioleaching of copper from electronic waste using *Acinetobacter* sp. Cr B2 in a pulsed plate column



operated in batch and sequential batch mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1599-1607. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.023>

139. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chornyi, V. (2020) Regularities of Solid-Phase Continuous Vibration Extraction and Prospects for Its Industrial Use. In: Ivanov V. et al. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6\\_92](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6_92)

140. Fujisawa, N., Yamagata, T., & Nagasaki, T. (2020). Mass transfer behavior on sinusoidal wavy walls at different Reynolds numbers. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 110, 104383. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104383>

141. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2022). Application of Low-Frequency Mechanical Vibrations for Development of Highly Efficient Continuous Extraction Equipment. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing V. DSMIE 2022. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 227–236). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_22)

142. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2021). Justification of Local Expenditure Characteristics of Vibrotransporting Devices in Design Modeling of Continuous Vibroextractors. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing IV. DSMIE 2021. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 296–305). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1\\_30](https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1_30)

143. Zavialov, V., Mysiura, T., Popova, N., Zaporozhets, Y., Chornyi, V. (2020). Substantiation of Energy Parameters of a Continuous-Action Vibroextractor for a Solid-Liquid System. In: Ivanov, V., Pavlenko, I., Liaposhchenko, O., Machado, J., Edl, M. (eds) *Advances in Design, Simulation and Manufacturing III. DSMIE 2020. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. (pp. 258–267). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-3-030-50491-5_25)



144. Surdem, S., & Dogan, H. (2020). Extraction of heavy metal complexes from a biofilm colony for biomonitoring the pollution. *Turkish Journal of Chemistry*, 44, 712-725. <https://doi.org/10.3906/kim-1912-38>.
145. Erdemir, U. S. (2017). Development of a sample preparation strategy for the determination of tungsten in soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using a response surface methodology. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 354-369. <https://doi.org/10.3906/kim-1607-19>.
146. Chorny, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2021). Solvent Selection For Extraction Of Target Components From Amber. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(1), 92-99. <https://doi.org/10.15421/082106>
147. da Cruz Ferreira, R., de Souza Dias, F., de Aragão Tannus, C., Santana, F. B., dos Santos, D. C. M. B., de Souza Dias, F., & Chinalia, F. A. (2020). Essential and Potentially Toxic Elements from Brazilian Geopropolis Produced by the Stingless Bee *Melipona quadrifasciata anthidioides* Using ICP OES. *Biological Trace Element Research*. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02455-7>
148. Vîrgolici, M., Ponta, C., Manea, M., Daniel, N., Cutrubinis, M., Moise, I., Suvăilă, R., Teodor, E., Sârbu, C., & Medvedovici, A. (2010). Thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry approach for characterization of the volatile fraction from amber specimens: a possibility of tracking geological origins. *Journal of Chromatography A*, 1217, 1977–1987.
149. Park, Jong Seo. (2013). Analysis of changes in composition of amber with ageing using pyrolysis/GC/MS. *Analytical Science and Technology*, 26(3), 190–198. <https://doi.org/10.5806/AST.2013.26.3.190>
150. Quintana, J. R., Salazar, R. A., & Katime, I. (1995). Solubilization of Homopolymers by Block Copolymer Micelles in Dilute Solutions: Laser Light Scattering and Viscosity Studies on Micellar Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(11), 3723-3731. <https://doi.org/10.1021/j100011a046>
151. Zavialov, V., Zaporozhets, Yu., Mysiura, T., Popova, N., Sukmanov, V., & Chorny, V. (2018). Research of electrical treatment of plant raw materials in

vibroextraction. In *Modern Technologies in the Food Industry 2018* (pp. 29-34). Chişinău, Moldova.

152. Li, Z., Fan, Y., & Xi, J. (2019). Recent advances in high voltage electric discharge extraction of bioactive ingredients from plant materials. *Food Chemistry*, 277, 246-260. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.119>

153. Brianceau, S., Turk, M., Vitrac, X., & Vorobiev, E. (2016). High voltage electric discharges assisted extraction of phenolic compounds from grape stems: Effect of processing parameters on flavan-3-ols, flavonols and stilbenes recovery. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 35, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.04.006>

154. Chadni, M., Grimi, N., Ziegler-Devin, I., Brosse, N., & Bals, O. (2019). High voltage electric discharges treatment for high molecular weight hemicelluloses extraction from spruce. *Carbohydrate Polymers*, 222, 115019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115019>

155. Zhang, X., Lin, B., Zhu, C., Wang, Y., Guo, C., & Kong, J. (2018). Improvement of the electrical disintegration of coal sample with different concentrations of NaCl solution. *Fuel*, 222, 695-704. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.151>

156. Wang, Y. M., Yang, M. X., & You, T. (2012). Latest progress of pressed amber. *Journal of Gems & Gemmology*, 14(1):38–45.

157. Laurs, B. M. (2015). Amber processing in Lithuania. *Journal of Gemmology*, 34(8), 673-675.

158. Yan, D., Bian, D., Zhao, J., & Niu, S. (2016). Study of the electrical characteristics, shock-wave pressure characteristics, and attenuation law based on pulse discharge in water. *Shock and Vibration*, 6412309. <https://doi.org/10.1155/2016/6412309>.

159. Yan, D., Wu, Q., Chen, I., Zhao, N. (2020). Analysis of shockwave front-time characteristics based on pulse discharge in water. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 13(4), 30-36. <https://doi.org/10.25103/jestr.134.03>.

160. Крицька, Т., Литвиненко, Т. (2016). Електроімпульсне дроблення кристалічного кремнію високої чистоти у водному середовищі. *Металургія*, 1(35), 54–57.
161. Smirnov, A.P., Zhekul, V.G., Taftai, E.I., Khvoshchan, O.V., Shvets, I.S. (2019). Effect of Parameters of Liquids on Amplitudes of Pressure Waves Generated by Electric Discharge. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 55(1), 84-88. <https://doi.org/10.3103/S1068375519010149>
162. Запорожець, Ю.В. (2010). *Інтенсифікація процесу екстрагування хмелю за допомогою низькочастотних механічних коливань у пивоварному виробництві* [Дис. канд. техн. наук, Національний університет харчових технологій]
163. Зав'ялов, В.Л. (2014). *Наукове обґрунтування та апаратурне оформлення процесів віброекстрагування в харчовій промисловості* [Дис. д-р техн. наук, Національний університет харчових технологій]
164. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., Зав'ялов, В. Л. (2021). *Віброекстрактор періодичної дії з надвисокочастотною камерою* (UA146699U).
165. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., Зав'ялов, В. Л. (2021). *Віброекстрактор періодичної дії з НВЧ камерою* (UA146700U).
166. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2020). *Віброекстрактор періодичної дії з жорстким контейнером* (UA143982U).
167. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2020). *Віброекстрактор періодичної дії з* (UA143983U).
168. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2021). *Спосіб отримання спиртового екстракту з буриштину* (UA146711U).
169. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2021). *Спосіб отримання водного екстракту буриштину* (UA147221U).

170. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2021). *Спосіб отримання прозорого водного екстракту з бурштину* (UA146222U).
171. Chornyi, V., Zakharov, V., Mysiura, T., Popova, N., & Zavialov, V. (2023). Baromembrane Separation Efficiency of Amber Solubilized Extract and Prospects for Its Industrial Application. In V. Ivanov, I. Pavlenko, O. Liaposhchenko, J. Machado, & M. Edl (Eds.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing VI. DSMIE 2023. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp 127–137). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-031-32774-2_13)
172. Чорний, В. М., Мисюра, Т. Г., Попова, Н. В., & Зав'ялов, В. Л. (2021). *Лінія виробництва прозорого водного екстракту бурштину* (UA147220U).
173. Чорний В., Мисюра Т., & Попова Н. (2021). Апроксимація якісних показників екстрактів із бурштину. У *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті* (с. 97). НУХТ.
174. Кривицкий, Е.В. (1986). *Динамика электровзрыва в жидкости*. Наукова думка.
175. Кускова, Н. И., Малюшевская, А. П., Петриченко, С. В., & Ющишина, А. Н. (2011). Сравнительный анализ различных схем электроразрядной обработки керосина с целью получения углеродных наноматериалов. *Электронная обработка материалов*, 47(5), 79–82.
176. Кускова Н.И., Дубовенко К.В., Петриченко С.В., Цолин П.Л., Чабан С.О., Электроразрядная технология и оборудование для получения новых углеродных наноматериалов. *Электронная обработка материалов*, 2013, 49(3), 35–42.
177. Листовський, Д. І., & Петриченко, С. Б. (2016). Оптимизация режимов электроискрового диспергирования металлических гранул в жидкости по распределению энергии, выделившейся в элементах разрядной цепи. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Серія: Техніка та електрофізика високих напруг*, 36, 58-65.

178. Ho, K. T., Konovets, I. M., Terletska, A. V., Milyukin, M. V., Lyashenko, A. V., Shitikova, L. I., Shevchuk, L. I., Afanasyev, S. A., Krot, Y. G., Zorina-Sakharova, K. Y., Goncharuk, V. V., Skrynnyk, M. M., Cashman, M. A., & Burgess, R. M. (2020). Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface waters of Kyiv, Ukraine. *Marine pollution bulletin*, 155, 111153. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111153>
179. Левітін, Є. Я., Ведерникова, І. О., Коваль, А. О., & Криськів, О. С. (2017). *Біоактивність неорганічних сполук*. Харків: НФаУ.
180. Armstrong, D. W., Zhou, E. Y., Zukowski, J., & Kosmowska-Ceranowicz, B. (1996). Enantiomeric composition and prevalence of some bicyclic monoterpenoids in amber. *Chirality*, 8(1), 39-48. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-636X\(1996\)8:1<39::AID-CHIR9>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-636X(1996)8:1<39::AID-CHIR9>3.0.CO;2-B)
181. Aryanti, N., Nafiunisa, A., Kusworo, T. D., & Wardhani, D. H. (2021). Separation of reactive dyes using natural surfactant and micellar-enhanced ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science and Research*, 7(1), 20-28. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2020.120604.1335>
182. Wang, M.-H. S., Wang, L. K., Shammass, N. K., & Krofta, M. (2017). Recycling of filter backwash water and alum sludge from water utility for reuse. In *Handbook of Advanced Industrial and Hazardous Wastes Management* (pp. 49-741). <https://doi.org/10.1201/9781315117423>
183. Quinlan, P. J., & Tam, K. C. (2015). Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. *Chemical Engineering Journal*, 279, 696-714. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.062>
184. Conidi, C., Tasselli, F., Cassano, A., & Drioli, E. (2017). Quality of kiwifruit juice clarified by modified poly(ether ether ketone) hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science and Research*, 3(4), 313-319. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2017.65151.1143>
185. Шамко, В.В., & Кучеренко, В.В. (1991). *Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров*

*подводного искрового разряда*. Институт импульсных процессов и технологий АН Украины.

186. Шамко, В.В. (1978). *Исследование условий выбора оптимальных параметров разрядного контура. В разрядно-импульсные технологии*. Наукова думка.

187. Шамко, В.В., Костыркин, Б.В., & Кучеренко, В.В. (1965). Приближенный метод расчета гидродинамических параметров подводного искрового разряда. В *Подводный электровзрыв*. Наукова думка.

188. Смирнов, А. П., Жекул, В. Г., Тафтай, Э. И., Хвощан, О. В., & Шве́ц, И. С. (2018). Экспериментальное исследование волн давления при электрическом взрыве проводника в условиях повышенного гидростатического давления. *Электронная обработка материалов*, 54(6), 30–38.

189. Смирнов, А. П., Жекул, В. Г., Мельхер, Ю. И., Тафтай, Э. И., Хвощан, О. В., & Шве́ц, И. С. (2017). Экспериментальное исследование волн давления, генерированных электрическим взрывом в закрытом объеме жидкости. *Электронная обработка материалов*, 53(4), 47–52.

190. Жекул, В. Г., Смирнов, А. П., Тафтай, Э. И., Хвощан, О. В., & Шве́ц, И. С. (2017). Пьезоэлектрический волноводный датчик для измерения импульсного давления в замкнутых объемах жидкости при высоковольтном электрическом разряде. *Електротехніка і Електромеханіка*, 5, 55–59. <https://doi.org/10.20998/2074-272X.2017.5.09>

191. Zuo, W., Li, X., Shi, F., Deng, R., Yin, W., Guo, B., & Ku, J. (2020). Effect of high voltage pulse treatment on the surface chemistry and floatability of chalcopyrite and pyrite. *Minerals Engineering*, 147, 106170. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106170>.

192. Husiatynska, N., Hryhorenko, N., Kalenik, O., Husiatynskyi, M., & Teterina, S. (2021). Studying the Process of Extracting Sugary Substances from the Stalks of Sweet Sorghum in the Technology of Making Food Syrups. *Eastern-*

*European Journal of Enterprise Technologies*, 4(11(112)), 17-24. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.237785>.

193. Hryhorenko, N., Husiatynska, N., & Kalenyk, O. (2021). Substantiation of a rational method of purification of sugar sorghum juice in the technology of food syrup production. *Ukrainian Food Journal*, 10(2), 263-276. <https://doi.org/10.24263/2304974X-2021-10-2-5>.

194. Nosenko, T., Vovk, G., & Koroluk, T. (2019). Effect of hydrolytic enzymes pretreatment on the oil extraction from pumpkin seeds. *Ukrainian Food Journal*, 8(1), 80-88. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2019-8-1-9>.

195. Vovk, H., Karnpakdee, K., Ludwig, R., & Nosenko, T. (2023). Enzymatic pretreatment of plant cells for oil extraction. *Food Technology and Biotechnology*, 61(2). <https://doi.org/10.17113/ftb.61.02.23.7896>.

196. Demidova, A., Nosenko, T., Bahmach, V., Shemanska, E., & Molchenko, S. (2021). Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*, 10(3), 552-563. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2021-10-3-9>.

197. Маринін, А. І., Позняковський, С. В., Бреус, Н. М., & Святненко, Р. С. (2019). Дослідження впливу електрогідравлічного оброблення на отримання фруктозо-олігосахаридних сумішей. *Вісник НТУ «ХПІ»*, 10(1335), 93-100. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2019.10.12>.

198. Берник, І., Кутняк, М., & Коц, І. (2019). Застосування віброекстракторів з гідроімпульсним приводом в системах «тверде тіло-рідина». *Продовольчі ресурси*, 7(12), <https://doi.org/10.31073/foodresources2019-12-02>.

199. Луговський, О. Ф., Шульга, А. В., Берник, І. М., Гришко, І. А., Мовчанюк, А. В., Зілінський, А. І. (2022). *Ультразвукові технологічні процеси. Розпилення та екстрагування: Монографія*. Вінниця: ФОП Кушнір Ю.В.



## Додаток А

### Експериментальні дані визначення оптимальних режимів екстрагування

Для трифакторного трирівневого експерименту плану була побудована матриця на двадцять сім експериментів.

Таблиця А.1 — Матриця з результатами трифакторного трирівневого експерименту

| №  | Температура, °С | Фракція, мм | Гідромодуль | Сухі речовини, % | Бурштинова кислота, % | pH   | Мінералізація, мкг/л | Оптична густина | Органолептична оцінка |
|----|-----------------|-------------|-------------|------------------|-----------------------|------|----------------------|-----------------|-----------------------|
| 1  | 24              | 0,5         | 4           | 2,35             | 0,419                 | 2,39 | 63                   | 4,699           | 18                    |
| 2  | 24              | 0,5         | 10          | 0,95             | 0,168                 | 2,65 | 28                   | 2,805           | 17                    |
| 3  | 24              | 0,5         | 16          | 0,65             | 0,123                 | 2,85 | 18                   | 2,243           | 15                    |
| 4  | 24              | 3           | 4           | 2,28             | 0,42                  | 2,23 | 61                   | 3,746           | 17                    |
| 5  | 24              | 3           | 10          | 0,91             | 0,207                 | 2,53 | 28                   | 3,15            | 16                    |
| 6  | 24              | 3           | 16          | 0,45             | 0,138                 | 2,83 | 17                   | 2,221           | 14                    |
| 7  | 24              | 5,5         | 4           | 1,25             | 0,247                 | 2,64 | 35                   | 3,081           | 20                    |
| 8  | 24              | 5,5         | 10          | 0,57             | 0,114                 | 2,9  | 15                   | 2,085           | 12                    |
| 9  | 24              | 5,5         | 16          | 0,39             | 0,0938                | 3,04 | 11                   | 1,584           | 14                    |
| 10 | 48              | 0,5         | 4           | 2,87             | 0,543                 | 2,3  | 69                   | 5,455           | 18                    |
| 11 | 48              | 0,5         | 10          | 1,31             | 0,153                 | 2,88 | 25                   | 2,849           | 15                    |
| 12 | 48              | 0,5         | 16          | 1,45             | 0,272                 | 2,67 | 31                   | 3,684           | 16                    |
| 13 | 48              | 3           | 4           | 4,14             | 0,642                 | 2,16 | 89                   | 4,644           | 20                    |
| 14 | 48              | 3           | 10          | 2,16             | 0,311                 | 2,55 | 34                   | 5,751           | 18                    |
| 15 | 48              | 3           | 16          | 2,04             | 0,1975                | 2,71 | 25                   | 2,363           | 16                    |
| 16 | 48              | 5,5         | 4           | 3,28             | 0,444                 | 2,35 | 67                   | 5,306           | 20                    |
| 17 | 48              | 5,5         | 10          | 1,14             | 0,207                 | 2,66 | 31                   | 4,975           | 17                    |
| 18 | 48              | 5,5         | 16          | 0,63             | 0,143                 | 2,74 | 19                   | 2,332           | 14                    |
| 19 | 72              | 0,5         | 4           | 2,14             | 0,518                 | 2,6  | 101                  | 5,094           | 18                    |
| 20 | 72              | 0,5         | 10          | 1,06             | 0,257                 | 2,6  | 31                   | 3,772           | 17                    |
| 21 | 72              | 0,5         | 16          | 1,09             | 0,125                 | 2,45 | 17                   | 7,49            | 16                    |
| 22 | 72              | 3           | 4           | 4,01             | 1,303                 | 2,32 | 142                  | 4,644           | 20                    |
| 23 | 72              | 3           | 10          | 2,79             | 0,568                 | 2,43 | 85                   | 3,186           | 20                    |
| 24 | 72              | 3           | 16          | 1,63             | 0,222                 | 2    | 59                   | 5,758           | 18                    |
| 25 | 72              | 5,5         | 4           | 3,10             | 0,785                 | 2,45 | 108                  | 3,547           | 20                    |
| 26 | 72              | 5,5         | 10          | 2,30             | 0,385                 | 2,65 | 70                   | 5,366           | 18                    |
| 27 | 72              | 5,5         | 16          | 1,15             | 0,193                 | 2,8  | 39                   | 6,908           | 14                    |

Для цього обрано три фактори: температура ( $T$ ), фракція/ крупність ( $S$ ), тривалість ( $D$ ) та шість функцій відгуку експерименту, а саме вихід сухих речовин ( $DMC$ ), вміст бурштинової кислоти ( $A$ ), рівень pH, загальна мінералізація ( $TDS$ ), оптична густина ( $Ab$ ) та органолептична оцінка ( $O$ ).



Таблиця А.2 – Рівні варіації матриці планування трифакторного експерименту

| Рівні варіювання | Температура (T),<br>°C | Фракція (S), мм | Гідромодуль (H) |
|------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| +                | 72                     | 5,5             | 16              |
| 0                | 48                     | 3               | 10              |
| -                | 24                     | 0,5             | 4               |
| Δ                | 24                     | 2,5             | 6               |

Отримано регресійне рівняння для визначення вмісту сухих речовин, %. Показник максимального значення.

$$DMC = 2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2, \quad (A.1)$$

Карта або діаграма Парето це інструмент для вирішення проблем в статистиці, який дозволяє об'єктивно надати та вирішити основні фактори, що впливають на досліджуваний процес і являє собою стовпчикову діаграму, на якій наглядно відображаються досліджувані фактори в порядку зменшення їх значущості.

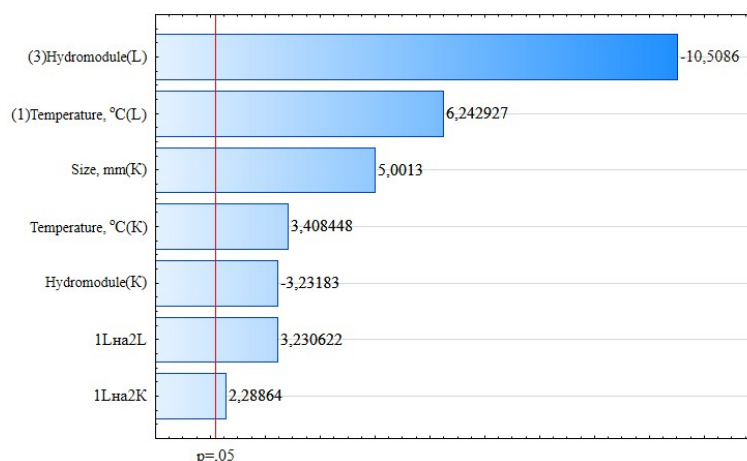


Рис. А.1. Карта Парето для факторів виходу сухих речовин з бурштину  
Оцінка значущості факторів враховувала їх окремий лінійний і квадратичний вплив та їхню лінійну і квадратичну взаємодію між собою як двох, або трьох факторів разом.

У випадку трифакторного експерименту з функцією відгуку вмісту сухих речовин впливовими факторами визначено лінійні значення температури і гідромодулю, та квадратичне значення крупності сировини.

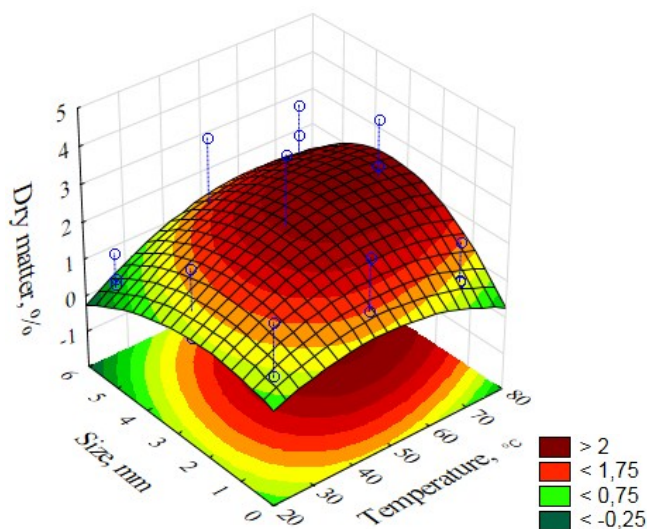


Рис. А.2. Функція відгуку вмісту сухих речовин за температури та крупності

Температура є фактором, що найбільше впливає на вихід сухих речовин з бурштину. Чим вища температура екстрагування, тим більша концентрація сухих речовин досягається в результаті.

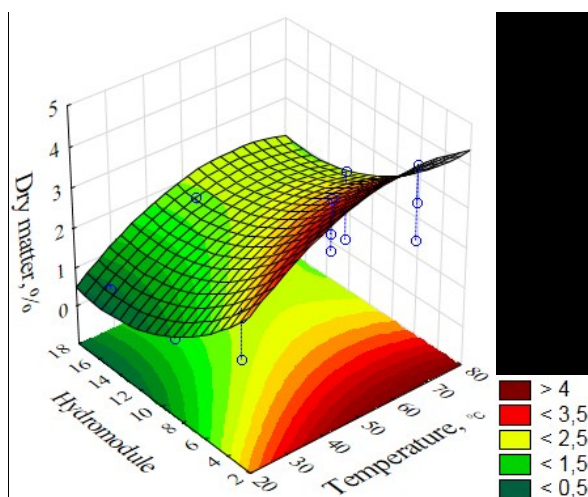


Рис. А.3. Функція відгуку вмісту сухих речовин за температури та гідромодуля

Значення гідромодулю має дещо нижчий, але майже співрозмірний ефект як і температура в діапазонах досліджуваних рівнів, що в зворотньо–пропорційному напрямку впливає на вихід сухих речовин з бурштину. Тобто при менших значеннях гідромодулю вдається отримати екстракт з більшою

концентрацією сухих речовин і навпаки. Варто зауважити, що більші значення гідромодулю дозволяють підтримувати в системі тверде тіло – рідина високу різницю концентрації фаз завдяки чому повніше виснажувати сировину. Однак значення гідромодулю мають бути не занадто великими, щоб це було економічно доцільно з огляду на кількість вилучених сухих речовин та витрат на пов'язаних з необхідністю концентрування отриманого екстракту.

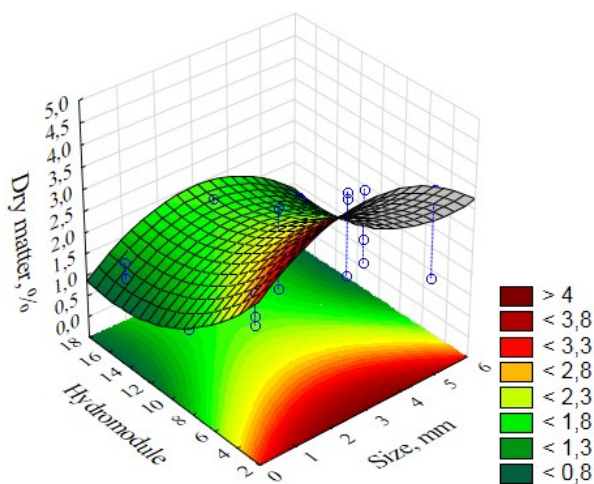


Рис. А.4. Функція відгуку вмісту сухих речовин за крупності та гідромодуля

Ефект від різної крупності бурштину присутній в процесі екстрагування сухих речовин з нього. Цей ефект не такий значний як попередньо згадані фактори, однак вже ж впливає на процес, тому його варто брати до уваги під час технологічних розрахунків процесу екстрагування. Маса частинок бурштину меншого геометричного розміру має більшу площу контакту фаз та коротший шлях мікротріщин, якими рухається рідка фаза. Тому екстрагування з дрібнодисперсного бурштину є ефективнішим з огляду на теоретичний аналіз та експериментальні значення.

Регресійне рівняння, що описує зміну вмісту бурштинової кислоти (%), показник максимального значення, представлене в наступному вигляді:

$$A = 0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2, \quad (A.2)$$

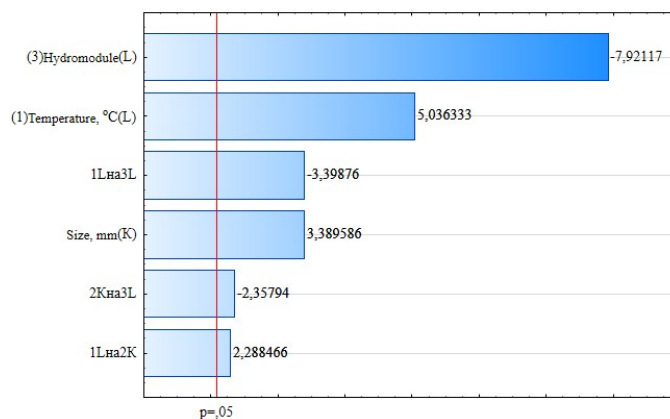


Рис. А.5. Карта Парето для факторів виходу бурштинової кислоти з бурштину

Оскільки бурштин містить органічні кислоти, зокрема бурштинову кислоту, що є цільовим компонентом переробки, виникає доцільність дослідження впливу технологічних параметрів на процес вилучення органічних кислот з бурштину.

При розгляді вилучення органічних кислот як функції відгуку в експерименті, відберемо значущі фактори процесу. В результаті оцінки, такими факторами є лінійні гідромодуль, температура та квадратичне значення крупності сировини як і у випадку вилучення сухих речовин. Але цього разу сюди додалися також їхні взаємодії – лінійних температури з гідромодулем, квадратичного значення крупності як з лінійним гідромодулем так і з лінійною температурою.

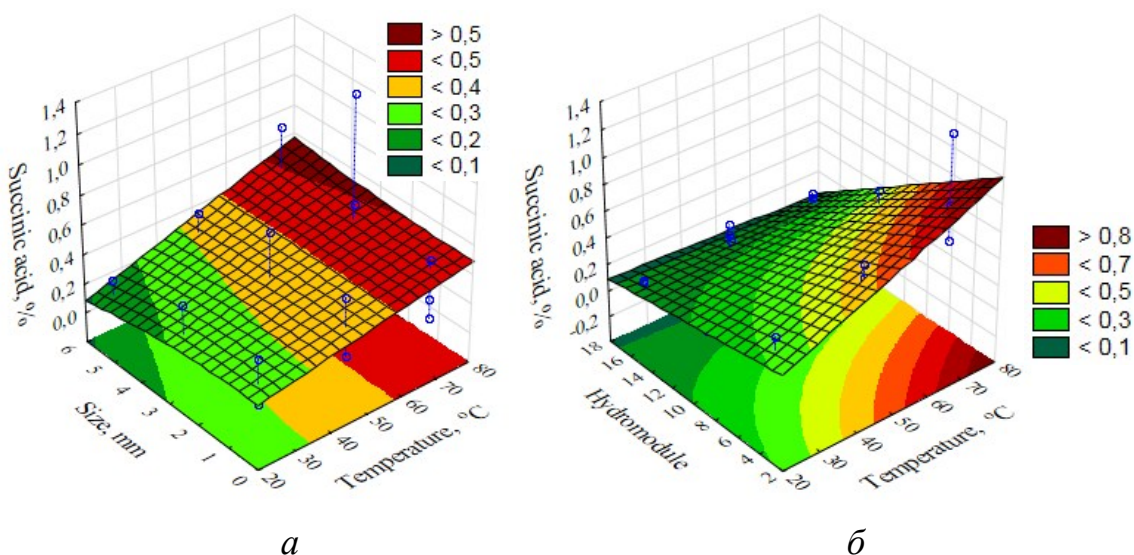


Рис. А.6. Функція відгуку вмісту бурштинової кислоти: *а* – за крупності та температури; *б* – за гідромодуля та температури

Загальна характеристика впливу факторів при вилученні органічних кислот з бурштину подібна до тієї, що описувалась раніше. Також спостерігається більший вихід при більшій температурі, меншому гідромодулю та меншій крупності сировини, крім того взаємодії факторів доповнюють регресійну модель процесу для точнішого опису.

Регресійне рівняння для визначення рівня рН, показник мінімального значення, екстракту має такий вигляд:

$$\text{pH} = 2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH, \quad (\text{A.3})$$

Показником, що вказує на кислотність розчину є рівень рН, який є швидким та доступним у визначенні та може застосовуватися при технохімічному контролі для кореляції загального вмісту кислот екстракту [173].

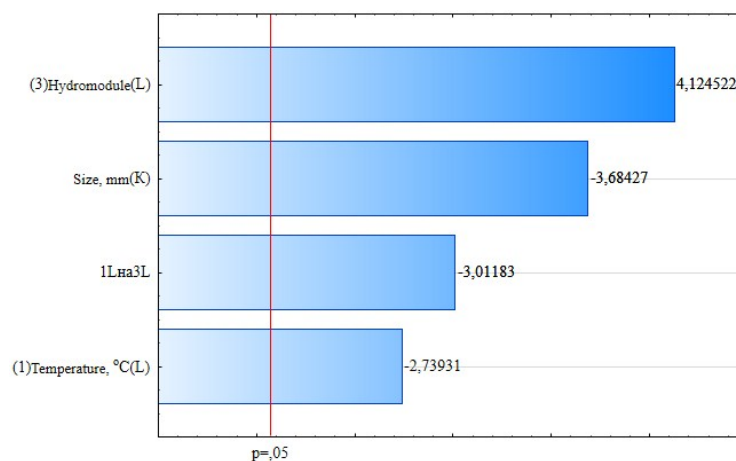


Рис. А.7. Карта Парето для факторів зміни рН в екстракті

Всі три досліджувані фактори, а також одна взаємодія температури з гідромодулем в цьому експерименті є значущими та впливають на процес екстрагування кислотних речовин з бурштину.

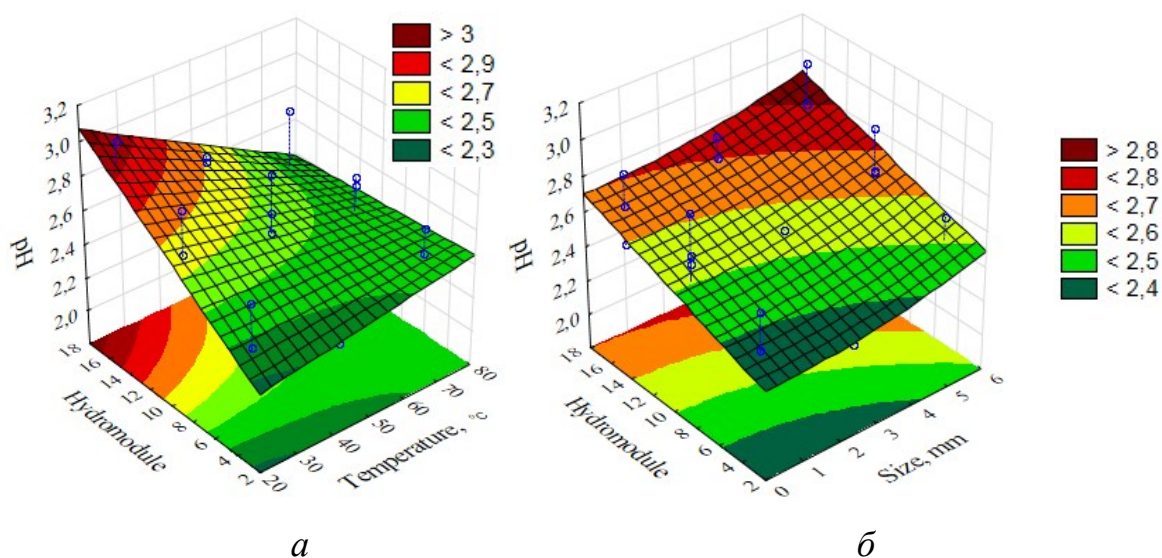


Рис. А.8. Функція відгуку рівня рН: *а* – за гідромодуля та температури; *б* – за крупності та гідромодуля

В результаті вилучення кислотних речовин з бурштину знижується рівень рН екстракту, що свідчить про набуття екстрактом кислотного стану. Відповідно, в точках з меншим значенням рівня рН знаходиться більша кількість вилучених кислотних речовин, тобто нижче значення рН надає екстракту цінніших значень.

Подібно до попередніх результатів спостерігається загальний вплив технологічних факторів на процес екстрагування кислотних речовин з бурштину, коли за вищих значень температури, менших значень гідромодулю



та крупності сировини отримується екстракт з більшою концентрацією кислотних речовин, та відповідно нижчим рівнем рН. Варто відмітити, що підвищення температури не наносить негативний вплив на вилучення кислотних речовин, що вказує на їхню термічну стійкість.

Рівняння опису зміни мінералізації від технологічних параметрів екстрагування з бурштину представлено наступне:

$$\begin{aligned} TDS = & 104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - \\ & -12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - \\ & -0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2 \end{aligned} \quad (A.4)$$

TDS – загальна мінералізація, мг/л. Показник максимального значення.

Досліджувалась ступінь мінералізації екстракту в процесі вилучення мінеральних речовин (розчинених іонів, солей і колоїдів) з бурштину за впливу трьох факторів з трьома рівнями значень.

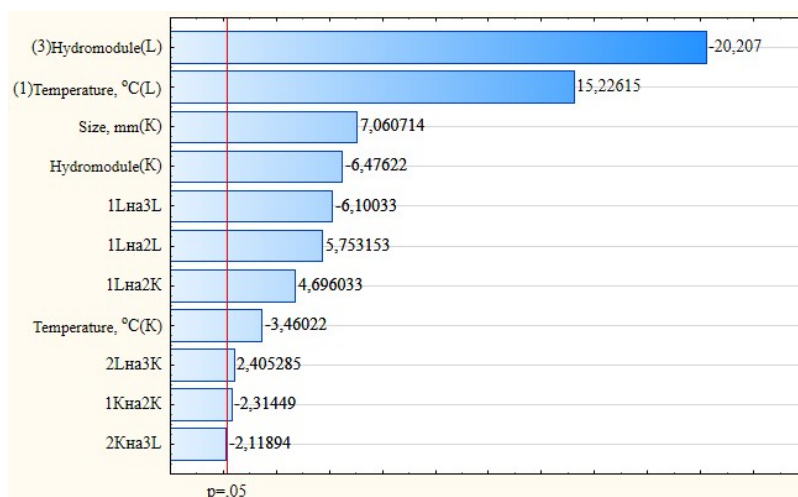


Рис. А.9. Карта Парето для факторів мінералізації в екстракті бурштину

Даний процес описується регресійним рівнянням, що включає в себе велику кількість значущих факторів та їх взаємодій. Такими факторами є лінійні значення температури та гідромодулю, квадратичні значення всіх трьох окремих факторів. Взаємодії лінійних значень температури з крупністю та температури з гідромодулем, лінійного значення температури з квадратичним значенням крупності. А також взаємодії лінійного значення крупності з квадратичним значенням гідромодулю, лінійне значення

гідромодулю з квадратичним значенням крупності та квадратичні значення температури з крупністю.

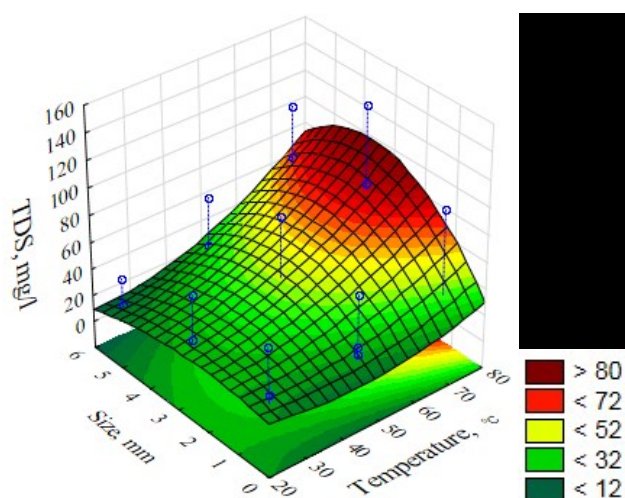


Рис. А.10. Функція відгуку мінералізації за крупності та температури

Через таку кількість значущих ефектів процесу отримано складне регресійне рівняння та відповідний вигнутий площинний графік який воно описує. Згідно результатів спостерігається найбільший вплив температурного ефекту на мінералізацію екстракту.

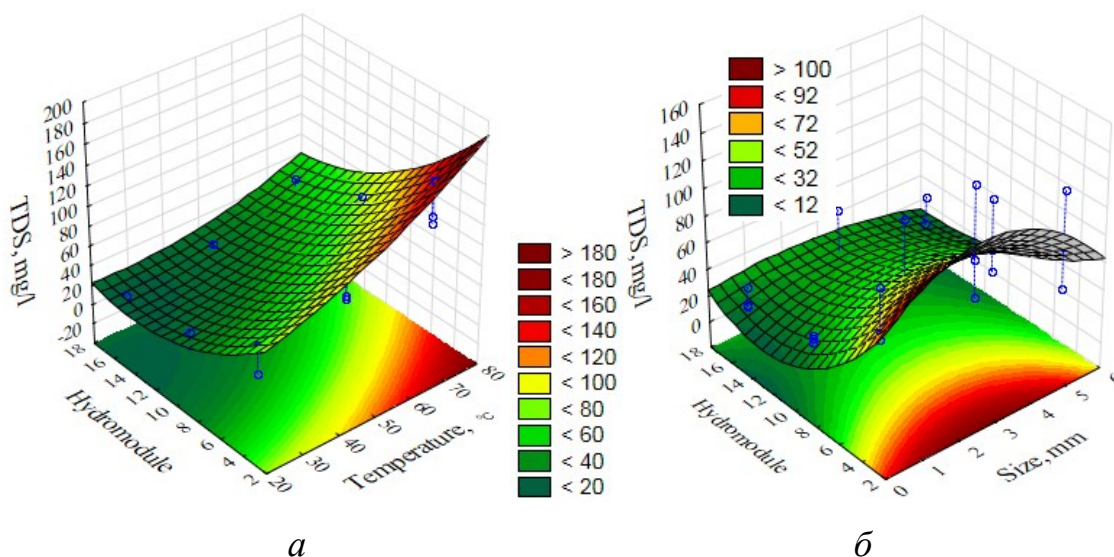


Рис. А.11. Функція відгуку рівня рН: *а* – за гідромодуля та температури; *б* – за крупності та гідромодуля

Разом з тим нижчі показники гідромодулю мають вищу ступінь мінералізації. При цьому результати дослідження вказують, що вищі



показники мінералізації екстракту вдається одержати з бурштину середньої крупності (3 мм), що є відмінним від результатів з іншими функціями відгуку.

Значення оптичної густини в екстракті можливо визначити за допомогою наступного регресійного рівняння:

$$Ab = 4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2 \quad (A.5)$$

$Ab$  – оптична густина екстракту, у.о.. Показник максимального значення.

Досліджено вплив технологічних параметрів екстрагування на зміну оптичної густини екстракту. Цей показник вказує на інтенсивність забарвлення екстракту, що відбувається за рахунок вилучення барвних речовин, зокрема розчинних смол бурштину.

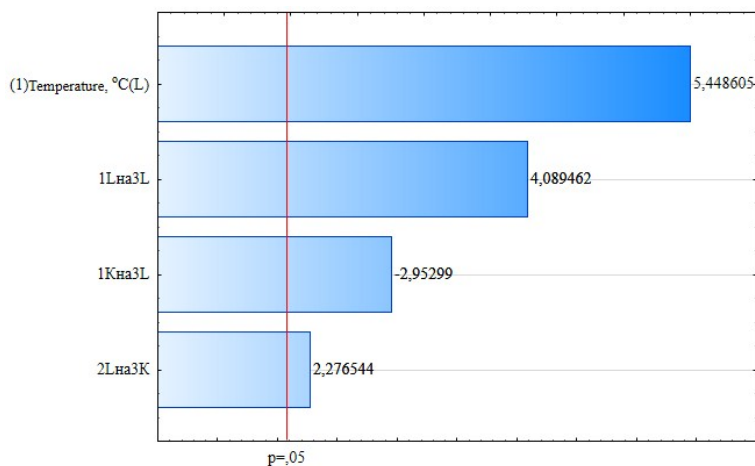


Рис. А.12. Карта Парето для факторів зміни оптичної густини в екстракті бурштину

В даному експерименті в результаті оцінки значущості факторів та їх взаємодій лише лінійне значення температури лишилось як окремий фактор. Взаємодії факторів, що мають значний ефект на процес є лінійні значення температури з гідромодулем, лінійне значення гідромодуля з квадратичним значенням температури та лінійне значення крупності з квадратичним значенням гідромодуля.

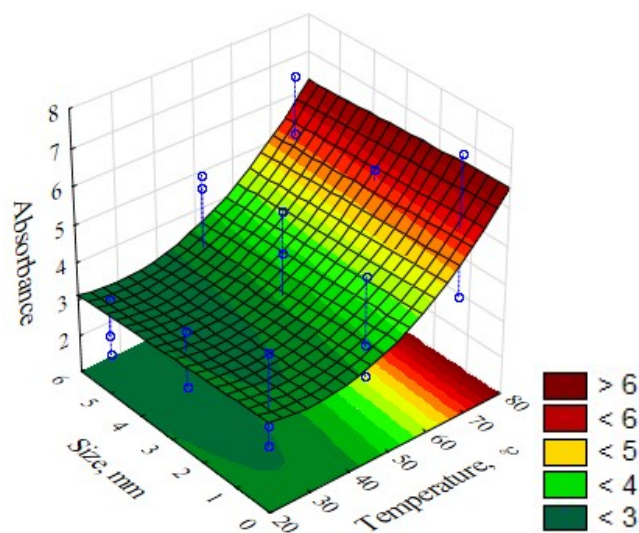


Рис. А.13. Функція відгуку оптичної густини за крупності та температури

Результати вказують на значний вплив температурного фактору, що дозволяє отримати екстракти з високою оптичною густиною. Вилучення розчинних смол з бурштину краще проводити за високої температури процесу.

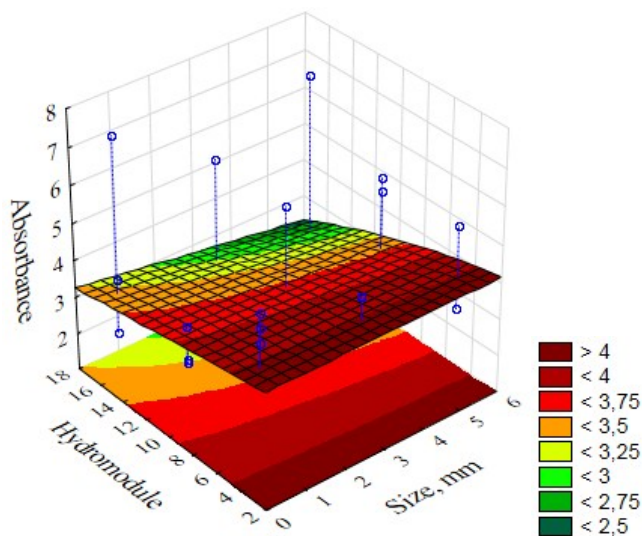


Рис. А.14. Функція відгуку оптичної густини за крупності та температури

Значення гідромодулю також впливає на процес, тоді як крупність сировини майже не проявила свій ефект, але вдається спостерігати незначний позитивний вплив в сторону дрібнішої фракції бурштину.

Екстракт бурштину володіє характерним ароматом, який варто враховувати при дослідженні за органолептичною оцінкою, оскільки ця характеристика екстракту важлива для кінцевого продукту, який може містити

такий екстракт. Органолептична оцінка розраховувалась в балах за такими дескрипторами як запах і смак в межах 10 балів кожен.

Сумарна органолептична оцінка екстракту, що визначалась в балах, описується рівнянням вигляду:

$$O = 18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH \quad (A.6)$$

У випадку використання екстракту бурштину як кінцевого продукту органолептичні показники важливі для його споживчої оцінки. Однак, якщо екстракт є проміжним продуктом, цей показник не є визначальним. Крім того, вважається доцільним проведення такої оцінки екстрактів одержаних за різних технологічних режимів.

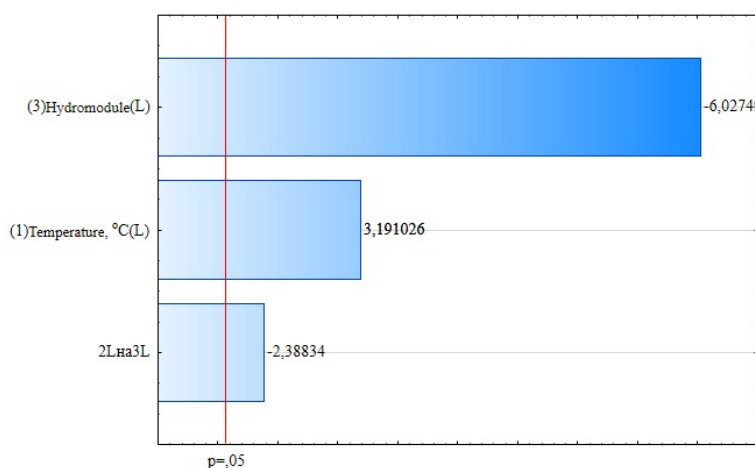


Рис. А.15. Карта Парето для факторів органолептичної оцінки в екстрактів бурштину

Факторами, що найбільш впливають на формування смако-ароматичних властивостей екстракту бурштину є гідромодуль, температура та взаємодія лінійних значень гідромодуля з крупністю.

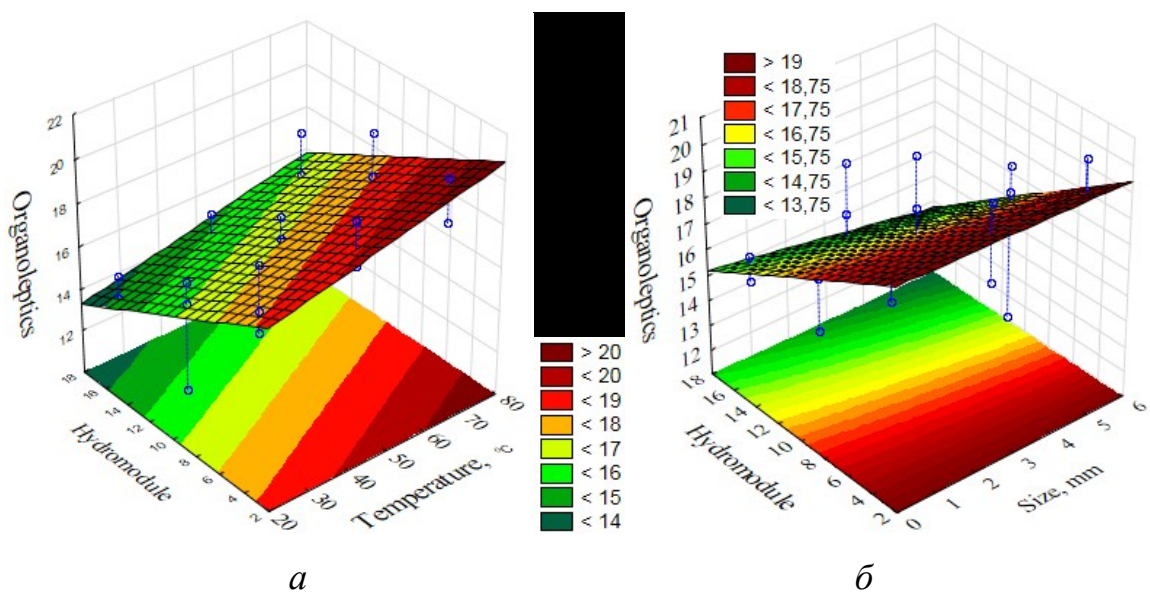


Рис. А.16. Функція відгуку органолептичної оцінки: *a* – за гідромодуля та температури; *б* – за крупності та гідромодуля

Високі значення органолептичної оцінки набули екстракти отримані за високої температури та низького гідромодулю, в той час як ефект від крупності сировини не грав значної ролі. Можна прийти до висновку, що кращі смако-ароматичні властивості екстракту корелюють з вмістом розчинених речовин бурштину. Тобто чим вища концентрація екстракту, тим кращу органолептичну оцінку він має.

Рівняння регресії для залежності виходу сухих речовин (*DMC*), вмісту бурштинової кислоти (*A*), рівня рН, загальної мінералізація (*TDS*), оптичної густини (*Ab*) та органолептичної оцінки (*O*) відповідно мають такі вигляди:

$$DMC = 2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - \\ - 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2.$$

$$A = 0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - \\ - 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2.$$

$$pH = 2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH.$$

$$TDS = 104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - 12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - \\ - 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - 0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2.$$

$$Ab = 4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2.$$

$$O = 18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH.$$

З метою знаходження оптимального режиму екстрагування було розглянуто і знайдено локальні оптимуми за кожною функцією відгуку.

За виходом сухих речовин було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - \\ - 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2 \geq DMC_{\min}; \\ 2,089 + 0,0808 \cdot T - 0,000863 \cdot T^2 - 0,0415 \cdot S^2 - \\ - 0,409 \cdot H + 0,0131 \cdot H^2 + 0,0156 \cdot TS - 0,00173 \cdot TS^2 \leq DMC_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 66$ ;  $S = 3,3$ ;  $H = 4$ , що забезпечить оптимальні значення вмісту сухих речовин:  $DMC = 3,94 \%$ .

За вмістом бурштинової кислоти було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - \\ - 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2 \geq A_{\min}; \\ 0,155 + 0,0119 \cdot T - 0,00775 \cdot S^2 + 0,000215 \cdot H + 0,00011 \cdot TS^2 - \\ - 0,000773 \cdot TH + 0,000121 \cdot HS^2 \leq A_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 72$ ;  $S = 0,5$ ;  $H = 16$ , що забезпечить оптимальні значення вмісту бурштинової кислоти:  $A = 0,99\%$ .

За рівнем активної кислотності рН було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH \geq \text{pH}_{\min}; \\ 2,016 + 0,00507 \cdot T + 0,00493 \cdot S^2 + 0,0684 \cdot H - 0,000914 \cdot TH \leq \text{pH}_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 24$ ;  $S = 0,5$ ;  $H = 4$ , що забезпечить оптимальні значення рівня активної кислотності екстракту:  $\text{pH} = 2,35$ .

За значенням загальної мінералізації було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - 12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - \\ - 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - 0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2 \geq \text{TDS}_{\min}; \\ 104 - 0,365 \cdot T + 0,0123 \cdot T^2 - 1,902 \cdot S^2 - 12,91 \cdot H + 0,625 \cdot H^2 - \\ - 0,0791 \cdot TS^2 + 0,000151 \cdot T^2 S^2 - 0,0712 \cdot TH - 0,066 \cdot SH^2 + 0,24 \cdot HS^2 \leq \text{TDS}_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 72$ ;

$S = 5,5; H = 4$ , що забезпечить оптимальні значення загальної мінералізації екстракту:  $TDS = 241$ .

За значенням оптичної густини було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2 \geq Ab_{\min}; \\ 4,465 - 0,00406 \cdot T - 0,00739 \cdot TH + 0,00013 \cdot HT^2 - 0,000494 \cdot SH^2 \leq Ab_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 72; S = 0,5; H = 16$ , що забезпечить оптимальні значення оптичної густини екстракту:  $Ab = 6.4$ .

За значенням органолептичної оцінки було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\begin{cases} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ 18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH \geq O_{\min}; \\ 18,1 + 0,0417 \cdot T - 0,274 \cdot H - 0,0136 \cdot SH \leq O_{\max}, \end{cases}$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 72; S = 0,5; H = 4$ , що забезпечить оптимальні значення оптичної густини екстракту:  $O = 20$ .

Під час дослідження також визначався вихід сухих речовин в різних часових діапазонах процесу. Тому наклавши ці результати отримаємо регресійну модель виходу сухих речовин з бурштину в динаміці за вищезгаданими факторами, який можна розглядати як чотирифакторний експеримент. В даному випадку приймаємо наступні рівні варіювання фактору тривалості процесу ( $D$ ), хв: верхній рівень (+) — 300; середній рівень (0) — 160; нижній рівень (-) — 20; діапазон ( $\Delta$ ) — 140.

Рівняння регресії функції виходу сухих речовин із взаємодіями другого порядку лінійних і квадратичних значень матиме такий вигляд:

$$DMC = 0,765 + 0,103 \cdot T - 0,00128 \cdot T^2 - 0,356 \cdot S + 0,063 \cdot S^2 - 0,311 \cdot H + 0,0119 \cdot H^2 + 0,00323 \cdot D + 0,009 \cdot TS - 0,00327 \cdot TS^2 + 0,000147 \cdot T^2S + 0,000049 \cdot TD + 0,000105 \cdot S^2H + 0,000035 \cdot S^2D - 0,000289 \cdot HD \quad (A.7)$$

Перевірка значущості окремих факторів та їх взаємодій дозволила ігнорувати їх в загальній моделі.

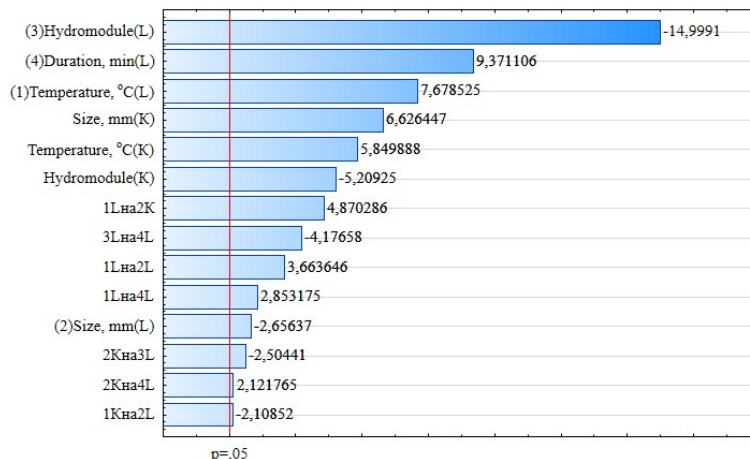


Рис. А.17. Карта Парето для факторів виходу сухих речовин з екстрактів бурштину

Відповідно до моделі маємо поверхні відгуку за виходом сухих речовин з бурштину в процесі екстрагування при різних технологічних параметрах.

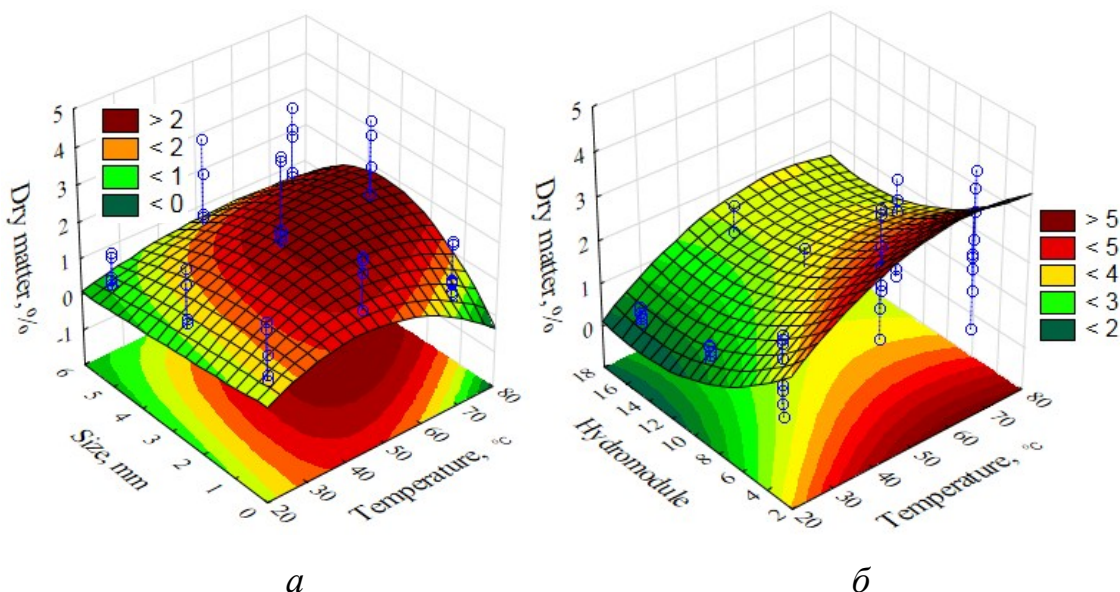


Рис. А.18. Функція відгуку виходу сухих речовин: а – за крупністю та температури; б – за температури та гідромодуля



Представлені графіки подібні попереднім, оскільки відображають залежності виходу сухих речовин від тих самих факторів, що й при трифакторному експерименті. Важливим визначальним фактором є гідромодуль, за меншими значеннями якого вдається отримати екстракт з високим вмістом сухих речовин. Висока температура екстрагування інтенсифікує процес. Тоді як найкращі показники дозволяє отримати середня, в межах досліджуваного діапазону, фракція бурштину.

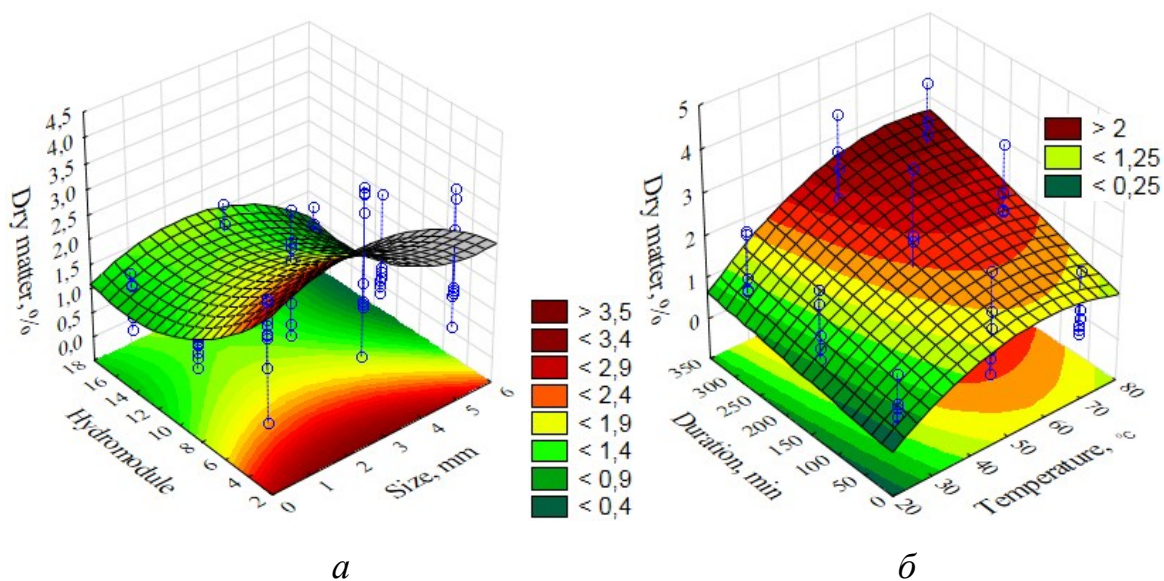


Рис. А.19. Функція відгуку виходу сухих речовин: *а* – за крупністю та гідромодуля; *б* – за тривалості та температури

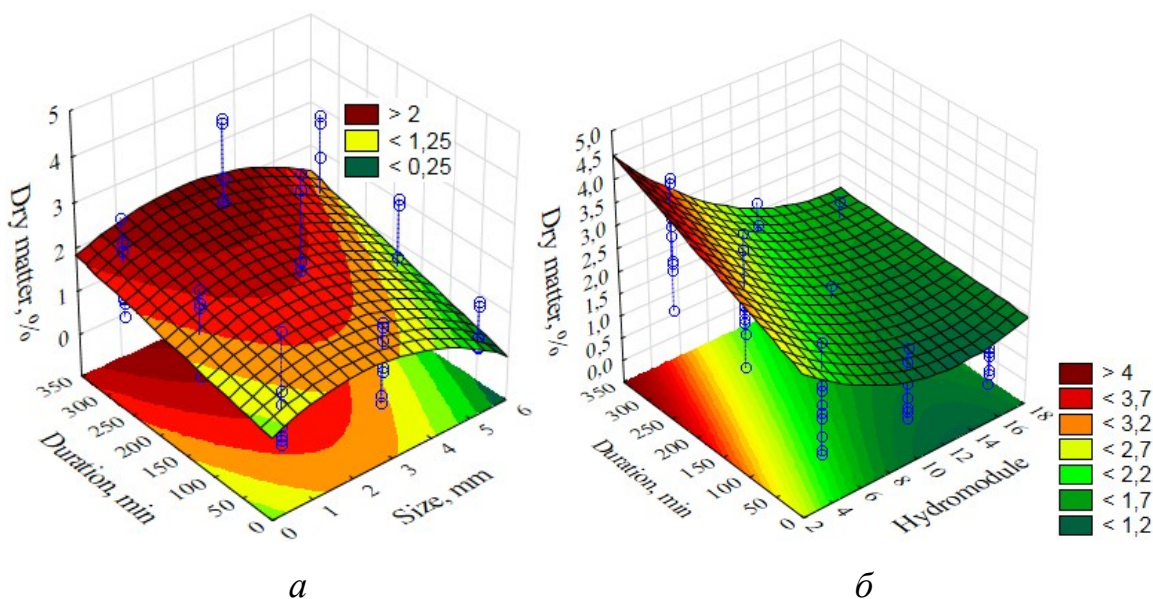


Рис. А.20. Функція відгуку виходу сухих речовин: *а* – за тривалості та крупності; *б* – за тривалості та гідромодуля

З графіків, які відображають тривалість процесу як змінну функції, простежується однозначний вплив цього фактору, що дозволяє вилучати більшу кількість сухих речовин з бурштину зі збільшенням тривалості екстрагування.

За виходом сухих речовин було побудовано систему з обмеженнями для оптимізації

$$\left\{ \begin{array}{l} T \geq 24; T \leq 72; \\ S \geq 0,5; S \leq 5,5; \\ H \geq 4; H \leq 16; \\ D \geq 20; D \leq 300; \\ 0,765 + 0,103 \cdot T - 0,00128 \cdot T^2 - 0,356 \cdot S + 0,063 \cdot S^2 - 0,311 \cdot H + \\ + 0,0119 \cdot H^2 + 0,00323 \cdot D + 0,009 \cdot TS - 0,00327 \cdot TS^2 + 0,000147 \cdot T^2 S + \\ + 0,000049 \cdot TD + 0,000105 \cdot S^2 H + 0,000035 \cdot S^2 D - 0,000289 \cdot HD \geq DMC_{\min}; \\ 0,765 + 0,103 \cdot T - 0,00128 \cdot T^2 - 0,356 \cdot S + 0,063 \cdot S^2 - 0,311 \cdot H + \\ + 0,0119 \cdot H^2 + 0,00323 \cdot D + 0,009 \cdot TS - 0,00327 \cdot TS^2 + 0,000147 \cdot T^2 S + \\ + 0,000049 \cdot TD + 0,000105 \cdot S^2 H + 0,000035 \cdot S^2 D - 0,000289 \cdot HD \leq DMC_{\max}, \end{array} \right.$$

вирішення якої дозволило встановити наступні оптимальні параметри:  $T = 67$ ;  $S = 2,7$ ;  $H = 4$ ;  $D = 300$ , що забезпечить максимальні значення вмісту сухих речовин:  $DMC = 3,67 \%$ .

## Продовження Додатку А

### Розрахунок оптимальних режимів екстрагування

Обмеження значень функцій відгуку

DMC - вихід сухих речовин, %

A - вміст органічних кислот, %

pH - рівень pH, у.о.

TDS - загальна мінералізація, мкг/л

Ab - оптична густина, у.о.

O - органолептична оцінка, бал

DMCmax := 10    Amax := 1    pHmax := 3    TDSmax := 250    Abmax := 10    Omax := 30

DMCmin := 0.2    Amin := 0.1    pHmin := 2    TDSmin := 0    Abmin := 1    Omin := 12

Середній рівень факторів

T - температура, °C

S - фаркція, мм

H - гідромодуль

$\underline{T} := 50$      $\underline{S} := 3.5$      $\underline{H} := 10$

Рівняння регресії для виходу сухих речовин

$$DMC(T, S, H) := 2.089 + 0.0808T - 0.000863 \cdot T^2 - 0.0415 \cdot S^2 - 0.409 \cdot H + 0.0131 \cdot H^2 + 0.0156 \cdot T \cdot S - 0.00173 \cdot T \cdot S^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$2.089 + 0.0808 \cdot T - 0.000863 \cdot T^2 - 0.0415 \cdot S^2 - 0.409 \cdot H + 0.0131 \cdot H^2 + 0.0156 \cdot T \cdot S - 0.00173 \cdot T \cdot S^2 \geq DMCmin$$

$$2.089 + 0.0808 \cdot T - 0.000863 \cdot T^2 - 0.0415 \cdot S^2 - 0.409 \cdot H + 0.0131 \cdot H^2 + 0.0156 \cdot T \cdot S - 0.00173 \cdot T \cdot S^2 \leq DMCmax$$

Оптимальні значення факторів для виходу сухих речовин

$$\begin{pmatrix} T0 \\ S0 \\ H0 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(DMC, T, S, H) = \begin{pmatrix} 65.714 \\ 3.303 \\ 4 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий максимальний вихід сухих речовин за оптимальними параметрами

$$DMC(T0, S0, H0) = 3.939$$

Рівняння регресії для вмісту бурштинової кислоти

$$A(T, S, H) := 0.155 + 0.0119T - 0.000775S^2 + 0.000215 \cdot H + 0.00011T \cdot S^2 - 0.000773 \cdot T \cdot S + 0.000121 \cdot H \cdot S^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$0.155 + 0.0119T - 0.000775S^2 + 0.000215 \cdot H + 0.00011T \cdot S^2 - 0.000773 \cdot T \cdot S + 0.000121 \cdot H \cdot S^2 \geq A_{\min}$$

$$0.155 + 0.0119T - 0.000775S^2 + 0.000215 \cdot H + 0.00011T \cdot S^2 - 0.000773 \cdot T \cdot S + 0.000121 \cdot H \cdot S^2 \leq A_{\max}$$

Оптимальні значення факторів для вмісту бурштинової кислоти

$$\begin{pmatrix} T1 \\ S1 \\ H1 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(A, T, S, H) = \begin{pmatrix} 72 \\ 0.5 \\ 16 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий максимальний вміст бурштинової кислоти за оптимальними параметрами

$$A(T1, S1, H1) = 0.99$$

Рівняння регресії для рівня рН

$$pH(T, S, H) := 2.016 + 0.00507T + 0.00493S^2 + 0.0684 \cdot H - 0.000914 \cdot T \cdot H$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$2.016 + 0.00507T + 0.00493S^2 + 0.0684 \cdot H - 0.000914 \cdot T \cdot H \geq pH_{\min}$$

$$2.016 + 0.00507T + 0.00493S^2 + 0.0684 \cdot H - 0.000914 \cdot T \cdot H \leq pH_{\max}$$

Оптимальні значення факторів для рівня рН

$$\begin{pmatrix} T2 \\ S2 \\ H2 \end{pmatrix} := \text{Minimize}(pH, T, S, H) = \begin{pmatrix} 24 \\ 0.5 \\ 4 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий мінімальний рівень рН за оптимальними параметрами

$$pH(T2, S2, H2) = 2.325$$

Рівняння регресії для загальної мінералізації

$$TDS(T, S, H) := 104 - 0.365T + 0.0123 \cdot T^2 - 1.902S^2 - 12.91 \cdot H + 0.625 \cdot H^2 + 0.0791T \cdot S^2 + 0.000151 \cdot T^2 \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$104 - 0.365T + 0.0123 \cdot T^2 - 1.902S^2 - 12.91 \cdot H + 0.625 \cdot H^2 + 0.0791T \cdot S^2 + 0.000151 \cdot T^2 \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{TDSmin}$$

$$-0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{TDSmin}$$

$$104 - 0.365T + 0.0123 \cdot T^2 - 1.902S^2 - 12.91 \cdot H + 0.625 \cdot H^2 + 0.0791T \cdot S^2 + 0.000151 \cdot T^2 \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{TDSmax}$$

$$-0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{TDSmax}$$

Оптимальні значення факторів для загальної мінералізації

$$\begin{pmatrix} T3 \\ S3 \\ H3 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(\text{TDS}, T, S, H) = \begin{pmatrix} 72 \\ 5.5 \\ 4 \end{pmatrix}$$

Розрахункова максимальна загальна мінералізація за оптимальними параметрами

$$\text{TDS}(T3, S3, H3) = 240.994$$

Рівняння регресії для оптичної густини

$$\text{Ab}(T, S, H) := 4.465 - 0.00406T + 0.00013 \cdot H \cdot T^2 - 0.00739 \cdot T \cdot H - 0.0000494 \cdot H \cdot S^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$4.465 - 0.00406T + 0.00013 \cdot H \cdot T^2 - 0.00739 \cdot T \cdot H - 0.0000494 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{Abmin}$$

$$4.465 - 0.00406T + 0.00013 \cdot H \cdot T^2 - 0.00739 \cdot T \cdot H - 0.0000494 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{Abmax}$$

Оптимальні значення факторів для оптичної густини

$$\begin{pmatrix} T4 \\ S4 \\ H4 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(\text{Ab}, T, S, H) = \begin{pmatrix} 72 \\ 0.5 \\ 16 \end{pmatrix}$$

Розрахункова максимальна оптична густина за оптимальними параметрами

$$\text{Ab}(T4, S4, H4) = 6.442$$

Рівняння регресії для оптичної густини

$$\text{O}(T, S, H) := 18.1 + 0.0417T - 0.274 \cdot H - 0.0136 \cdot S \cdot H$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$18.1 + 0.0417T - 0.274 \cdot H - 0.0136 \cdot S \cdot H \geq \text{Omin}$$

$$18.1 + 0.0417T - 0.274 \cdot H - 0.0136 \cdot S \cdot H \leq \text{Omax}$$

Оптимальні значення факторів для оптичної густини

$$\begin{pmatrix} T5 \\ S5 \\ H5 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(O, T, S, H) = \begin{pmatrix} 72 \\ 0.5 \\ 4 \end{pmatrix}$$

Розрахункова максимальна оптична густина за оптимальними параметрами

$$O(T5, S5, H5) = 19.979$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами для всіх функцій відгуку

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16$$

$$2.089 + 0.0808 \cdot T - 0.000863 \cdot T^2 - 0.0415 \cdot S^2 - 0.409 \cdot H + 0.0131 \cdot H^2 + 0.0156 \cdot T \cdot S - 0.00173 \cdot T \cdot S^2 \geq \text{DMCmin}$$

$$2.089 + 0.0808 \cdot T - 0.000863 \cdot T^2 - 0.0415 \cdot S^2 - 0.409 \cdot H + 0.0131 \cdot H^2 + 0.0156 \cdot T \cdot S - 0.00173 \cdot T \cdot S^2 \leq \text{DMCmax}$$

$$0.155 + 0.0119T - 0.000775S^2 + 0.000215 \cdot H + 0.00011T \cdot S^2 - 0.000773 \cdot T \cdot S + 0.000121 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{Amin}$$

$$0.155 + 0.0119T - 0.000775S^2 + 0.000215 \cdot H + 0.00011T \cdot S^2 - 0.000773 \cdot T \cdot S + 0.000121 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{Amax}$$

$$2.016 + 0.00507T + 0.00493S^2 + 0.0684 \cdot H - 0.000914 \cdot T \cdot H \geq \text{pHmin}$$

$$2.016 + 0.00507T + 0.00493S^2 + 0.0684 \cdot H - 0.000914 \cdot T \cdot H \leq \text{pHmax}$$

$$104 - 0.365T + 0.0123 \cdot T^2 - 1.902S^2 - 12.91 \cdot H + 0.625 \cdot H^2 + 0.0791T \cdot S^2 + 0.000151 \cdot T^2 \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{TDSmin}$$

$$-0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{TDSmin}$$

$$104 - 0.365T + 0.0123 \cdot T^2 - 1.902S^2 - 12.91 \cdot H + 0.625 \cdot H^2 + 0.0791T \cdot S^2 + 0.000151 \cdot T^2 \cdot S^2 - 0.0712 \cdot T \cdot H - 0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{TDSmax}$$

$$-0.066 \cdot S \cdot H^2 + 0.24 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{TDSmax}$$

$$4.465 - 0.00406T + 0.00013 \cdot H \cdot T^2 - 0.00739 \cdot T \cdot H - 0.0000494 \cdot H \cdot S^2 \geq \text{Abmin}$$

$$4.465 - 0.00406T + 0.00013 \cdot H \cdot T^2 - 0.00739 \cdot T \cdot H - 0.0000494 \cdot H \cdot S^2 \leq \text{Abmax}$$

$$18.1 + 0.0417T - 0.274 \cdot H - 0.0136 \cdot S \cdot H \geq \text{Omin}$$

$$18.1 + 0.0417T - 0.274 \cdot H - 0.0136 \cdot S \cdot H \leq \text{Omax}$$

Оптимальні значення факторів за всіма функціями відгуку без обмежень без накладань обмежень

$$\begin{pmatrix} T_{\text{opt}} \\ S_{\text{opt}} \\ H_{\text{opt}} \end{pmatrix} := \text{Maximize}(A, T, S, H) = \begin{pmatrix} 75.263 \\ 1.015 \\ 2.635 \end{pmatrix}$$

Розрахункові значення функцій відгуку за оптимальними параметрами

$$A(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 1 \quad \text{DMC}(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 3.31 \quad \text{pH}(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 2.402$$

$$\text{TDS}(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 107.643 \quad \text{Ab}(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 4.634 \quad \text{O}(T_{\text{opt}}, S_{\text{opt}}, H_{\text{opt}}) = 20.48$$

## Розрахунок оптимальних режимів екстрагування за впливу чотирьох факторів

Середній рівень факторів

D - тривалість, хв

D := 160

Рівняння регресії для виходу сухих речовин

$$\text{DMC}(T, S, H, D) := 0.725 + 0.103T - 0.00128 \cdot T^2 - 0.356 \cdot S + 0.063S^2 - 0.311 \cdot H + 0.0119 \cdot H^2 + 0.00323 \cdot D + 0.009 \cdot T \cdot S - 0.00327T \cdot S^2 + 0.000147 \cdot T^2 \cdot S + 0.000049 \cdot T \cdot D + 0.000105 \cdot S^2 \cdot H - 0.000035 \cdot S^2 \cdot D - 0.000289 \cdot H \cdot D$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$T \geq 24 \quad T \leq 72 \quad S \geq 0.5 \quad S \leq 5.5 \quad H \geq 4 \quad H \leq 16 \quad D \geq 20 \quad D \leq 300$$

$$0.725 + 0.103T - 0.00128 \cdot T^2 - 0.356 \cdot S + 0.063S^2 - 0.311 \cdot H + 0.0119 \cdot H^2 + 0.00323 \cdot D + 0.009 \cdot T \cdot S - 0.00327T \cdot S^2 + 0.000147 \cdot T^2 \cdot S + 0.000049 \cdot T \cdot D + 0.000105 \cdot S^2 \cdot H - 0.000035 \cdot S^2 \cdot D - 0.000289 \cdot H \cdot D \geq \text{DMC}_{\min}$$

$$0.725 + 0.103T - 0.00128 \cdot T^2 - 0.356 \cdot S + 0.063S^2 - 0.311 \cdot H + 0.0119 \cdot H^2 + 0.00323 \cdot D + 0.009 \cdot T \cdot S - 0.00327T \cdot S^2 + 0.000147 \cdot T^2 \cdot S + 0.000049 \cdot T \cdot D + 0.000105 \cdot S^2 \cdot H - 0.000035 \cdot S^2 \cdot D - 0.000289 \cdot H \cdot D \leq \text{DMC}_{\max}$$

Оптимальні значення факторів для виходу сухих речовин

$$\begin{pmatrix} T0 \\ S0 \\ H0 \\ D0 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(\text{DMC}, T, S, H, D) = \begin{pmatrix} 67.136 \\ 2.733 \\ 4 \\ 300 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий максимальний вихід сухих речовин за оптимальними параметрами

$$\text{DMC}(T0, S0, H0, D0) = 3.671$$

## Додаток Б

### Експериментальна установка та додаткова інформація, що стосується питань безпеки та ресурсу експлуатації представленого обладнання

Питання ерозії робочого торця електрода має місце і її слід враховувати. При цьому доля яку привносить вихідний матеріал в електропровідність рідини (як спочатку так і наростаючи в процесі його обробки) є неспівставно більшою ніж наявність еродованого порошку в рідині (це показують вимірювання кондуктометром). Технологічна система на базі запропонованого рішення має працювати циклічно, з відкачуванням пульпи і закачуванням нової, або ж відфільтрованої і відстояної вже відпрацьованої рідини в реактор. Можуть бути застосовані відповідні патрубки (як показано на рис.Б.1), два насоси тощо. Це призводить значення електропровідності до задовільних значень.

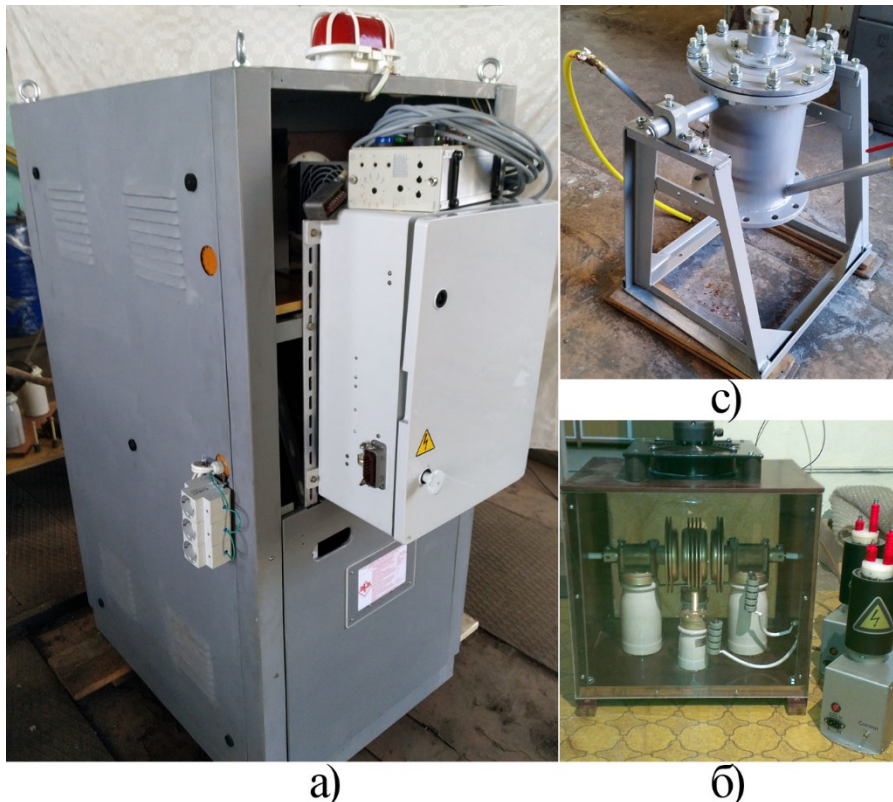


Рис. Б.1. Вигляд: а – експериментальної установки; в – реактора-камери; б – розрядника



Щодо електродів-вістрь, вони можуть бути виготовлені з арматури, посадженої у вакуумну трубку (товстостінна резина). Такий електрод вставляється в спеціальний стакан в кришці реактора камери і закріплюється розпірною конічною поліетиленовою втулкою, що вижимається в стакані зверху сталевією гайкою Рис. Б.1(с). Таке рішення вже застосовувалося і є економічним (дешевизна) і швидкозмінним варіантом при роботі на енергіях в імпульсі до 1,5 кДж. Більше – потрібні вже складні конструкції електроду.

Електрична схеми експериментальної установка виготовлена на базі традиційних рішень. Стисло, вона має такий вигляд.

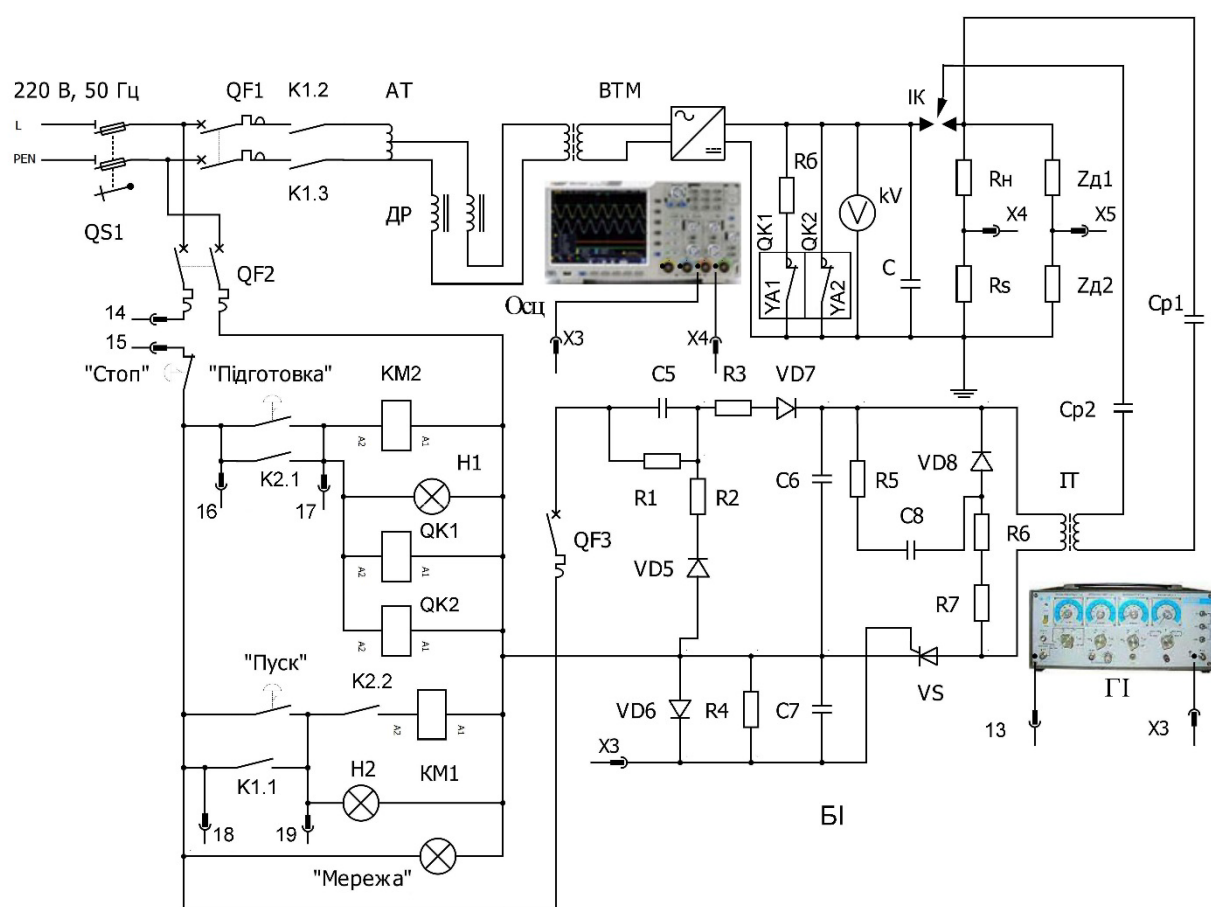


Рис. Б.2. Електрична схема експериментальної установки

Розрядний проміжок – це  $R_n$ , конденсатор  $C$  заряджається від випрямляча–трансформатора BTM (220/50000 В) підключеного від автотрансформатора AT через струмообмеження — дросель ДР. Конденсатор розряджається на навантаження  $R_n$  через повітряний іскровий розрядник ІК, який для точності працює з підпалом від блоку ініціювання БІ. БІ – це несиметрична схема подвоєння напруги з імпульсним трансформатором ІТ на

виході, з напругою імпульсу підпалу 40 кВ. Бі запускається з генератора прямокутних імпульсів ГІ (наприклад Г5–63). Інше – комутаційна, захисна, індикаційна та кнопкова апаратура керування.

Регулювання робочої напруги здійснюється встановленням зазорів між тороїдами на комутуючому повітряному розряднику, та шляхом керування швидкістю і максимальною досяжною напругою зарядного процесу конденсатора С за рахунок варіювання напруги на первинній обмотці випрямляча–трансформатора масляного (ВТМ, з фіксованим коефіцієнтом трансформації) за допомогою автотрансформатора (АТ), до якого підключено ВТМ.

Видалення озону з робочої зони розряднику здійснюється витяжним вентилятором, а сам розрядник поміщено в прозорий плексигласовий корпус, як на рисунку 2.9. Вентилятор встановлений зверху.

Робочий об'єм камер – 1 дм<sup>3</sup> для напівциліндричної та 1,3 дм<sup>3</sup> для циліндричної (Рис.2.8), ресурс, порівняно з ресурсом електрода та враховуючи товщину сталевих стінок (5 мм) практично не обмежено якщо застосовувати змінне днище — фланець, або змінний диск–протиелектрод на різьбовому або зварному з'єднанні.

В свою чергу може виникнути питання безпечності використання електроіскрових розрядів при екстрагуванні бурштину, що знаходиться у спиртовому розчині.

Розряд здійснюється в об'ємі рідини. Робочий кінець електрода–вістря (з частиною ізолятора або діелектричним наконечником, в залежності від конструкції) занурено в етанол на глибину, що перевищує міжелектродну відстань. Таким чином, а також враховуючи те, що максимальна напруженість електричного поля є на кінці металевго стрижня електрода, виключається можливість формування розряду з електрода–вістря на корпус камери–протиелектрода по поверхні рідини. Розряд відбувається саме в рідині, де навіть внаслідок деструкції певної кількості молекул етанолу, звісно обмежену умовою просторової локалізації розряду, кисню буде недостатньо для самозаймання.

Взагалі, в класичній літературі, починаючи від Є. Кривицького [174] та до теперішнього часу при розгляді розряду теплообміном каналу з навколишнім середовищем, як у феноменологічному уявленні, так і в математичному моделюванні процесу нехтують, і вважають його адіабатичним. Вважається, що майже вся енергія витрачається на розігрів плазми і роботу розширення каналу розряду, а речовина в канал після його формування надходить проходячи через фазу так званої «парогазової подушки», що утворюється між плазмою розряду і рухається разом з розширенням каналу. Феноменологія високовольтного електричного розряду в рідині, зокрема і плазмохімічний аспект такого швидкоплинного глибоко динамічного процесу і дотепер є об'єктом досліджень. Тим не менш, електричний розряд в гасі і різних спиртах застосовують вже не перший десяток років – з метою: синтезу вуглецевих наноматеріалів з молекул таких вуглеводнів [175, 176], тонкого (до субмікронного) здрібнення металевих порошків (100 мкм) з супутнєю їх карбідізацією в середовищі гасу і спиртів тощо [177]. Цим займаються в декількох інститутах відділень фізико-технічних проблем матеріалознавства і фізико-технічних проблем енергетики (включаючи електроіскровий розряд в гранульованих струмопровідних середовищах, де рідкою компонентою є займисті вуглеводні). І досвід таких спеціалістів показує, що займання можливе лише у випадку аварійних ситуацій, при пробі ізоляторів електродів на поверхні рідини, але аварії можливі й в традиційних технологіях. Робочі об'єми займистою рідини в реакторі – близько 1 – 1,3 дм<sup>3</sup>, що не робить аварійні ситуації наднебезпечними.

З позицій пожежобезпечності — мінімальна енергія займання для етанолу — 246 кДж. Мінімальна енергія займання власне і є найменшим значенням енергії електричного розряду, здатної зайняти найбільш легкозаймисту суміш газу, пару тощо. Розряди застосовані в роботі здійснювалися з енергіями до 1,5 кДж.

## Додаток В

### Методика розрахунку показників подрібнення та результати впливу водного та спиртового середовища на ефективність подрібнення некондиційного бурштину за різних умов підведення енергії електроімпульсного розряду

Ефективність подрібнення бурштину визначали шляхом розрахунку ступеня подрібнення  $i$ , який являє собою відношення середнього розміру частинок до подрібнення  $d_n$  до середнього розміру частинок продукту після подрібнення  $d_k$ :

$$i = \frac{d_n}{d_k} \quad (\text{B.1})$$

де  $d_n, d_k$  – відповідно середньозважений розмір частинок до подрібнення та після подрібнення, мкм.

Середньозважений розмір частинок  $d_k$  всього подрібненого продукту визначали за формулою:

$$d_k = \frac{m_1 d_1 + m_2 d_2 + \dots + m_i d_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i} \quad (\text{B.2})$$

де,  $m_1, m_2, m_i$  – кількість продукту в кожній фракції, %;  $d_1, d_2, d_i$  – відповідно середній розмір частинок в кожній фракції, який визначався як півсума розмірів отворів сит, сходом і проходом яких отримана дана фракція, мкм.

Мірою розсіювання розмірів частинок подрібненого продукту є середнє квадратичне відхилення  $S$ , яке розраховували за формулою:

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i^2}{\sum_{i=1}^n m_i} - \left( \frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \right)^2} \quad (\text{B.3})$$

Середній розмір частинок продукту, добуток якого становить 50 % розраховували шляхом інтерполювання за допомогою поліному Лагранжа за формулою:

$$d_{cp} = \sum_{i=0}^n d_i \prod_{j=0}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad (\text{B.4})$$

де  $d_{cp}$  – середній розмір частинок, при якому сумарний добуток продуктів становить 50 %, мкм;  $d_i$  – розмір частинок фракцій подрібненого продукту, мкм;  $x$  – сумарний добуток продуктів рівний,  $x = 50$  %;  $x_i, x_j$  – значення добутку продуктів в межах якого здійснюється інтерполювання, %.

Для пошуку середнього розміру частинок суміші приймали діапазон із чотирьох точок, в межах якого розташовувався сумарний добуток 50 %.

В якості критеріїв оцінювання гранулометричного складу бурштину використано загальний коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину  $k_1$ , коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину для дрібної фракції  $k_2$ , коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину для крупної фракції  $k_3$ , коефіцієнт вирівняності частинок бурштину за крупністю  $K_p$ .

До дрібної фракції відносяться продукти подрібнення бурштину, розміри частинок яких мають значення менші за середній розмір частинок при сумарному добутку продуктів 50 %. До крупної фракції відносяться продукти подрібнення бурштину, розміри частинок яких мають значення більші за середній розмір частинок при сумарному добутку продуктів 50 %.

Загальний коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину  $k_1$ , розраховували за формулою:

$$k_1 = \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} y_i dx}{(d_{\max} - d_{\min}) \cdot y_{\max}} \quad (\text{B.5})$$

де  $d_{\min}, d_{\max}$  – відповідно найменше та найбільше значення розміру частинок фракцій бурштину, мкм;  $y_{\max}$  – найбільший сумарний вихід бурштину,  $y_{\max} = 100$  %;  $y_i$  – вихід фракції, %.

Коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину дрібної фракції  $k_2$ , розраховувався за формулою:

$$k_2 = \frac{\int_{d_1}^{d_{cp}} y_i dx}{(d_{cp} - d_1) \cdot 0,5 y_{\max}} \quad (\text{B.6})$$

де  $d_{cp}$  – середній розмір частинок фракції, при якому сумарний добуток становить 50 %, розраховується за формулою 4, мкм.

Коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину крупної фракції  $k_3$ , розраховувався за формулою:

$$k_3 = \frac{\int_{d_{cp}}^{d_{\max}} y_i dx}{(d_{\max} - d_{cp}) \cdot 0,5 y_{\max}} - 1 \quad (\text{B.7})$$

Інтегрування здійснювали за допомогою методу Сімпсона.

Коефіцієнт вирівняності частинок бурштину за крупністю  $\beta$ , розраховували за формулою:

$$K_p = \frac{k_3}{k_2} \quad (\text{B.8})$$

Під час пробою рідинного діелектрика високовольтним імпульсним розрядом, перетворення рідка фаза – газова фаза – плазма проходить за дуже короткий час, утворюючи високотемпературний канал плазми високого тиску. Величезний градієнт тиску в каналі внаслідок високого тиску всередині і градієнта температури на межі плазми призводить до швидкого розширення плазмового каналу назовні, що забезпечує швидке перетворення електричної на механічну енергію. Механічна енергія швидко вивільняється у рідині у вигляді ударної хвилі. Зовнішнє розширення плазми з розрядного каналу утворює ударну хвилю, і до певної міри час пікового підйому тиску залежить від швидкості розширення плазмового каналу. Цей час наростання називається фронтом часу ударної хвилі, який відображає ефективний час механічної енергії, що діє на частинку [158].

У цей період фізичні властивості частинки істотно змінюються, і саме основна стадія викликає сильний удар. Ударна хвиля є основним носієм енергії розряду у рідині, і на час дії ударної хвилі безпосередньо впливає енергія

пробою. Енергія ударної хвилі занепадає при розповсюдженні, і тому час фронту різний для різних відстаней поширення. Гідростатичний тиск стримує пробій розряду та розширення плазми, а ударна хвиля згасається в процесі розповсюдження у рідині, також створюючи різні фронти ударної хвилі за допомогою цього процесу [159].

Гранулометричний аналіз дозволяє визначити вихід фракцій різної крупності, які складають досліджуваний зразок. В результаті подрібнення бурштину при трьох різних умовах подрібнення отримано диференційний вихід кожної окремої фракції, які наведено на Рис. В.1. Диференціальні криві показують коливання в кількості часток окремих фракцій.

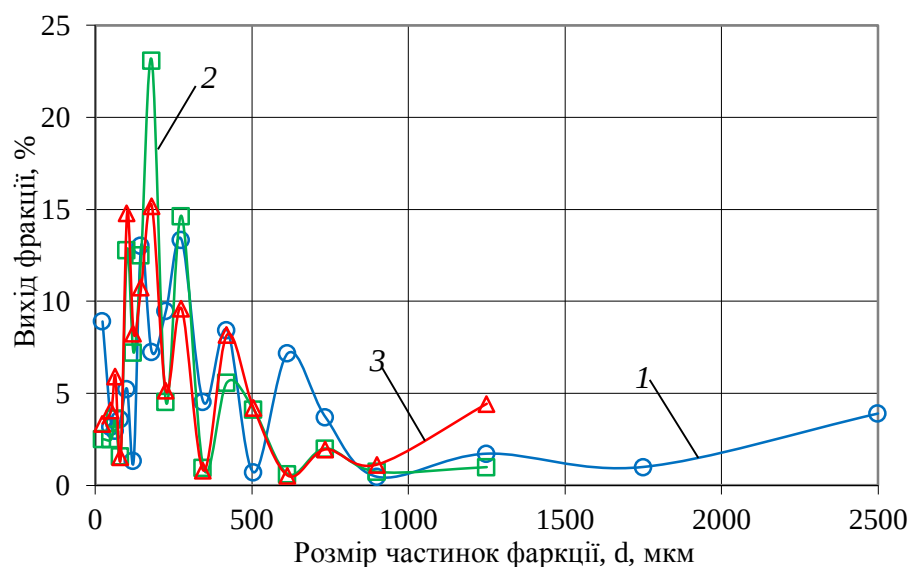


Рис. В.1. Диференціальні криві розподілу подрібненого бурштину:

1 – водне середовище, 250 кДж; 2 – спиртове середовище, 125 кДж; 3 – спиртове середовище, 250 кДж

Із даних Рис. В.1 видно, що присутній полімодальний розподіл часток (наявність кількох піків) з дискретним виглядом графіку. Полімодальність властива полімерним волокнам через що впливає дискретність міцності полімерних матеріалів. Продукти подрібнення мають нерівномірний розподіл частинок в загальній масі продукту. У фракціях із найбільшим виходом крива показує максимум, а при відсутності часток – крива падає до нуля. Утворення нерівномірного розподілу частинок бурштину можна пояснити

неоднорідністю твердої речовини бурштину та нерівномірністю зусиль, які прикладені до частинок під час подрібнення. Робити висновки щодо кількості однієї фракції в порівнянні до іншої можна тільки за площами під кривою. Диференційні криві більш чутливі до змін гранулометричного складу ніж інтегральні криві.

Інтегральні криві в порівнянні із диференціальними кривими є кращим способом графічного зображення даних гранулометричного аналізу. За видом інтегральних кривих та ступенем їх ввігнутості можна робити висновки щодо переважання в зразку крупних чи дрібних часток. Обробка бурштину електроімпульсним способом у воді дала більший діапазон розмірів частинок ніж обробка у спирті за однакових умов (криві 1 та 2).

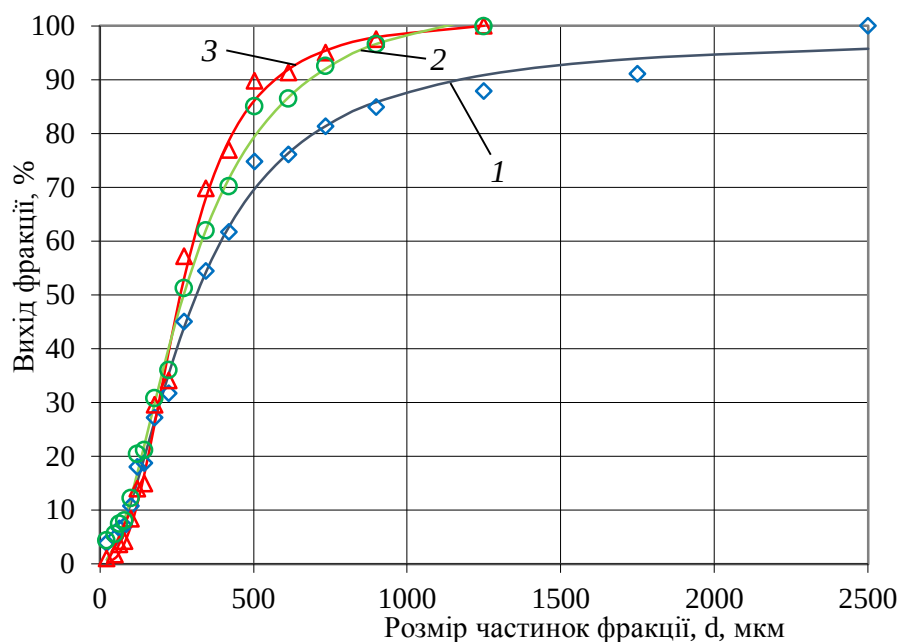


Рис. В.2. Інтегральні криві розподілу подрібненого бурштину: 1 – водне середовище, 250 кДж; 2 – спиртове середовище, 125 кДж; 3 – спиртове середовище, 250 кДж.

Інтегральні криві добре описуються рівнянням Лангмюра:

$$Y = \frac{abx^{1-c}}{1 + bx^{1-c}} \quad (4.12)$$

де  $Y$  — інтегральний вихід фракції;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — дослідні коефіцієнти рівняння;  $x$  — розмір частинок фракції, мкм.



В таблиці В.1 наведено дослідні коефіцієнти  $a$ ,  $b$  та  $c$ , а також коефіцієнт кореляції дослідних даних.

Таблиця В.1 – Коефіцієнти рівняння Лангмюра і коефіцієнти кореляції

| Параметри рівняння   | Параметри                   |                                |                                |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                      | водне середовище, Q=250 кДж | спиртове середовище, Q=250 кДж | спиртове середовище, Q=125 кДж |
| Коефіцієнт $a$       | 97.8                        | 101.53                         | 108.16                         |
| Коефіцієнт $b$       | $2.91 \cdot 10^{-5}$        | $3.21 \cdot 10^{-7}$           | $1.96 \cdot 10^{-5}$           |
| Коефіцієнт $c$       | -0.825                      | -1.68                          | -0.906                         |
| Коефіцієнт кореляції | 0.994                       | 0.994                          | 0.995                          |

Коефіцієнти кореляції близькі до одиниці, це свідчить про тісний зв'язок між досліджуваними ознаками.

В таблиці В.2 наведено результати розрахунку статистичних параметрів подрібнених сумішей бурштину за різних умов подрібнення.

Таблиця В.2 – Статистичні параметри подрібнених сумішей бурштину

| Показник                                                      | Значення                    |                                |                                |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                                               | водне середовище, Q=250 кДж | спиртове середовище, Q=250 кДж | спиртове середовище, Q=125 кДж |
| Середньозважений розмір частинок, $d_k$ , мкм                 | 601.6±688.9                 | 368.0±269.6                    | 343.2±231.6                    |
| Ступінь подрібнення, $i$                                      | 13.6                        | 22.3                           | 23.9                           |
| Загальний коефіцієнт тонкості подрібнення, $k_1$              | 0.020                       | 0.036                          | 0.037                          |
| Коефіцієнт тонкості подрібнення дрібної фракції, $k_2$        | 0.39                        | 0.31                           | 0.24                           |
| Коефіцієнт тонкості подрібнення крупної фракції, $k_3$        | 0.43                        | 0.34                           | 0.41                           |
| Коефіцієнт вирівняності частинок бурштину за крупністю, $K_p$ | 1.09                        | 1.10                           | 1.67                           |

Із даних таблиці В.2, можна зробити такі висновки: подрібнення бурштину електроімпульсним способом у воді із підведенням енергії у 250 кДж зменшило середньозважений розмір частинок бурштину до 601,6 мкм із діапазоном розкиду частинок відносно середньозваженого значення в 688,9 мкм. За таких самих умов, подрібнення бурштину у спирті зменшило розмір частинок до 368,0 мкм із діапазоном розкиду частинок навколо середньозваженого значення в 269,6 мкм. Це свідчить про те, що спиртове середовище, в якому здійснювалося подрібнення, вплинуло на ефективність подрібнення більше ніж у водному середовищі, що і призвело до зменшення частинок бурштину. Також знизився діапазон розкиду частинок відносно середньозваженого значення. Менші значення середньозваженого розміру частинок бурштину отриманого подрібненням у спиртовому середовищі можна пояснити за рахунок нижчого значення діелектричної проникності спирту. Діелектрична проникність спирту становить 25,3, а діелектрична проникність води становить 80 [191].

Середньозважений розмір частинок бурштину не відповідає середньому розміру частинок при сумарному добутку продуктів 50 % і це видно із несиметричності інтегральних кривих, які наведено на рис. 4.5. Використовуючи інтерполяційний поліном Лагранжа було розраховано середній розмір частинок при сумарному добутку 50 %, який становив для подрібненого бурштину у водному середовищі – 307 мкм, для подрібненого бурштину у спиртовому середовищі при підведенні енергії в 250 кДж – 271 мкм, а для подрібненого бурштину у спиртовому середовищі при підведенні енергії в 125 кДж – 269 мкм. Можливо, що розбіжність між середньозваженим та середнім розміром частинок при сумарному добутку 50 % можна пояснити особливостями утворення подрібнених продуктів.

Ступінь подрібнення вказує на те, що у водному середовищі розмір частинок бурштину зменшився у 13,6 рази, а у спиртовому середовищі відповідно у 22,3 та 23,9 рази в порівнянні із бурштином-сирцем до подрібнення.

Загальний коефіцієнт тонкості подрібнення бурштину корелює із середньозваженим розміром частинок та ступенем подрібнення. Зі зниженням середньозваженого розміру частинок бурштину, загальний коефіцієнт тонкості подрібнення збільшується, що наглядно простежується за даними, які наведено в таблиці В.2.

Коефіцієнти тонкості подрібнення дрібної та крупної фракції дають уяву про співвідношення в загальній масі продукту дрібних та крупних фракцій. Із даних табл. 2 можна бачити, що при подрібненні бурштину у водному середовищі співвідношення крупних та дрібних фракцій переважно рівне, а коефіцієнт однорідності частинок за крупністю становить 1,09. Аналогічний результат спостерігається і для бурштину, який подрібнений у спиртовому середовищі при величині підведеної енергії в 250 кДж, коефіцієнт однорідності частинок за крупністю становить 1,1. Зовсім інший результат простежується для бурштину, який подрібнено у спиртовому середовищі із підведенням енергії у кількості 125 кДж. Кількість дрібних фракцій менше ніж крупних, про що свідчать коефіцієнт тонкості подрібнення дрібної фракції рівний 0,24, проти коефіцієнту тонкості подрібнення крупної фракції, який рівний 0,41. Таке суттєво різне співвідношення дрібних та крупних фракцій дало збільшений коефіцієнт вирівняності частинок за крупністю, який склав 1,67.

Із проведеного аналізу коефіцієнтів подрібнення можна зробити висновок, що в спиртовому середовищі підведення більшої кількості енергії призводить до незначного збільшення розміру частинок, але співвідношення крупних та дрібних фракцій в загальній суміші переважно однакове. Зменшення кількості підведеної енергії навпаки призводить до незначного зменшення середньозваженого розміру частинок суміші, але крупних фракцій більше ніж дрібних.

На Рис. В.3 показано порівняння зовнішнього вигляду бурштину-сирцю, який не піддавався обробці, вигляд фракції бурштину-сирцю отриманого

механічним подрібненням та фракції обробленого бурштину, отримані за різних умов.



Рис. В.3. Зовнішній вигляд бурштину-сирцю та обробленого різними способами: 1 – бурштин-сирець; бурштин-сирець (1500 мкм); 3 – фракція (900 мкм) обробленого бурштину у спиртовому середовищі, 125 кДж; 4 – фракція 900 мкм обробленого бурштину у спиртовому середовищі, 250 кДж; 5 – фракція (900 мкм) обробленого бурштину у водному середовищі, 250 кДж

Із рис. В.3 видно, що бурштин при електроімпульсній обробці позбавляється окисної кірки та змінює свій колір, стає помітно світлішим в порівнянні із бурштином-сирцем. На відміну від механічно подрібненої фракції (рис. В.3 (2)), частинки бурштину після обробки мають кулясту форму. Такий результат дозволяє прийти до висновку, що завдяки електроімпульсному подрібненню бурштину створюються умови для більш ефективної переробки некондиційного каменю, а такі процеси як миття, полірування та подрібнення можна об'єднати в один процес.

## Додаток Г

### Розрахунок основних характеристик процесу екстрагування Сировина: Бурштин перколяція

ORIGIN ≡ 1 Індикація елементів масивів починається з 1 Масив експериментальних даних **Дослід №1.** Температура 23 °C

$$\underline{A} := \begin{pmatrix} 0 & 20 & 40 & 60 & 80 & 100 & 120 & 140 & 160 & 180 & 200 & 220 & 240 & 260 & 280 & 300 & 320 & 340 & 360 & 380 & 400 & 420 & 440 & 460 & 480 & 500 \\ 0 & 3 & 3 & 4 & 4 & 4 & 5 & 5 & 5 & 6 & 6 & 6 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 & 7 \end{pmatrix}$$

$$\tau := \left( A^T \right)^{\langle 1 \rangle} \quad C_{ee} := \left( A^T \right)^{\langle 2 \rangle} 10^{-1} \quad n := \text{rows}(\tau) = 26$$

$$B := \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad A1 := \text{logfit}(\tau, C_{ee}, B) = \begin{pmatrix} 0.1742217 \\ 7.2935899 \\ -0.3394724 \end{pmatrix} \quad \text{Апроксимація експериментальних даних}$$

$$Ce(\tau) := A1_1 \cdot \ln(\tau + A1_2) + A1_3 \rightarrow 0.17422 \cdot \ln(\tau + 7.29359) - 0.33947$$

Значення за апроксимаційною формулою

$$Ce(\tau)^T = (6.705 \times 10^{-3} \quad 0.237 \quad 0.332 \quad 0.394 \quad 0.439 \quad 0.475 \quad 0.505 \quad 0.53 \quad 0.552 \quad 0.572 \quad 0.59 \quad 0.606 \quad 0.621 \quad 0.634 \quad 0.647 \quad 0.658 \quad 0.669 \quad 0.68 \quad 0.69 \quad 0.699 \quad 0.708 \quad 0.716 \quad 0.724 \quad 0.731 \quad 0.746)$$

$$\Delta e := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ee_i} - Ce(\tau)_i|}{C_{ee_i}}}{n} \cdot 100 = 5.9019333$$

Похибка апроксимації

$$\tau_{kr} := \tau_n + 50 = 550$$

$$C_{kr}(\tau) := \lim_{\tau \rightarrow \tau_{kr}} Ce(\tau) \rightarrow 0.76215$$

Критична (рівноважна) концентрація

$$q1 := 16$$

Гідромодуль

$$C_{ek} := C_{ee_n} = 0.7$$

Кінцева концентрація в екстрагенті

$$C_{en} := 0$$

Початкова концентрація в екстрагенті

$$C_{ck} := C_{kr}(\tau) + (C_{kr}(\tau) - C_{ek}(\tau))_n = 0.77852$$

Кінцева концентрація в сировині

$$C_{cn} := C_{ck} + q1 \cdot (C_{ek} - C_{en}) = 11.97852$$

Початкова концентрація в сировині

$$C_{cn} := 20.9$$

Зміна концентрації в сировині

$$C_{ee} := C_{cn} - q1 \cdot (Ce(\tau) - C_{en})$$

$$C_{ce}^T = (20.79 \ 17.11 \ 15.58 \ 14.6 \ 13.87 \ 13.3 \ 12.82 \ 12.41 \ 12.06 \ 11.75 \ 11.46 \ 11.21 \ 10.97 \ 10.75 \ 10.55 \ 10.37 \ 10.19 \ 10.02 \ 9.87 \ 9.72 \ 9.58 \ 9.45 \ 9.32 \ 9.2 \ 9.08 \ 8.97)$$

$$C_c(\tau)^T = (0.01 \ 0.24 \ 0.33 \ 0.39 \ 0.44 \ 0.48 \ 0.5 \ 0.53 \ 0.55 \ 0.57 \ 0.59 \ 0.61 \ 0.62 \ 0.63 \ 0.65 \ 0.66 \ 0.67 \ 0.68 \ 0.69 \ 0.7 \ 0.71 \ 0.72 \ 0.72 \ 0.73 \ 0.74 \ 0.75)$$

$$A2 := \text{expfit}(\tau, C_{ce}) = \begin{pmatrix} 10.0128784 \\ -0.0089938 \\ 9.4132473 \end{pmatrix}$$

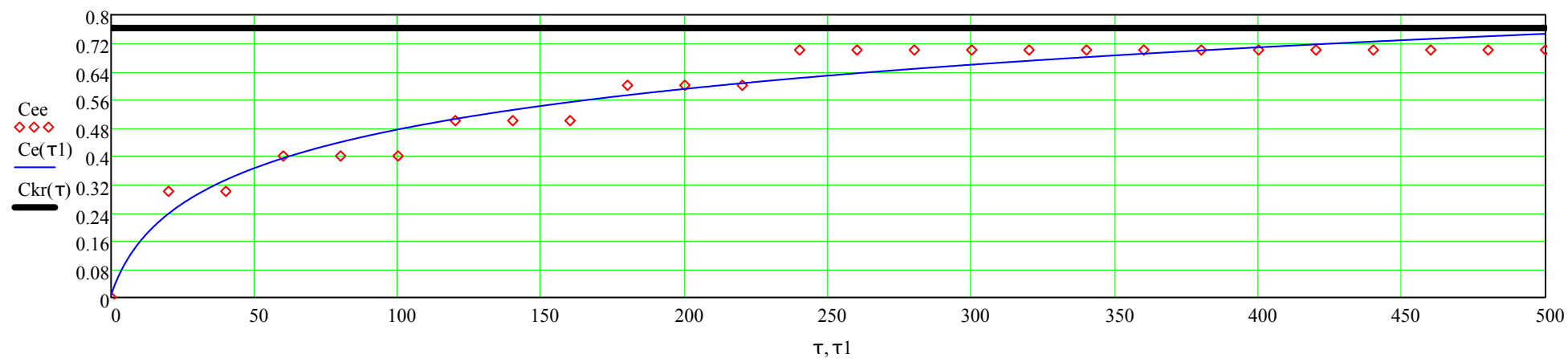
Апроксимація експериментальних даних

$$C_c(\tau) := A2_1 \cdot e^{A2_2 \cdot \tau} + A2_3 \rightarrow 10.01288 \cdot e^{-8.99382 \times 10^{-3} \cdot \tau} + 9.41325$$

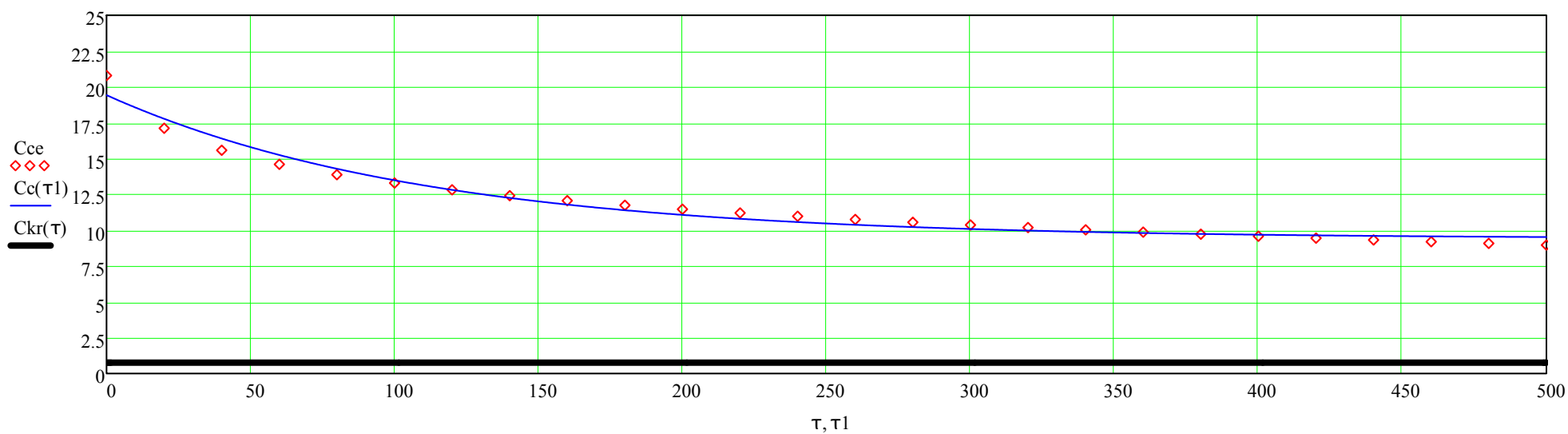
$$\Delta_c := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ce_i} - C_c(\tau)_i|}{C_{ce_i}}}{n} \cdot 100 = 2.7170974$$

$$C_c(\tau)^T = (19.43 \ 17.78 \ 16.4 \ 15.25 \ 14.29 \ 13.49 \ 12.82 \ 12.26 \ 11.79 \ 11.4 \ 11.07 \ 10.8 \ 10.57 \ 10.38 \ 10.22 \ 10.09 \ 9.98 \ 9.88 \ 9.81 \ 9.74 \ 9.69 \ 9.64 \ 9.6 \ 9.57 \ 9.55 \ 9.52)$$

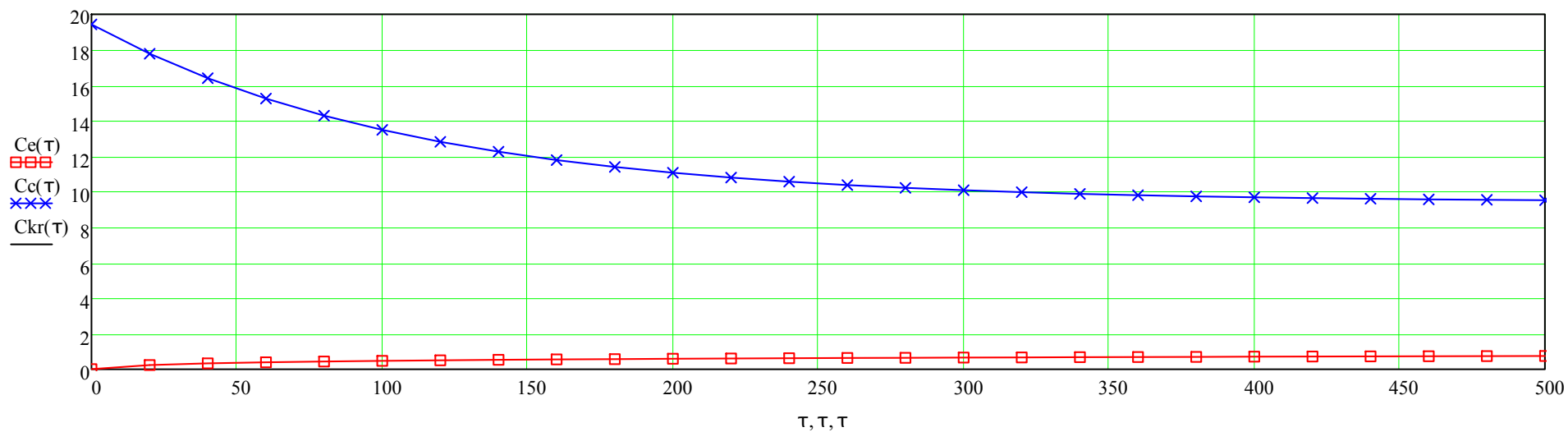
Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у екстрагенті



Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у сировині



Екстракційні криві



$$Cr(\tau) := Cc(\tau) - Ce(\tau)$$

Надлишкова концентрація

$$Cr(\tau)^T = (19.42 \ 17.54 \ 16.07 \ 14.86 \ 13.85 \ 13.01 \ 12.31 \ 11.73 \ 11.24 \ 10.82 \ 10.48 \ 10.19 \ 9.95 \ 9.75 \ 9.57 \ 9.43 \ 9.31 \ 9.2 \ 9.12 \ 9.04 \ 8.98 \ 8.93 \ 8.88 \ 8.84 \ 8.81 \ 8.78)$$

$$ii := 2 .. n$$

$$zz_{ii-1} := \frac{Cr(\tau)_{ii}}{Cr(\tau)_{ii-1}}$$

Відношення надлишкових концентрацій на кінці та на початку ділянки

$$zz^T = (0.903 \ 0.916 \ 0.925 \ 0.932 \ 0.939 \ 0.946 \ 0.952 \ 0.958 \ 0.963 \ 0.968 \ 0.972 \ 0.976 \ 0.98 \ 0.982 \ 0.985 \ 0.987 \ 0.989 \ 0.991 \ 0.992 \ 0.993 \ 0.994 \ 0.995 \ 0.996 \ 0.996 \ 0.999)$$



Ліва частина характеристичного рівняння  $\mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu) = 0$

$$f(\mu, Bi) := \mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu)$$

$$\text{Roots\_}\mu(Bi, n) := \begin{cases} \text{for } i \in 1 .. n \\ \quad a \leftarrow \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1) + 10^{-12} \\ \quad b \leftarrow \pi \cdot i \\ \quad z_i \leftarrow \text{root}(f(\mu, Bi), \mu, a, b) \\ \text{return } z \end{cases}$$

Roots\_ $\mu$ (Bi, n) - функція розраховує корені характеристичного рівняння

Bi - критерій Біо

n - кількість коренів рівняння



$Z(Bi, Fi) :=$ 

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $n \leftarrow 30$<br>$\mu \leftarrow \text{Roots\_}\mu(Bi, n)$<br>$s \leftarrow 0$<br>for $i \in 1 \dots n$<br><div style="border-left: 1px solid black; padding-left: 10px;"> <math>\lambda_i \leftarrow (\mu_i)^2</math><br/> <math>c \leftarrow \frac{1}{\lambda_i \cdot (\lambda_i - Bi + Bi^2)}</math><br/> <math>d \leftarrow e^{-Fi \cdot \lambda_i}</math><br/> <math>s \leftarrow s + c \cdot d</math> </div> $s \leftarrow 6 \cdot Bi^2 \cdot s$<br>return $s$ | Допоміжна функція $Z(Bi, Fi)$<br>$Bi$ - критерій Біо<br>$Fi$ - узагальнений критерій Фур'є,<br>де $Fi = Fo(q+1)/q$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

$Zet(Bi, Fo, q) := Z\left(Bi, Fo \cdot \frac{q+1}{q}\right)$

Ліва частина рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$   
 $Bi$  - критерій Біо  
 $Fo$  - критерій Фур'є  
 $q$  - співвідношення витрат мас  
 $z$  - середня надлишкова концентрація

$F(Bi, Fo, q, z) := Zet(Bi, Fo, q) - z$

Розрахунок коренів характеристичного рівняння

$Bi := 40$        $nk := 200$        $nk$  - кількість коренів характеристичного рівняння

$R := \text{Roots\_}\mu(Bi, nk)$        $R$  - корені характеристичного рівняння

$i := 1 \dots nk$        $G_i := \frac{\pi \cdot i + \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1)}{2}$        $G_i$  - наближені корені  
характеристичного рівняння

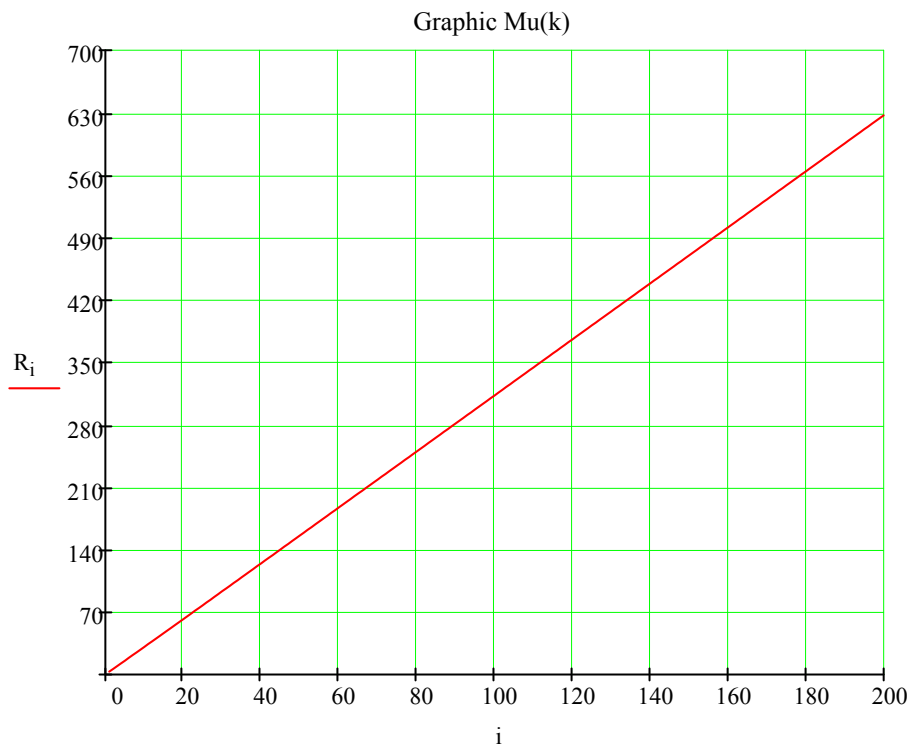
$R =$

$G =$

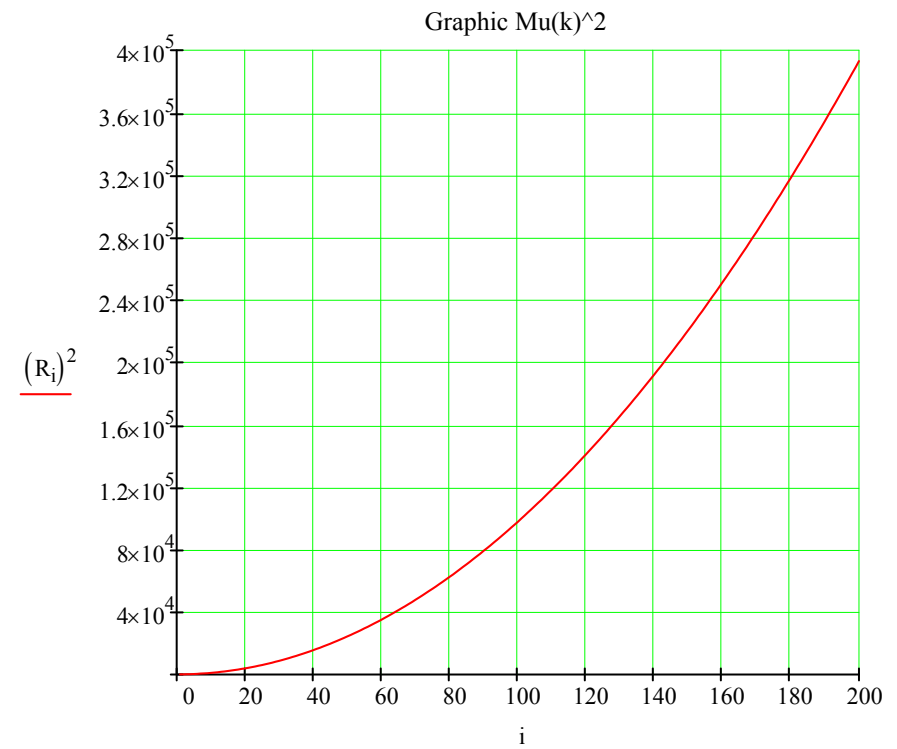
$q_1 := 5$        $q_2 := 10$        $q_3 := 15$        $q_4 := 20$        $q$  - співвідношення витрат мас

$Bi_1 := 1$        $Bi_2 := 10$        $Bi_3 := 100$        $Bi_4 := 1000$        $Bi$  - критерій Біо

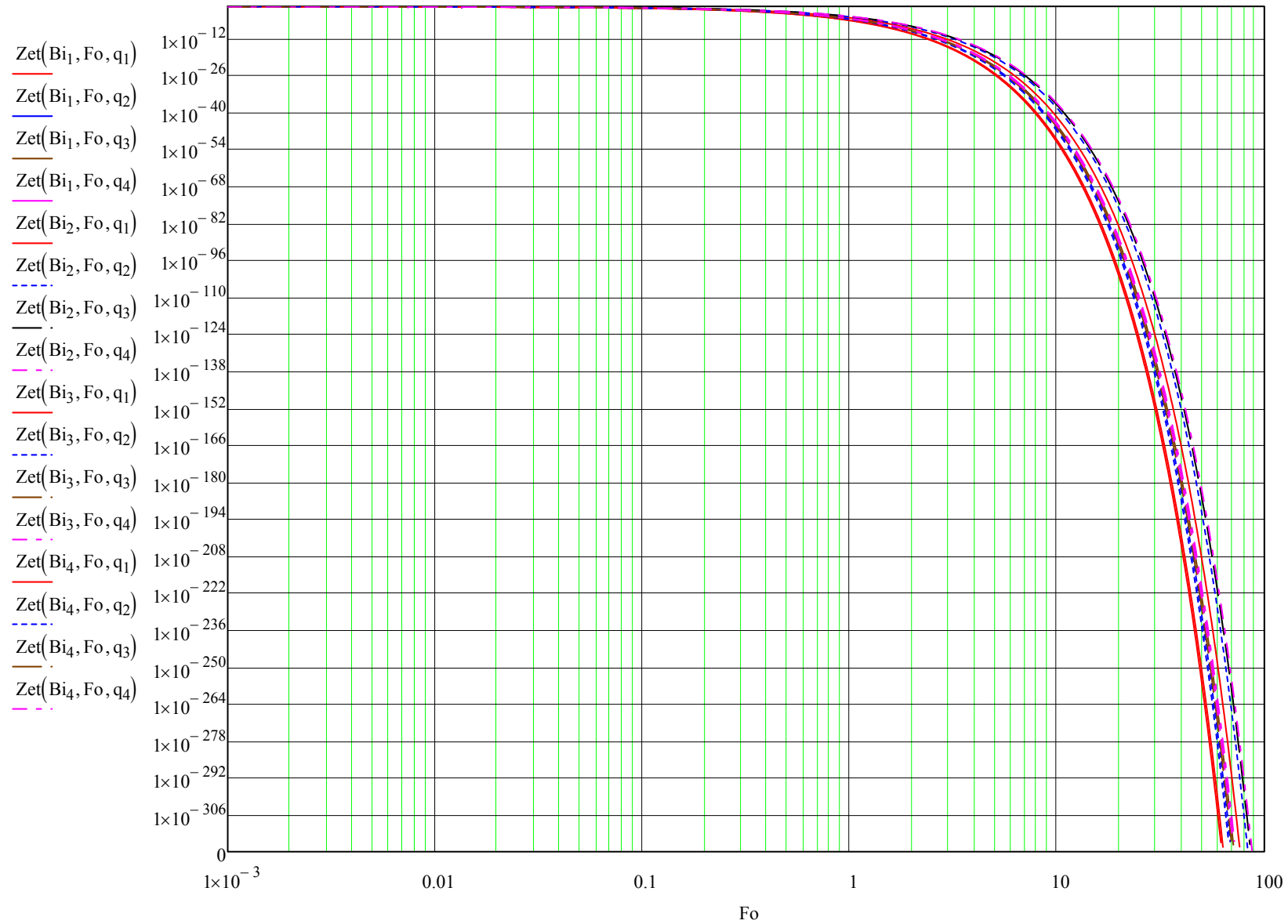
Графік коренів характеристичного рівняння



Графік квадратів коренів характеристичного рівняння



Номограма функції  $Z = \text{Zet}(Bi, Fo, q)$  у логарифмічній системі координат





Розв'язок рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$  відносно одного з 3-ох аргументів

1) Фіксуємо три аргументи:  $z1 := zz$      $q1 := 16$      $Bi1 := 40$   
 $j := 1 \dots \text{rows}(zz)$

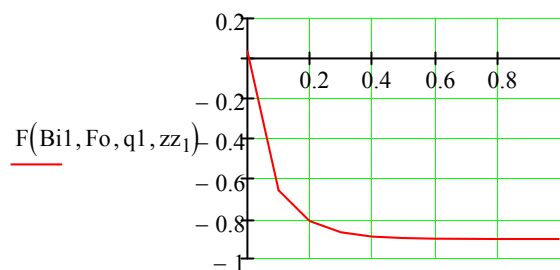
$$Fo\_root_j := \text{root}\left(F(Bi1, Fo, q1, z1_j), Fo, 10^{-5}, 1\right)$$

$$Fo\_root^T = (0.002 \ 0.002 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$$

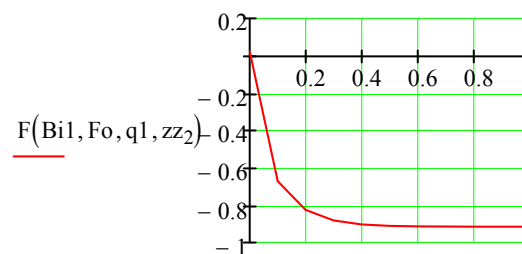
Контроль:  $F(Bi1, Fo\_root, q1, z1)^T = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ 0 \ 0)$



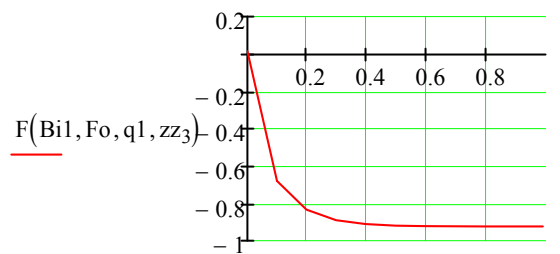
$Fo := 0.001, 0.1 \dots 1$



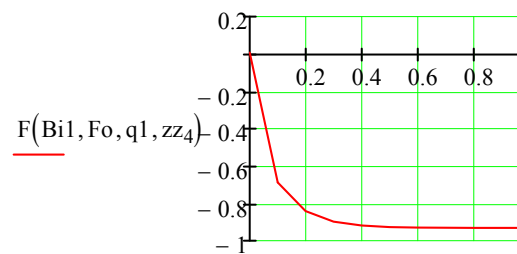
Fo



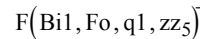
Fo



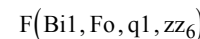
Fo



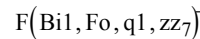
Fo



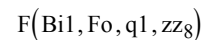
Fo



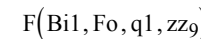
Fo



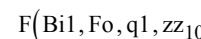
Fo



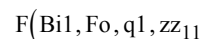
Fo



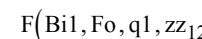
Fo



Fo



Fo



Fo



$$R_r := \frac{4500}{2} \cdot 10^{-6}$$

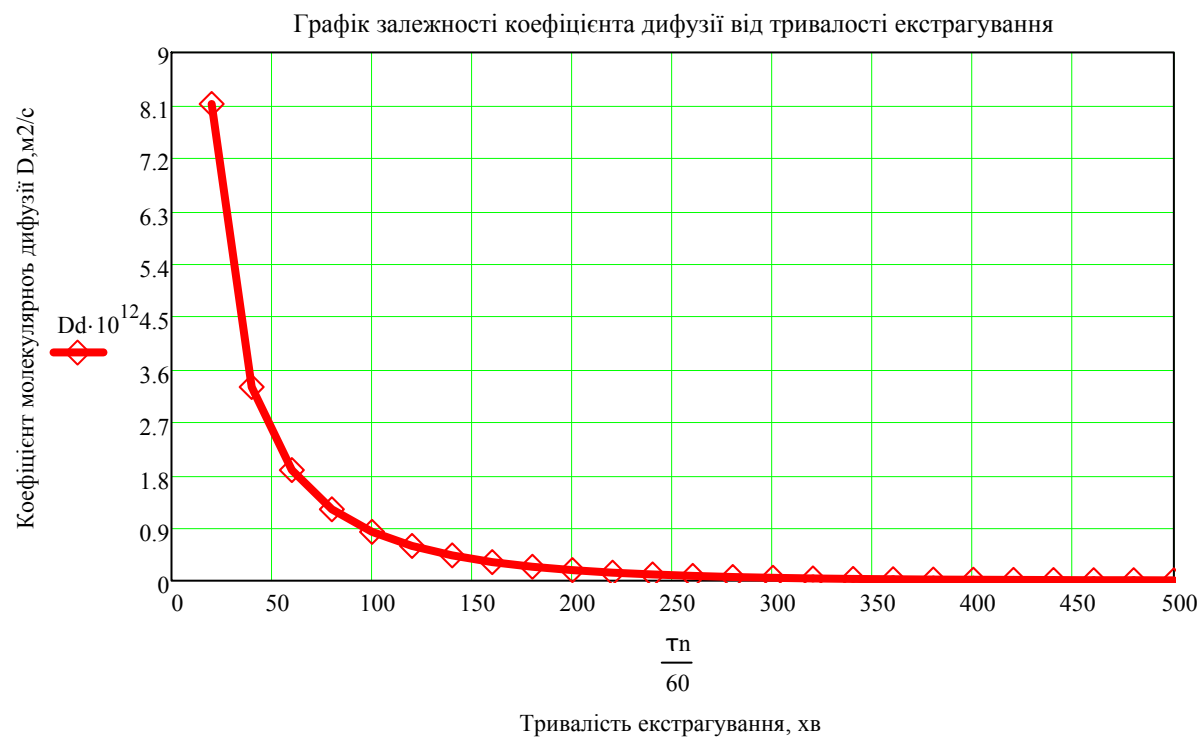
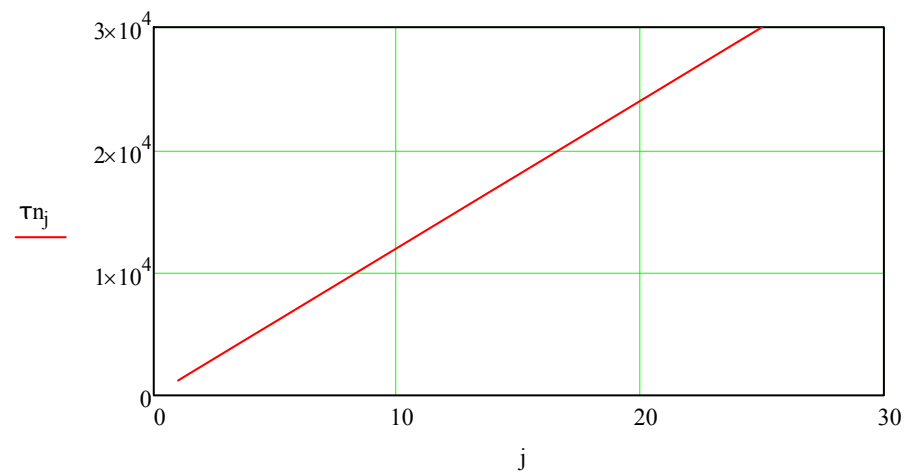
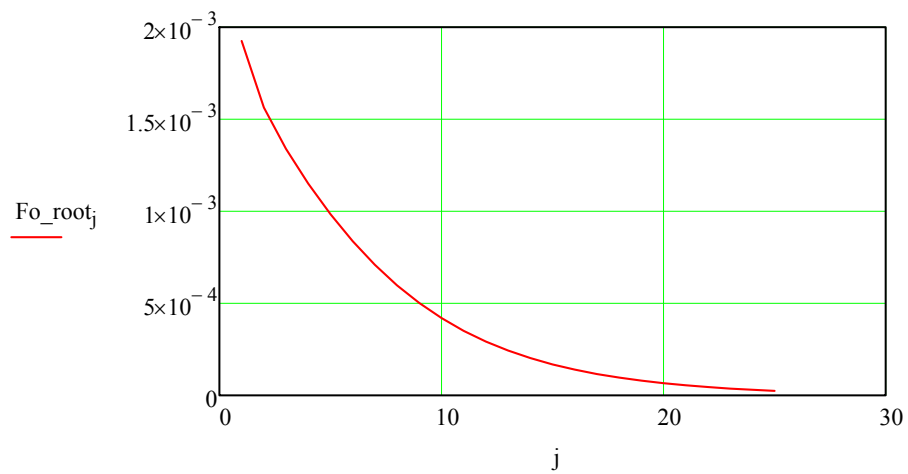
$$\tau_n := \text{submatrix}(\tau, 2, \text{rows}(\tau), 1, 1) \cdot 60$$

Коефіцієнт дифузії

$$\text{Dd} := \frac{\text{Fo\_root} \cdot \text{Rr}^2}{\text{Tn}}$$

$$\frac{\tau_{\text{N}} T}{60} = (20 \ 40 \ 60 \ 80 \ 100 \ 120 \ 140 \ 160 \ 180 \ 200 \ 220 \ 240 \ 260 \ 280 \ 300 \ 320 \ 340 \ 360 \ 380 \ 400 \ 420 \ 440 \ 460 \ 480 \ 500)$$

$$\text{Dd}^T \cdot 10^{11} = (0.812 \quad 0.33 \quad 0.188 \quad 0.121 \quad 0.083 \quad 0.059 \quad 0.043 \quad 0.031 \quad 0.023 \quad 0.018 \quad 0.013 \quad 0.01 \quad 0.008 \quad 0.006 \quad 0.005 \quad 0.004 \quad 0.003 \quad 0.002 \quad 0.002 \quad 0.001 \quad 0.001 \quad 0.001 \quad 0.001 \quad 0.001 \quad )$$



## Продовження Додатку Г

Розрахунок основних характеристик процесу екстрагування **Сировина: Бурштин мацерація**

ORIGIN ≡ 1 Індикація елементів масивів починається з 1 Масив експериментальних даних **Дослід №2.** Температура 23 °C

$$\underline{A} := \begin{pmatrix} 0 & 20 & 40 & 60 & 80 & 100 & 120 & 140 & 160 & 180 & 200 & 220 & 240 & 260 & 280 & 300 & 320 & 340 & 360 & 380 & 400 & 420 & 440 & 460 & 480 & 500 \\ 0 & 3 & 4 & 4 & 4 & 4 & 5 & 5 & 6 & 6 & 6 & 6 & 7 & 7 & 7 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 \end{pmatrix}$$

$$\tau := \left( A^T \right)^{\langle 1 \rangle} \quad C_{ee} := \left( A^T \right)^{\langle 2 \rangle} 10^{-1} \quad n := \text{rows}(\tau) = 26$$

$$B := \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad A1 := \text{logfit}(\tau, C_{ee}, B) = \begin{pmatrix} 0.232918 \\ 16.3453561 \\ -0.616914 \end{pmatrix} \quad \text{Апроксимація експериментальних даних}$$

$$Ce(\tau) := A1_1 \cdot \ln(\tau + A1_2) + A1_3 \rightarrow 0.23292 \cdot \ln(\tau + 16.34536) - 0.61691$$

Значення за апроксимаційною формулою

$$Ce(\tau)^T = (0.03 \quad 0.22 \quad 0.32 \quad 0.39 \quad 0.45 \quad 0.49 \quad 0.53 \quad 0.56 \quad 0.59 \quad 0.61 \quad 0.64 \quad 0.66 \quad 0.67 \quad 0.69 \quad 0.71 \quad 0.72 \quad 0.74 \quad 0.75 \quad 0.76 \quad 0.78 \quad 0.79 \quad 0.8 \quad 0.81 \quad 0.82 \quad 0.83 \quad 0.84)$$

$$\Delta e := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ee_i} - Ce(\tau)_i|}{C_{ee_i}}}{n} \cdot 100 = 6.521483$$

Похибка апроксимації

$$\tau_{kr} := \tau_n + 50 = 550$$

$$C_{kr}(\tau) := \lim_{\tau \rightarrow \tau_{kr}} Ce(\tau) \rightarrow 0.8596$$

Критична (рівноважна) концентрація

$$q1 := 16$$

Гідромодуль

$$C_{ek} := C_{ee_n} = 0.8$$

Кінцева концентрація в екстрагенті

$$C_{en} := 0$$

Початкова концентрація в екстрагенті

$$C_{ck} := C_{kr}(\tau) + (C_{kr}(\tau) - C_{ek})_n = 0.88113$$

Кінцева концентрація в сировині

$$C_{cn} := C_{ck} + q1 \cdot (C_{ek} - C_{en}) = 13.68113$$

Початкова концентрація в сировині

$$C_{cn} := 20.9$$

Зміна концентрації в сировині

$$C_{se} := C_{cn} - q1 \cdot (Ce(\tau) - C_{en})$$

$$C_{ce}^T = (20.36 \ 17.38 \ 15.75 \ 14.61 \ 13.75 \ 13.04 \ 12.45 \ 11.94 \ 11.49 \ 11.09 \ 10.73 \ 10.4 \ 10.1 \ 9.82 \ 9.56 \ 9.32 \ 9.09 \ 8.87 \ 8.67 \ 8.48 \ 8.29 \ 8.12 \ 7.95 \ 7.79 \ 7.64 \ 7.49)$$

$$C_{\epsilon}(\tau)^T = (0.03 \ 0.22 \ 0.32 \ 0.39 \ 0.45 \ 0.49 \ 0.53 \ 0.56 \ 0.59 \ 0.61 \ 0.64 \ 0.66 \ 0.67 \ 0.69 \ 0.71 \ 0.72 \ 0.74 \ 0.75 \ 0.76 \ 0.78 \ 0.79 \ 0.8 \ 0.81 \ 0.82 \ 0.83 \ 0.84)$$

$$A2 := \text{expfit}(\tau, C_{ce}) = \begin{pmatrix} 11.5600354 \\ -0.0070966 \\ 7.6544777 \end{pmatrix}$$

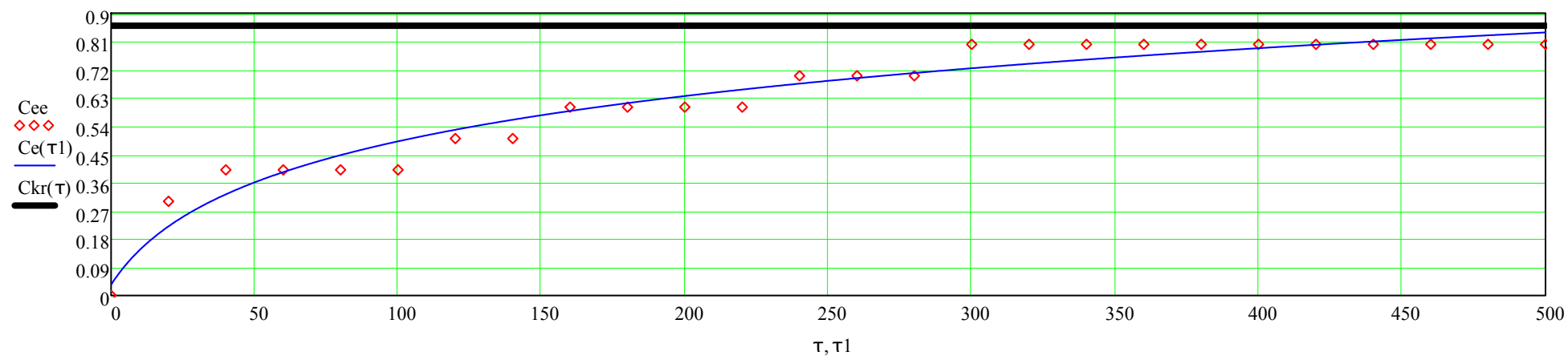
Апроксимація експериментальних даних

$$C_{\epsilon}(\tau) := A2_1 \cdot e^{A2_2 \cdot \tau} + A2_3 \rightarrow 11.56004 \cdot e^{-7.09657 \times 10^{-3} \cdot \tau} + 7.65448$$

$$\Delta_c := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ce_i} - C_{\epsilon}(\tau)_i|}{C_{ce_i}}}{n} \cdot 100 = 2.5178165$$

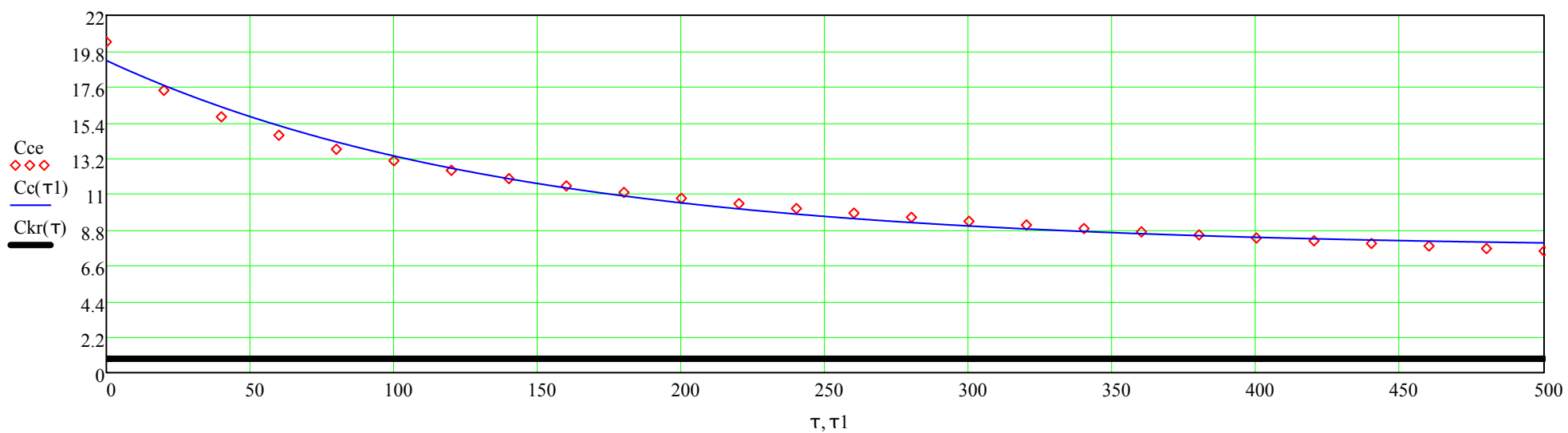
$$C_{\epsilon}(\tau)^T = (19.21 \ 17.68 \ 16.36 \ 15.21 \ 14.21 \ 13.34 \ 12.59 \ 11.93 \ 11.37 \ 10.88 \ 10.45 \ 10.08 \ 9.76 \ 9.48 \ 9.24 \ 9.03 \ 8.85 \ 8.69 \ 8.55 \ 8.43 \ 8.33 \ 8.24 \ 8.16 \ 8.1 \ 8.04 \ 7.99)$$

Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у екстрагенті

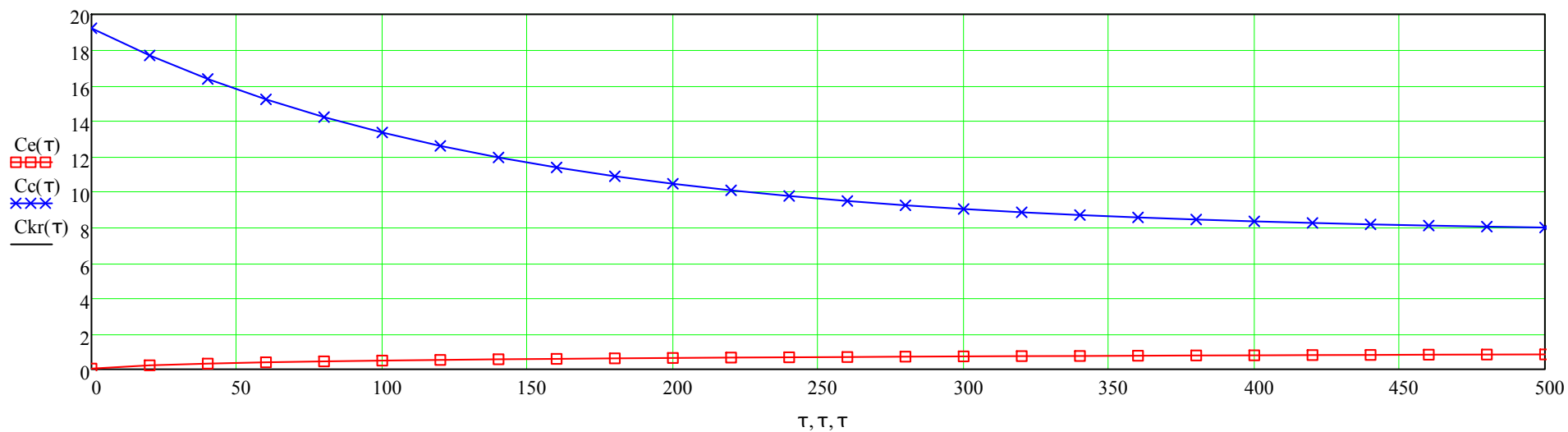




Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у сировині



Екстракційні криві



$$Cr(\tau) := Cc(\tau) - Ce(\tau)$$

Надлишкова концентрація

$$Cr(\tau)^T = (19.18 \ 17.46 \ 16.04 \ 14.81 \ 13.76 \ 12.85 \ 12.06 \ 11.38 \ 10.78 \ 10.26 \ 9.82 \ 9.42 \ 9.08 \ 8.79 \ 8.53 \ 8.31 \ 8.11 \ 7.94 \ 7.79 \ 7.66 \ 7.54 \ 7.44 \ 7.35 \ 7.28 \ 7.21 \ 7.15)$$

$$ii := 2 \dots n$$

$$zz_{ii-1} := \frac{Cr(\tau)_{ii}}{Cr(\tau)_{ii-1}}$$

Відношення надлишкових концентрацій на кінці та на початку ділянки

$$zz^T = (0.911 \ 0.918 \ 0.924 \ 0.929 \ 0.934 \ 0.939 \ 0.943 \ 0.948 \ 0.952 \ 0.956 \ 0.96 \ 0.964 \ 0.967 \ 0.971 \ 0.974 \ 0.976 \ 0.979 \ 0.981 \ 0.983 \ 0.985 \ 0.987 \ 0.988 \ 0.989 \ 0.991 \ 0.99)$$



Ліва частина характеристичного рівняння  $\mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu) = 0$

$$f(\mu, Bi) := \mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu)$$

$$\text{Roots\_}\mu(Bi, n) := \begin{cases} \text{for } i \in 1 \dots n \\ \quad a \leftarrow \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1) + 10^{-12} \\ \quad b \leftarrow \pi \cdot i \\ \quad z_i \leftarrow \text{root}(f(\mu, Bi), \mu, a, b) \\ \text{return } z \end{cases}$$

Roots\_ $\mu$ (Bi, n) - функція розраховує корені характеристичного рівняння

Bi - критерій Біо

n - кількість коренів рівняння

$Z(Bi, Fi) :=$

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $n \leftarrow 30$<br>$\mu \leftarrow \text{Roots\_}\mu(Bi, n)$<br>$s \leftarrow 0$<br>for $i \in 1 \dots n$<br>$\lambda_i \leftarrow (\mu_i)^2$<br>$c \leftarrow \frac{1}{\lambda_i \cdot (\lambda_i - Bi + Bi^2)}$<br>$d \leftarrow e^{-Fi \cdot \lambda_i}$<br>$s \leftarrow s + c \cdot d$<br>$s \leftarrow 6 \cdot Bi^2 \cdot s$<br>return $s$ | Допоміжна функція $Z(Bi, Fi)$<br>$Bi$ - критерій Біо<br>$Fi$ - узагальнений критерій Фур'є,<br>де $Fi = Fo(q+1)/q$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

$Zet(Bi, Fo, q) := Z\left(Bi, Fo \cdot \frac{q+1}{q}\right)$

Ліва частина рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$   
 $Bi$  - критерій Біо  
 $Fo$  - критерій Фур'є  
 $q$  - співвідношення витрат мас  
 $z$  - середня надлишкова концентрація

$F(Bi, Fo, q, z) := Zet(Bi, Fo, q) - z$

Розрахунок коренів характеристичного рівняння

$Bi := 40$      $nk := 200$      $nk$  - кількість коренів характеристичного рівняння

$R := \text{Roots\_}\mu(Bi, nk)$      $R$  - корені характеристичного рівняння

$i := 1 \dots nk$      $G_i := \frac{\pi \cdot i + \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1)}{2}$      $G_i$  - наближені корені  
 характеристичного рівняння

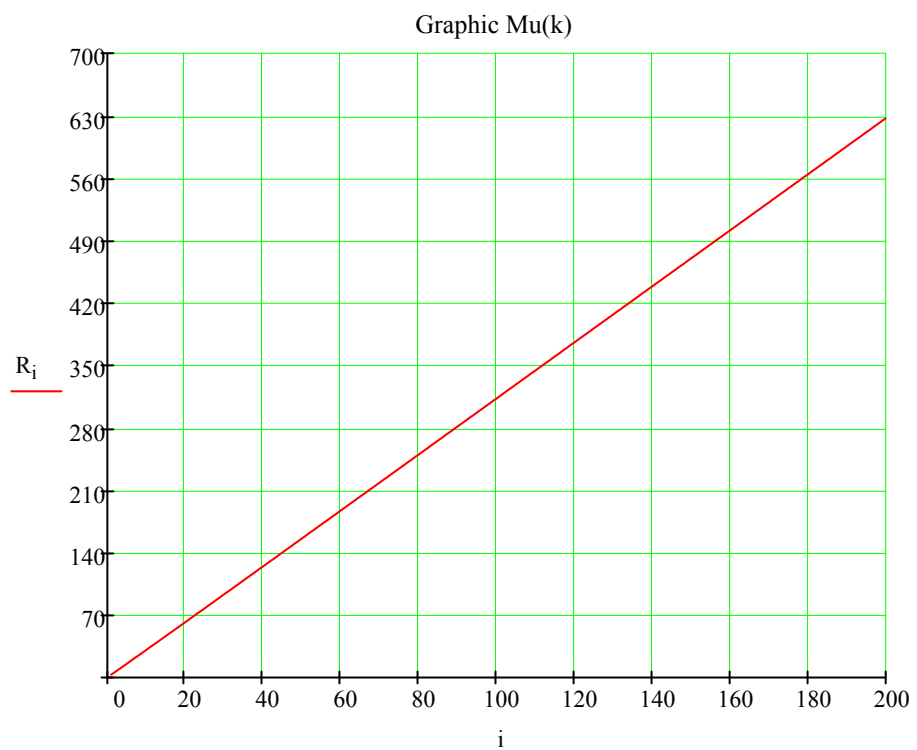
$R =$

$G =$

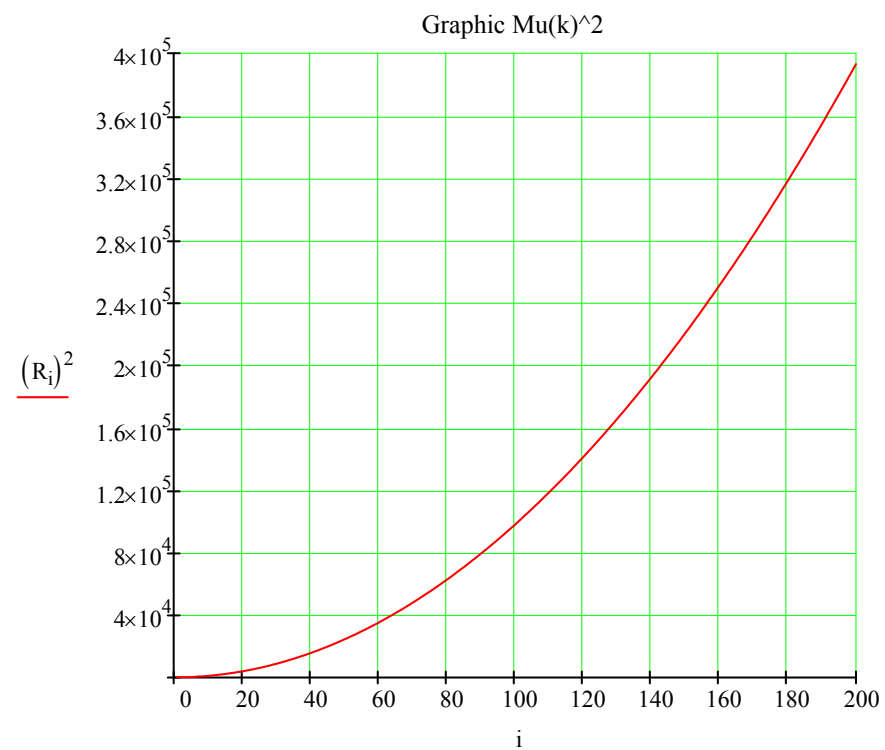
$q_1 := 5$      $q_2 := 10$      $q_3 := 15$      $q_4 := 20$      $q$  - співвідношення витрат мас

$Bi_1 := 1$      $Bi_2 := 10$      $Bi_3 := 100$      $Bi_4 := 1000$      $Bi$  - критерій Біо

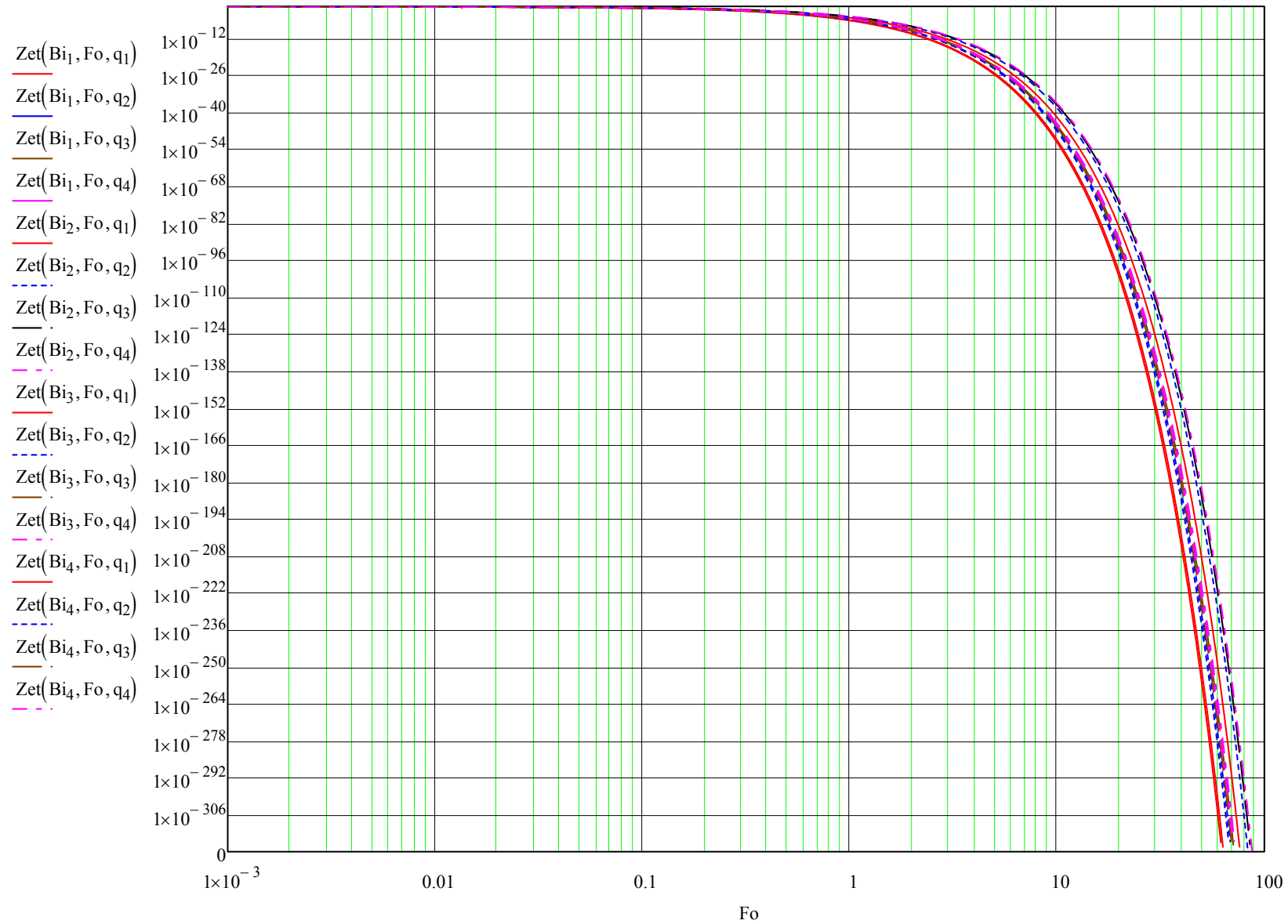
Графік коренів характеристичного рівняння



Графік квадратів коренів характеристичного рівняння



Номограма функції  $Z = \text{Zet}(Bi, Fo, q)$  у логарифмічній системі координат





Розв'язок рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$  відносно одного з 3-ох аргументів

1) Фіксуємо три аргументи:  $z1 := zz$      $q1 := 16$      $Bi1 := 40$   
 $j := 1 \dots \text{rows}(zz)$

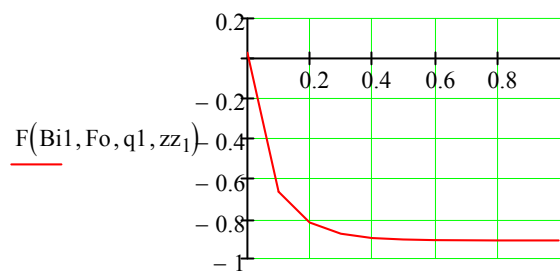
$$Fo\_root_j := \text{root}\left(F(Bi1, Fo, q1, z1_j), Fo, 10^{-5}, 1\right)$$

$$Fo\_root^T = (0.002 \ 0.002 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$$

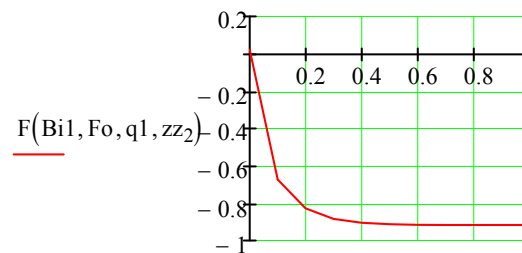
Контроль:  $F(Bi1, Fo\_root, q1, z1)^T = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0 \ -0)$



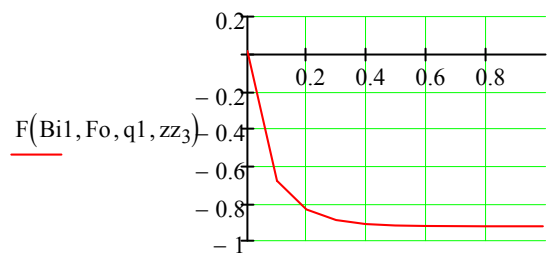
$Fo := 0.001, 0.1 \dots 1$



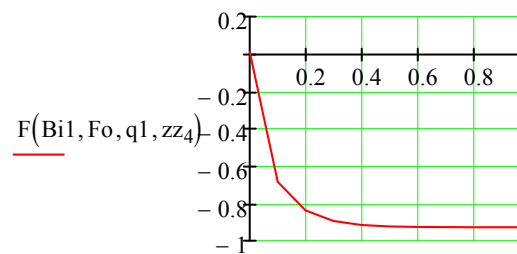
Fo



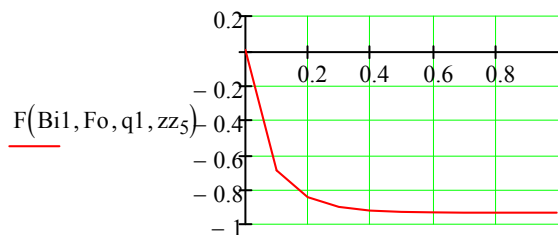
Fo



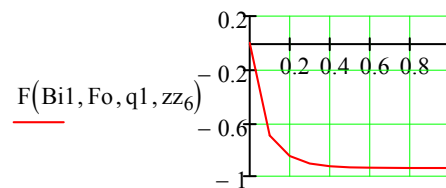
Fo



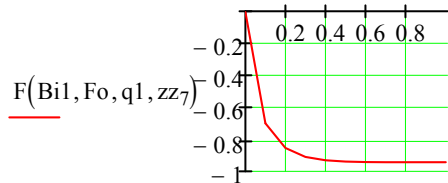
Fo



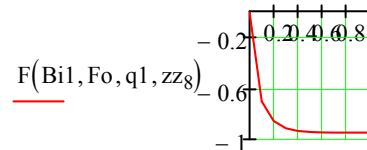
Fo



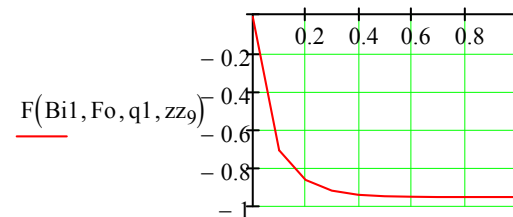
Fo



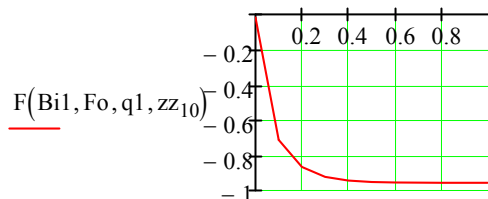
Fo



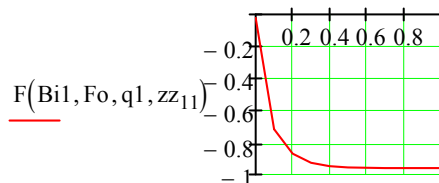
Fo



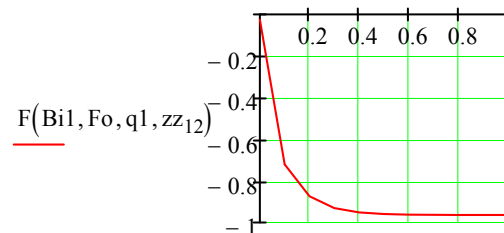
Fo



Fo



Fo



Fo



$$Rr := \frac{4500}{2} \cdot 10^{-6}$$

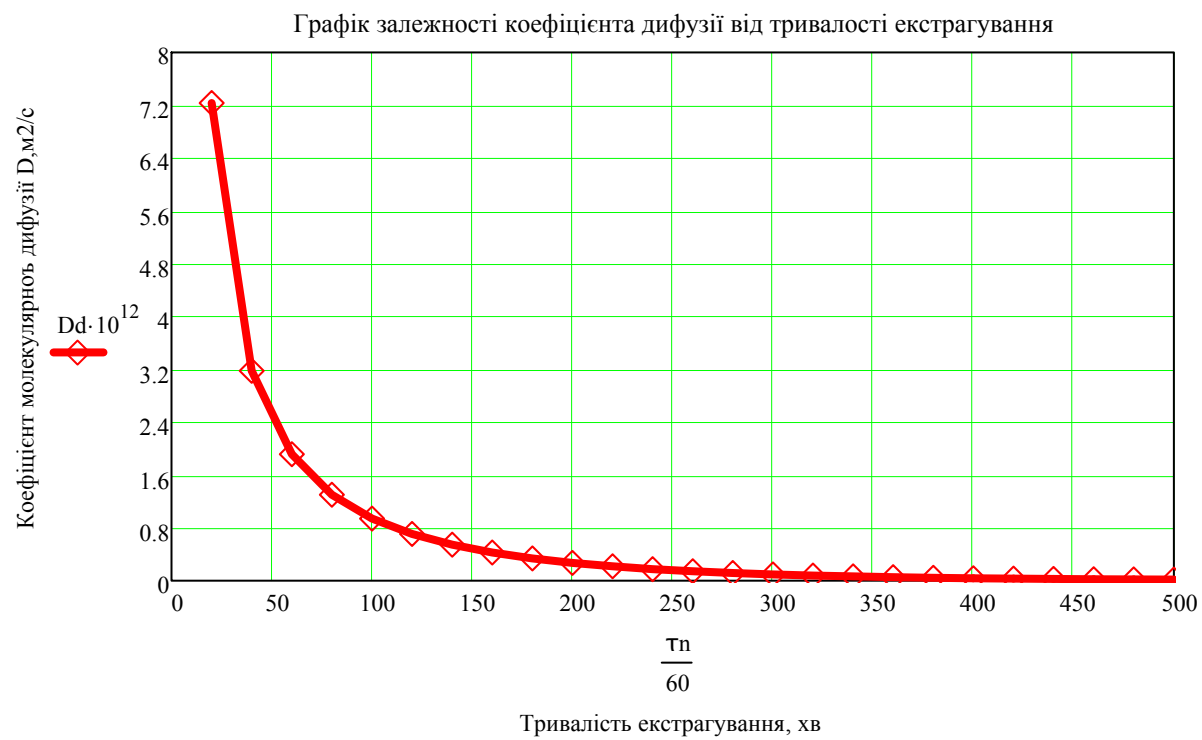
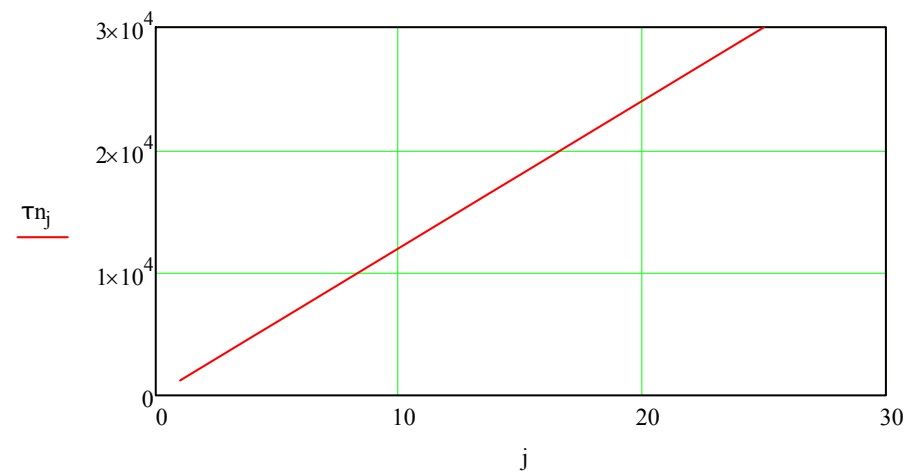
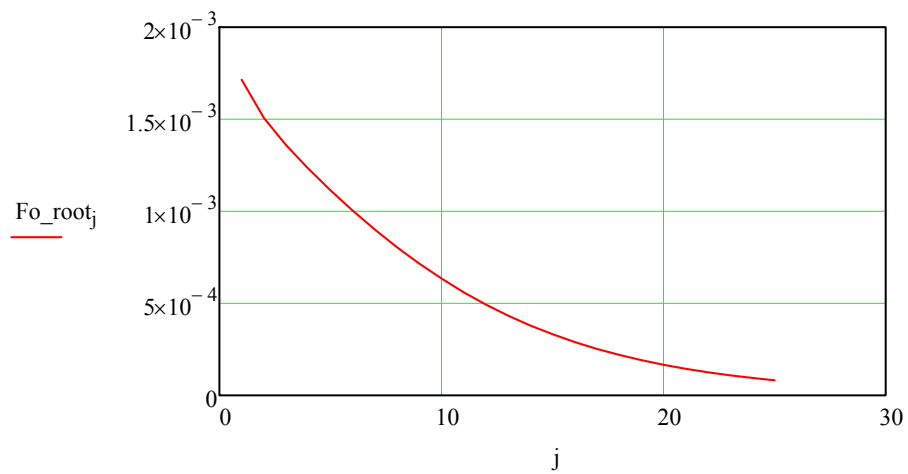
$$\tau_n := \text{submatrix}(\tau, 2, \text{rows}(\tau), 1, 1) \cdot 60$$

$$Dd := \frac{Fo_{\text{root}} \cdot Rr^2}{\tau_n}$$

Коефіцієнт дифузії

$$\frac{\tau_n T}{60} = (20 \ 40 \ 60 \ 80 \ 100 \ 120 \ 140 \ 160 \ 180 \ 200 \ 220 \ 240 \ 260 \ 280 \ 300 \ 320 \ 340 \ 360 \ 380 \ 400 \ 420 \ 440 \ 460 \ 480 \ 500)$$

$$Dd \cdot 10^{11} = (0.723 \ 0.318 \ 0.191 \ 0.13 \ 0.094 \ 0.071 \ 0.054 \ 0.042 \ 0.034 \ 0.027 \ 0.021 \ 0.017 \ 0.014 \ 0.011 \ 0.009 \ 0.008 \ 0.006 \ 0.005 \ 0.004 \ 0.003 \ 0.003 \ 0.002 \ 0.002 \ 0.002)$$





# Продовження Додатку Г

Розрахунок основних характеристик процесу віброекстрагування **Сировина: Бурштин вібро**

ORIGIN ≡ 1 Індикація елементів масивів починається з 1 Масив експериментальних даних **Дослід №3.** Температура 23 °C

$$A := \begin{pmatrix} 0 & 20 & 40 & 60 & 80 & 100 & 120 & 140 & 160 & 180 & 200 & 220 & 240 & 260 & 280 & 300 & 320 & 340 & 360 & 380 & 400 & 420 & 440 & 460 & 480 & 500 \\ 0 & 3 & 4 & 5 & 5 & 6 & 6 & 6 & 7 & 7 & 7 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 \end{pmatrix}$$

$$\tau := (A^T)^{\langle 1 \rangle} \quad C_{ee} := (A^T)^{\langle 2 \rangle} 10^{-1} \quad n := \text{rows}(\tau) = 26$$

$$B := \begin{pmatrix} 0.0001 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad A1 := \text{logfit}(\tau, C_{ee}, B) = \begin{pmatrix} 0.1733194 \\ 3.4834312 \\ -0.2215854 \end{pmatrix} \quad \text{Апроксимація експериментальних даних}$$

$$C_e(\tau) := A1_1 \cdot \ln(\tau + A1_2) + A1_3 \rightarrow 0.17332 \cdot \ln(\tau + 3.48343) - 0.22159$$

Значення за апроксимаційною формулою

$$C_e(\tau)^T = (-5.28 \times 10^{-3} \quad 0.33 \quad 0.43 \quad 0.5 \quad 0.55 \quad 0.58 \quad 0.61 \quad 0.64 \quad 0.66 \quad 0.68 \quad 0.7 \quad 0.72 \quad 0.73 \quad 0.74 \quad 0.76 \quad 0.77 \quad 0.78 \quad 0.79 \quad 0.8 \quad 0.81 \quad 0.82 \quad 0.83 \quad 0.83 \quad 0.84 \quad 0.85 \quad 0.86)$$

$$\Delta e := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ee_i} - C_e(\tau)_i|}{C_{ee_i}}}{n} \cdot 100 = 4.4073594$$

Похибка апроксимації

$$\tau_{kr} := \tau_n + 50 = 550$$

$$C_{kr}(\tau) := \lim_{\tau \rightarrow \tau_{kr}} C_e(\tau) \rightarrow 0.87314$$

Критична (рівноважна) концентрація

$$q1 := 16$$

Гідромодуль

$$C_{ek} := C_{ee_n} = 0.8$$

Кінцева концентрація в екстрагенті

$$C_{en} := 0$$

Початкова концентрація в екстрагенті

$$C_{ck} := C_{kr}(\tau) + (C_{kr}(\tau) - C_e(\tau)_n) = 0.88955$$

Кінцева концентрація в сировині

$$C_{cn} := C_{ck} + q1 \cdot (C_{ek} - C_{en}) = 13.68955$$

Початкова концентрація в сировині

$$C_{cn} := 20.9$$

Зміна концентрації в сировині

$$C_{se} := C_{cn} - q1 \cdot (C_e(\tau) - C_{en})$$

$$C_{ce}^T = (20.98 \ 15.69 \ 13.98 \ 12.93 \ 12.18 \ 11.58 \ 11.09 \ 10.67 \ 10.31 \ 9.99 \ 9.7 \ 9.44 \ 9.21 \ 8.99 \ 8.79 \ 8.6 \ 8.42 \ 8.25 \ 8.1 \ 7.95 \ 7.81 \ 7.67 \ 7.54 \ 7.42 \ 7.3 \ 7.19)$$

$$C_c(\tau)^T = (-0.005 \ 0.325 \ 0.432 \ 0.498 \ 0.545 \ 0.583 \ 0.613 \ 0.639 \ 0.662 \ 0.682 \ 0.7 \ 0.716 \ 0.731 \ 0.744 \ 0.757 \ 0.769 \ 0.78 \ 0.79 \ 0.8 \ 0.81 \ 0.818 \ 0.827 \ 0.835 \ 0.842 \ 0.85 \ 0.858)$$

$$A2 := \text{expfit}(\tau, C_{ce}) = \begin{pmatrix} 11.2888336 \\ -0.0110798 \\ 7.8916449 \end{pmatrix}$$

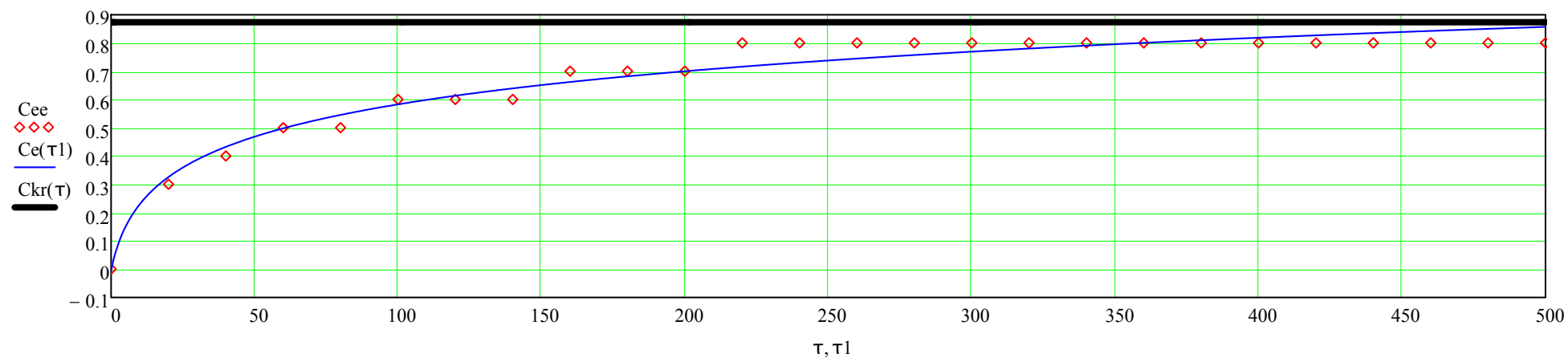
Апроксимація експериментальних даних

$$C_c(\tau) := A2_1 \cdot e^{A2_2 \cdot \tau} + A2_3 \rightarrow 11.28883 \cdot e^{-0.01108 \cdot \tau} + 7.89164$$

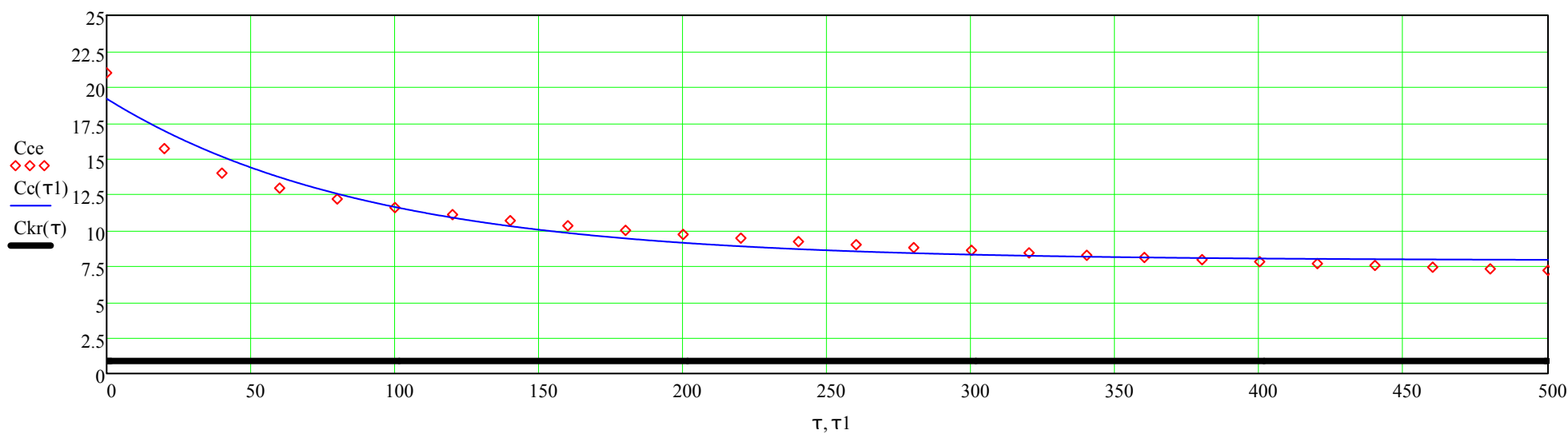
$$\Delta c := \frac{\sum_{i=2}^n \frac{|C_{ce_i} - C_c(\tau)_i|}{C_{ce_i}}}{n} \cdot 100 = 4.4819036$$

$$C_c(\tau)^T = (19.18 \ 16.94 \ 15.14 \ 13.7 \ 12.54 \ 11.62 \ 10.88 \ 10.28 \ 9.81 \ 9.43 \ 9.12 \ 8.88 \ 8.68 \ 8.52 \ 8.4 \ 8.3 \ 8.22 \ 8.15 \ 8.1 \ 8.06 \ 8.03 \ 8 \ 7.98 \ 7.96 \ 7.95 \ 7.94)$$

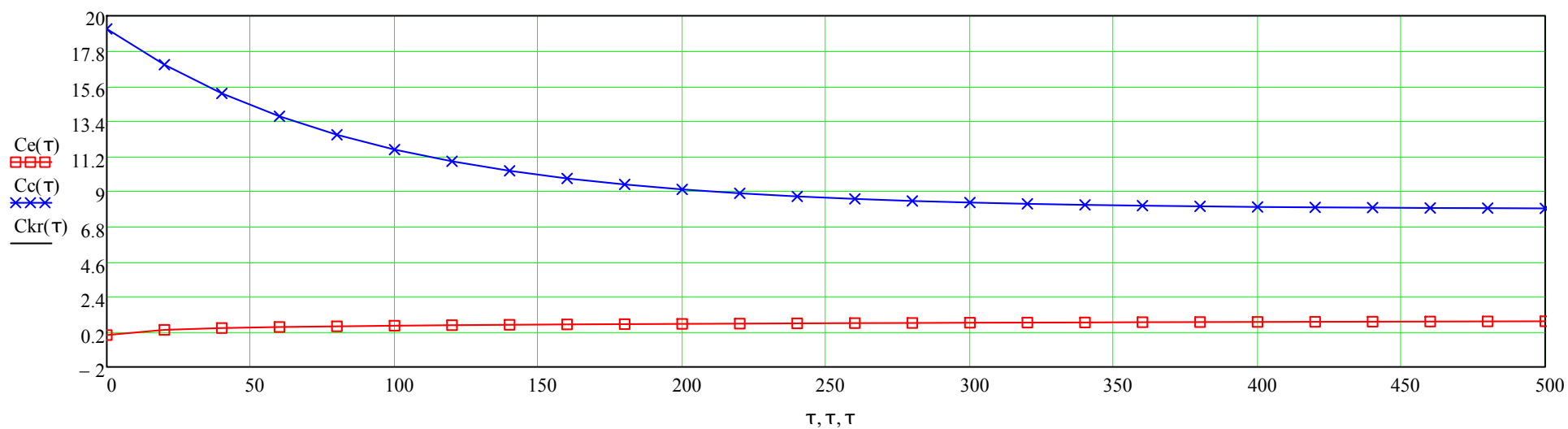
Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у екстрагенті



Графік експериментальних, розрахункових та рівноважних значень концентрації у сировині



Екстракційні криві



$$Cr(\tau) := Cc(\tau) - Ce(\tau)$$

Надлишкова концентрація

$$Cr(\tau)^T = (19.19 \ 16.61 \ 14.71 \ 13.2 \ 12 \ 11.04 \ 10.27 \ 9.65 \ 9.15 \ 8.75 \ 8.42 \ 8.16 \ 7.95 \ 7.78 \ 7.64 \ 7.53 \ 7.44 \ 7.36 \ 7.3 \ 7.25 \ 7.21 \ 7.17 \ 7.14 \ 7.12 \ 7.1 \ 7.08)$$

$$ii := 2 \dots n$$

$$zz_{ii-1} := \frac{Cr(\tau)_{ii}}{Cr(\tau)_{ii-1}}$$

Відношення надлишкових концентрацій на кінці та на початку ділянки

$$zz^T = (0.866 \ 0.885 \ 0.898 \ 0.909 \ 0.92 \ 0.93 \ 0.94 \ 0.948 \ 0.956 \ 0.963 \ 0.969 \ 0.974 \ 0.979 \ 0.982 \ 0.985 \ 0.988 \ 0.99 \ 0.992 \ 0.993 \ 0.994 \ 0.995 \ 0.996 \ 0.997 \ 0.997 \ 0.997)$$



Ліва частина характеристичного рівняння  $\mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu) = 0$

$$f(\mu, Bi) := \mu + (Bi - 1) \cdot \tan(\mu)$$

$$\text{Roots}_\mu(Bi, n) := \begin{cases} \text{for } i \in 1 \dots n \\ \quad a \leftarrow \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1) + 10^{-12} \\ \quad b \leftarrow \pi \cdot i \\ \quad z_i \leftarrow \text{root}(f(\mu, Bi), \mu, a, b) \\ \text{return } z \end{cases}$$

Roots<sub>μ</sub>(Bi, n) - функція розраховує корені характеристичного рівняння

Bi - критерій Біо

n - кількість коренів рівняння

$Z(Bi, Fi) :=$

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $n \leftarrow 30$<br>$\mu \leftarrow \text{Roots\_}\mu(Bi, n)$<br>$s \leftarrow 0$<br>for $i \in 1 \dots n$<br>$\lambda_i \leftarrow (\mu_i)^2$<br>$c \leftarrow \frac{1}{\lambda_i \cdot (\lambda_i - Bi + Bi^2)}$<br>$d \leftarrow e^{-Fi \cdot \lambda_i}$<br>$s \leftarrow s + c \cdot d$<br>$s \leftarrow 6 \cdot Bi^2 \cdot s$<br>return $s$ | Допоміжна функція $Z(Bi, Fi)$<br>$Bi$ - критерій Біо<br>$Fi$ - узагальнений критерій Фур'є,<br>де $Fi = Fo(q+1)/q$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

$Zet(Bi, Fo, q) := Z\left(Bi, Fo \cdot \frac{q+1}{q}\right)$

Ліва частина рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$   
 $Bi$  - критерій Біо  
 $Fo$  - критерій Фур'є  
 $q$  - співвідношення витрат мас  
 $z$  - середня надлишкова концентрація

$F(Bi, Fo, q, z) := Zet(Bi, Fo, q) - z$

Розрахунок коренів характеристичного рівняння

$Bi := 40$      $nk := 200$      $nk$  - кількість коренів характеристичного рівняння

$R := \text{Roots\_}\mu(Bi, nk)$      $R$  - корені характеристичного рівняння

$i := 1 \dots nk$      $G_i := \frac{\pi \cdot i + \frac{\pi}{2} \cdot (2 \cdot i - 1)}{2}$      $G_i$  - наближені корені  
 характеристичного рівняння

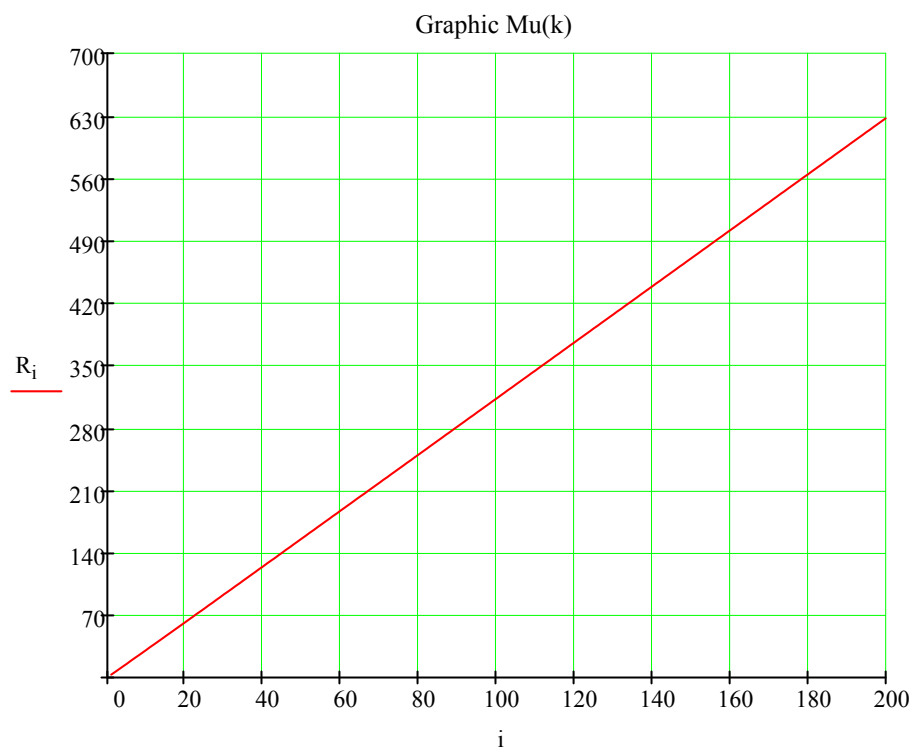
$R =$

$G =$

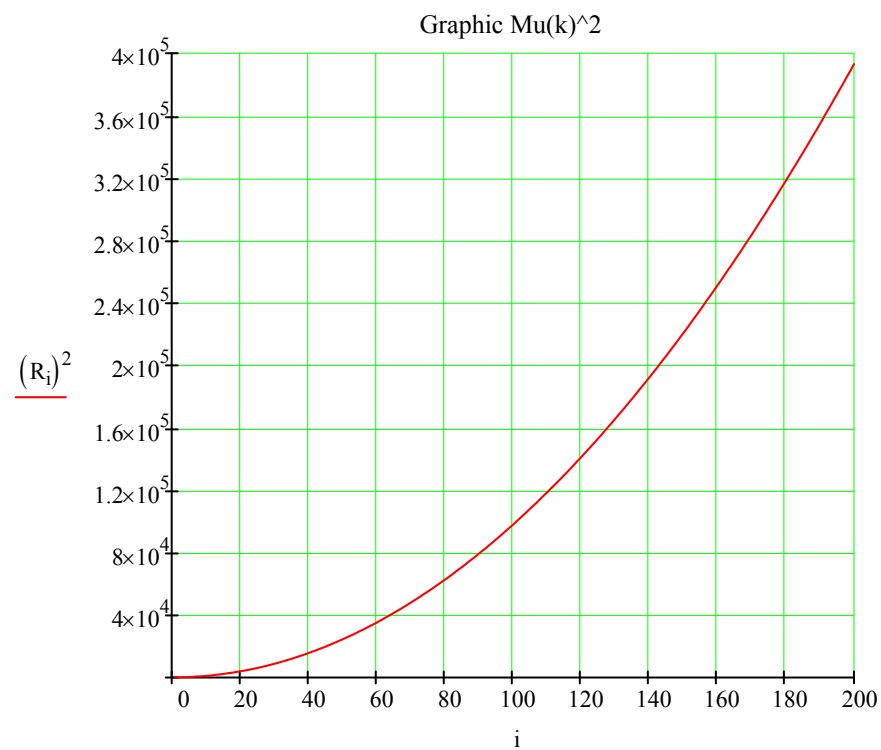
$q_1 := 5$      $q_2 := 10$      $q_3 := 15$      $q_4 := 20$      $q$  - співвідношення витрат мас

$Bi_1 := 1$      $Bi_2 := 10$      $Bi_3 := 100$      $Bi_4 := 1000$      $Bi$  - критерій Біо

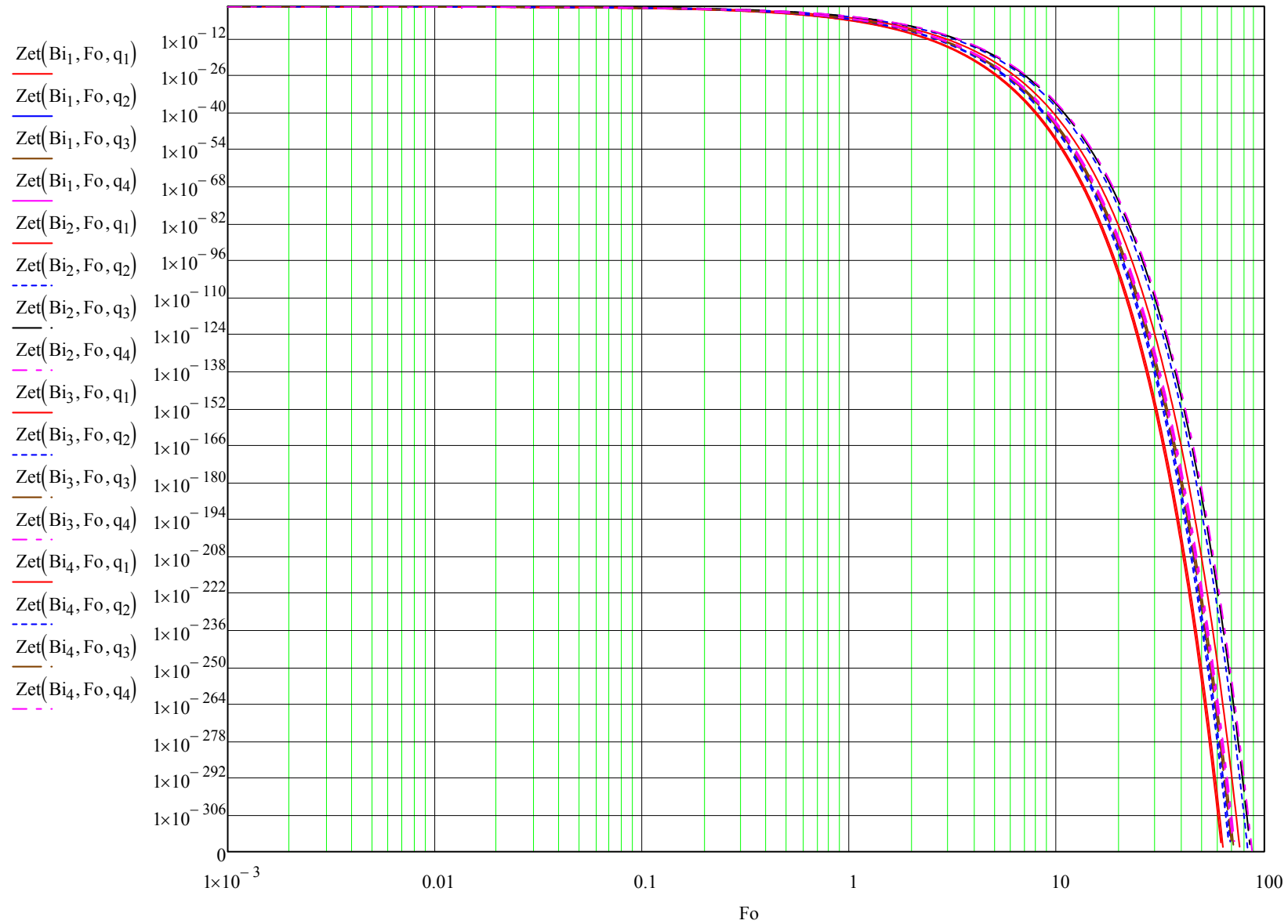
Графік коренів характеристичного рівняння



Графік квадратів коренів характеристичного рівняння



Номограма функції  $Z = \text{Zet}(Bi, Fo, q)$  у логарифмічній системі координат





Розв'язок рівняння  $F(Bi, Fo, q, z) = 0$  відносно одного з 3-ох аргументів

1) Фіксуємо три аргументи:  $z1 := zz$      $q1 := 16$      $Bi1 := 40$   
 $j := 1 \dots \text{rows}(zz)$

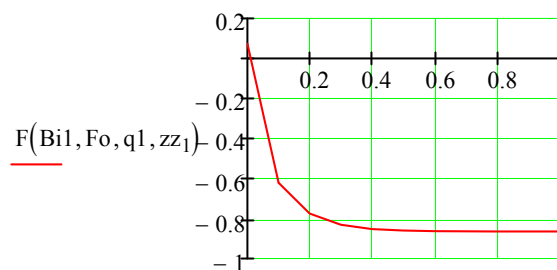
$$Fo\_root_j := \text{root}\left(F(Bi1, Fo, q1, z1_j), Fo, 10^{-5}, 1\right)$$

$$Fo\_root^T = (0.003 \ 0.002 \ 0.002 \ 0.002 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$$

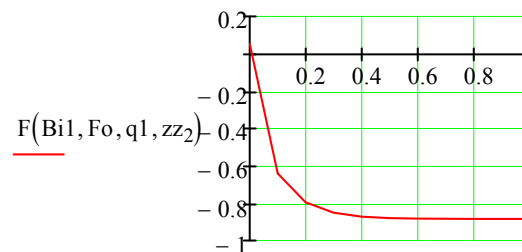
Контроль:  $F(Bi1, Fo\_root, q1, z1)^T = (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0)$



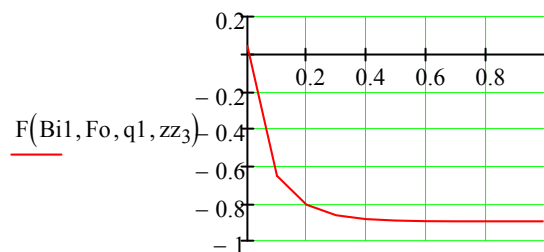
$Fo := 0.001, 0.1 \dots 1$



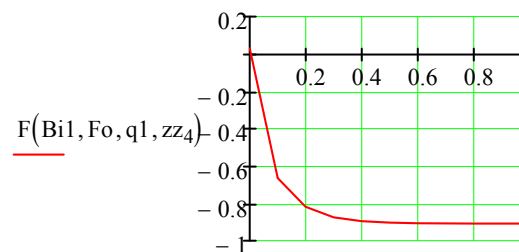
Fo



Fo

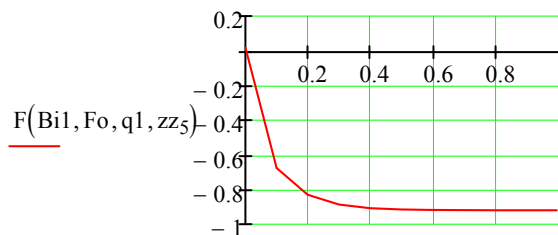


Fo

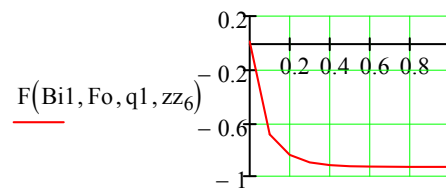


Fo

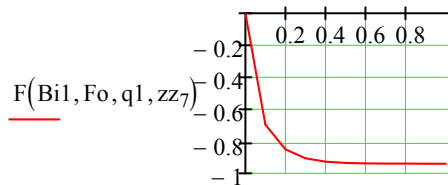




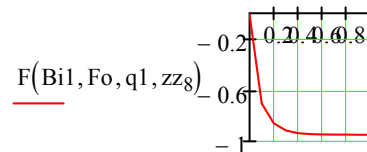
Fo



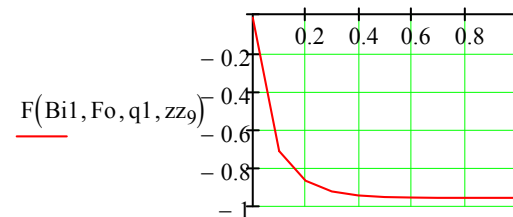
Fo



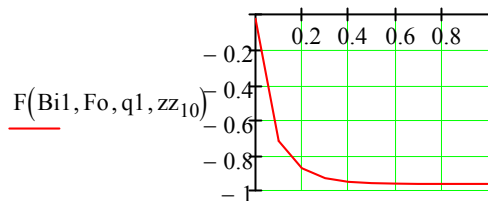
Fo



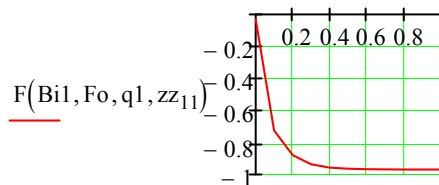
Fo



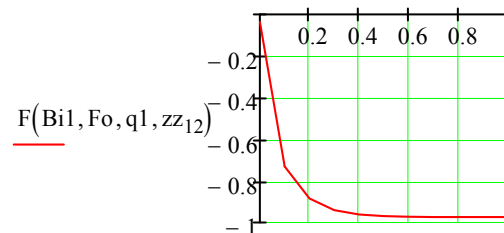
Fo



Fo



Fo



Fo



$$Rr := \frac{4500}{2} \cdot 10^{-6}$$

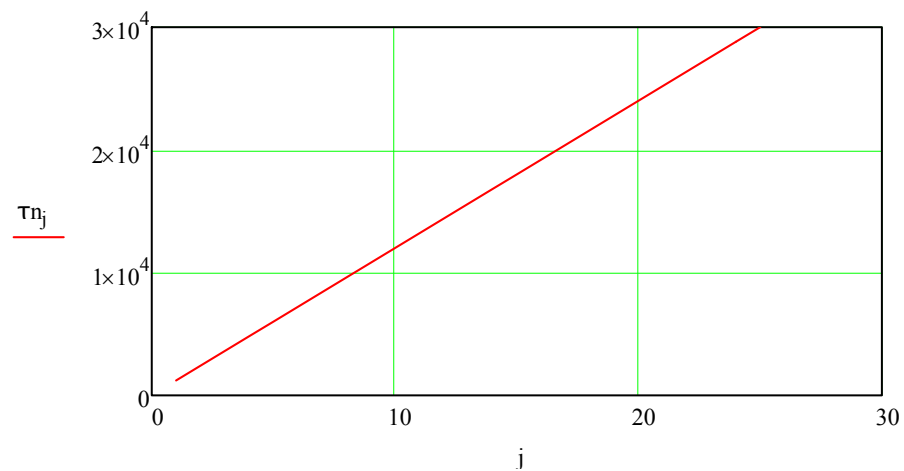
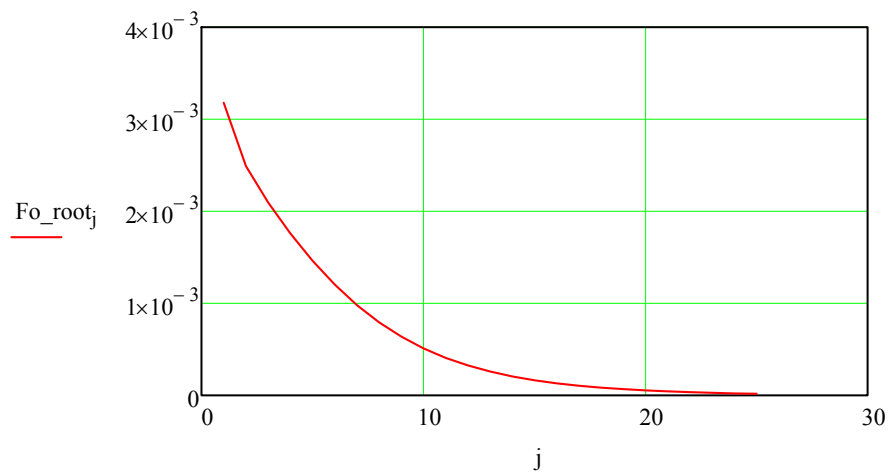
$$\tau_n := \text{submatrix}(\tau, 2, \text{rows}(\tau), 1, 1) \cdot 60$$

$$Dd := \frac{Fo_{\text{root}} \cdot Rr^2}{\tau_n}$$

Коефіцієнт дифузії

$$\frac{\tau_n^T}{60} = (20 \ 40 \ 60 \ 80 \ 100 \ 120 \ 140 \ 160 \ 180 \ 200 \ 220 \ 240 \ 260 \ 280 \ 300 \ 320 \ 340 \ 360 \ 380 \ 400 \ 420 \ 440 \ 460 \ 480)$$

$$Dd^T \cdot 10^{11} = (1.341 \ 0.525 \ 0.295 \ 0.186 \ 0.123 \ 0.085 \ 0.059 \ 0.042 \ 0.03 \ 0.021 \ 0.016 \ 0.011 \ 0.008 \ 0.006 \ 0.005 \ 0.003 \ 0.003 \ 0.002 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0.001 \ 0 \ 0 \ 0)$$



## Додаток Д

### Експериментальні дані дослідження різних способів екстрагування з бурштину

#### Мацерація з перемішуванням

Для дослідження ефективності застосування способу екстрагування з бурштину шляхом мацерації з перемішуванням було обрано три фракції подрібненого бурштину: 1,5; 2,5; 4,5 мм. Екстрагування проводилось 96 % етанолом з гідромодулем 16 : 1 та постійній температурі 23 °С. Перемішування середовища досягалося за допомогою колових коливань платформи лабораторного шейкера, на якому було встановлено реактор, з частотою 1,5 Гц та амплітудою 12 мм.

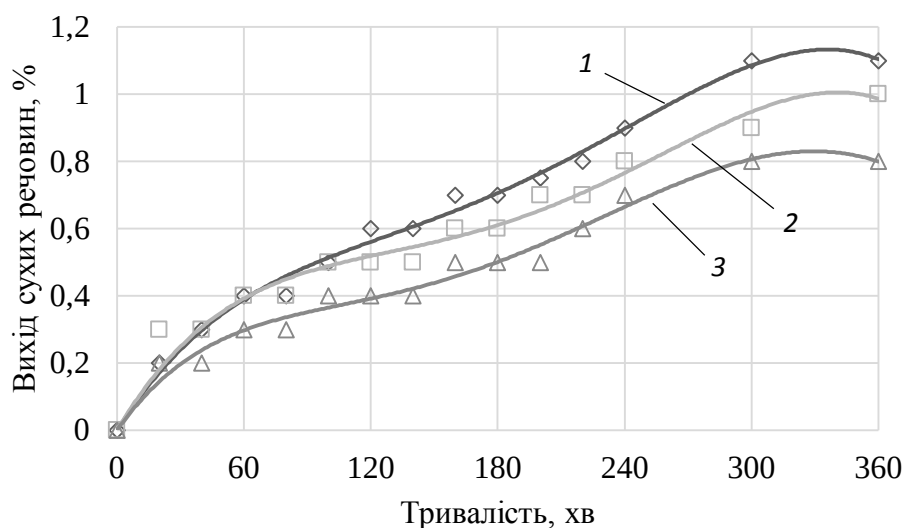


Рис. Д.1. Кінетика вилучення сухих речовин з бурштину: 1 – фракція 1,5 мм; 2 – фракція 2,5 мм; 3 – фракція 4,5 мм

Результати дослідження вказують на вагомість фактору крупності частинок сировини. Таким чином, що дрібніша фракція 1,5 мм за дослідний період екстрагування дозволила отримати найбільший загальний вихід сухих речовин в екстрагент та склала 1,1 % на противагу фракції з більшими геометричними розмірами 2,5 мм (1,0 %) та 4,5 мм (0,8 %), що у висновку має чітку лінійну залежність. Це підтверджує той факт, що частинки, які мають більшу площу контакту фаз, повніше взаємодіють з екстрагентом та дозволяють одержувати екстракти із вищою концентрацією розчинених

речовин. Також можна спостерігати поступове зниження інтенсивності масообміну в кінці досліджуваного періоду, що характеризується настанням рівноважної концентрації системи.

Отримані в результаті дослідження екстракти володіли наступними показниками:

Таблиця Д.1. – Показники одержаного екстракту

| Фракція, мм | Вміст сухих речовин, % | Загальна мінералізація, мг / л | Вміст органічних кислот, % |
|-------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1,5         | 1,1                    | 25                             | 0,275                      |
| 2,5         | 1,0                    | 28                             | 0,256                      |
| 4,5         | 0,8                    | 23                             | 0,226                      |

### Перколяція

Дослідження проводились з бурштином фракцією 1,5 мм, за температури 23 °С, гідромодулем 16 : 1. Перколяцію здійснювали на лабораторній установці наведеній в Розділі 2, Рис. 2.2. Екстрагент циркулював по контуру насосом просочуючись крізь шар сировини, який розміщувався насипом на ситі діаметром 16 мм та висотою 80 мм.

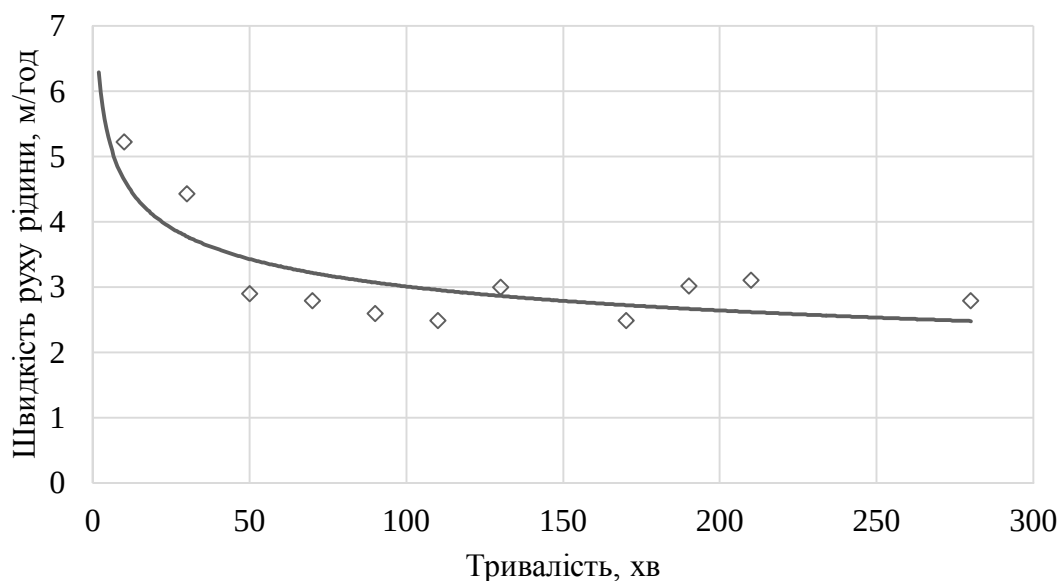


Рис. Д.2. Зміна швидкості перколяції

Швидкість руху рідини стабілізувалася вже на 50 хв і складала  $2,8 \pm 0,3$  м / год. Зміна швидкості руху рідини при перколяції достатньо характерна для таких фільтраційних процесів, де з часом тверді частинки дисперсійного середовища ущільнюються, що сповільнює проникнення рідини крізь шар матеріалу.

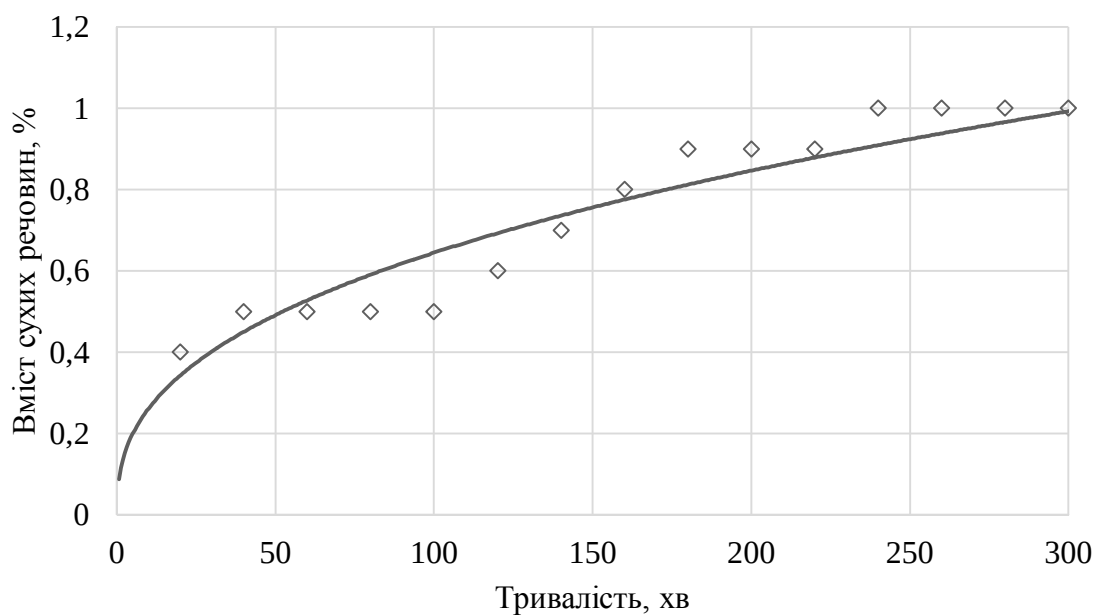


Рис. Д.3. Вихід сухих речовин з бурштину методом перколяції

Отриманий екстракт перколяційним методом мав 1,0 % сухих речовин, 21 мг / л вмісту мінеральних речовин, 0,2 % бурштинової кислоти.

## Віброекстрагування

Процес віброекстрагування проводили протягом 300 хв, з фракцією бурштину 4,5 мм, за температури 23 °С, з гідромодулем 16 : 1. Перемішування відбувалося за фіксованою частотою коливань 7 Гц та амплітудою 20 мм.

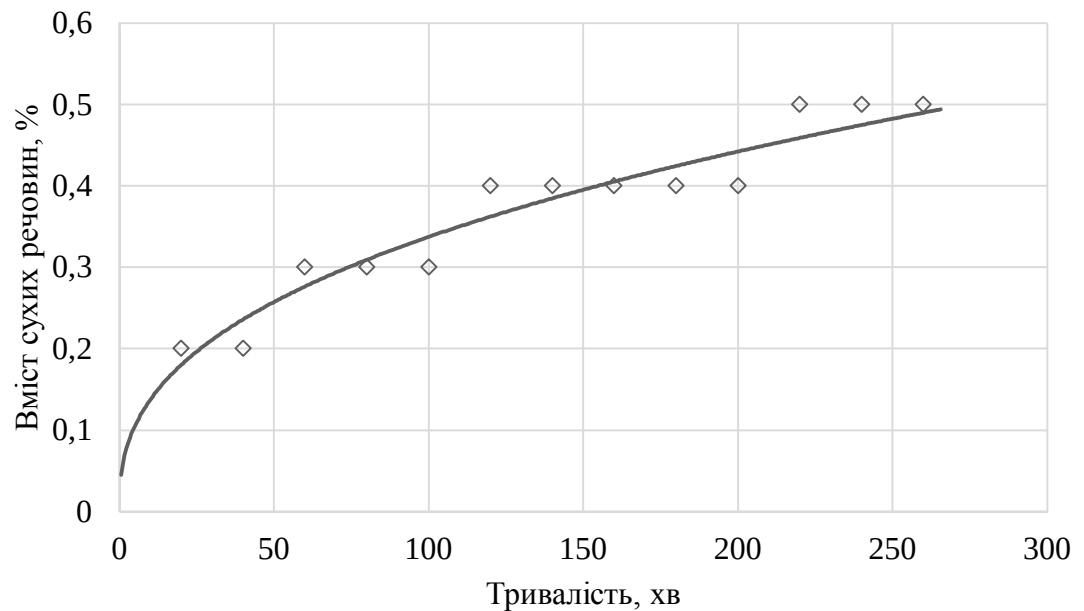


Рис. Д.4. Вилучення сухих речовин з бурштину віброекстрагуванням  
За 300 хв екстрагування, розчин досягнув вмісту в 0,5 % сухих речовин.

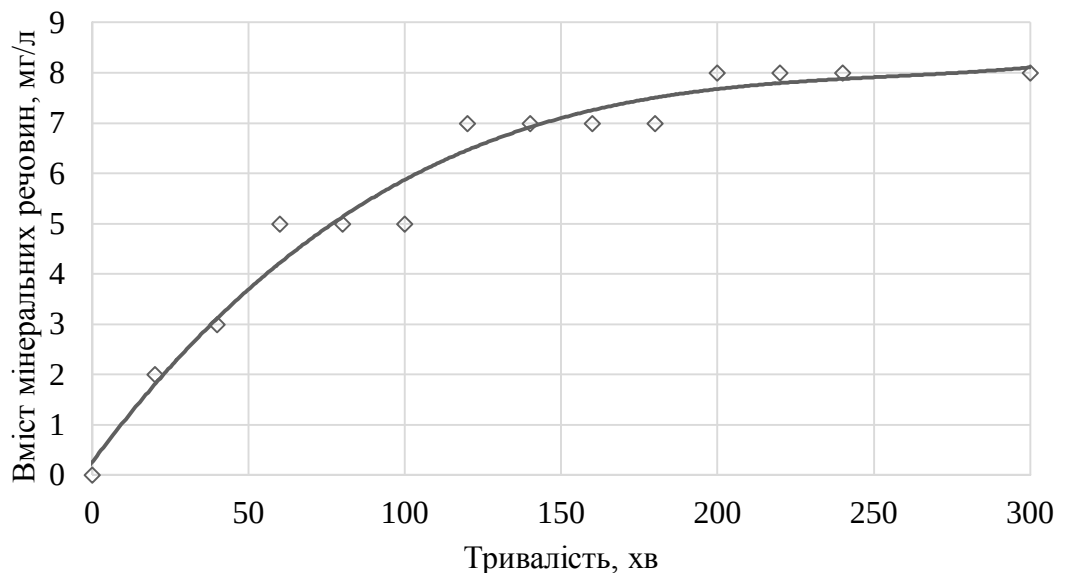


Рис. Д.5. Мінералізація екстракту бурштину при віброекстрагуванні  
Екстракт отриманий віброекстрагуванням має 0,5 % сухих речовин,  
8 мг / л мінеральних речовин, 0,13 % бурштинової кислоти.

## Додаток Е

### Експериментальні дані дослідження зовнішнього масообміну у віброекстракторі з жорсткою камерою

Table 1 – Disc with round holes of 2 mm

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement | Hydrodynamic conditions of the process |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                 |                                     | 1                                      | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10           | 11           | 12           | 13           | 14           |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3$ , kg               | 3,16<br>96                             | 3,26<br>49   | 3,27<br>63   | 3,31<br>31   | 3,31<br>53   | 3,23<br>12   | 3,12<br>21   | 3,16<br>79   | 3,06<br>09   | 3,12<br>5    | 3,01<br>17   | 3,00<br>96   | 2,93<br>37   | 2,94<br>18   |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3$ , m                  | 9,9                                    | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           | 10           |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3$ , m                  | 22,5                                   | 23           | 23,5         | 23,8         | 22,5         | 22,9         | 22,1         | 21,9         | 21,8         | 22           | 20,8         | 21,3         | 21,3         | 20,7         |
| Dissolution time                                | t, s                                | 50                                     | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3$ , kg               | 3,06<br>19                             | 3,13<br>59   | 3,11<br>62   | 3,16<br>77   | 3,14<br>66   | 3,07<br>54   | 2,96<br>72   | 2,99<br>63   | 2,92<br>03   | 2,98<br>29   | 2,85<br>51   | 2,83<br>91   | 2,73<br>51   | 2,76<br>74   |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3$ , kg          | 0,10<br>77                             | 0,12<br>9    | 0,16<br>01   | 0,14<br>54   | 0,16<br>87   | 0,15<br>58   | 0,15<br>49   | 0,17<br>16   | 0,14<br>06   | 0,14<br>21   | 0,15<br>66   | 0,17<br>05   | 0,19<br>86   | 0,17<br>44   |
| Sample area                                     | F, m                                | 6,99<br>E-04                           | 7,22<br>E-04 | 7,38<br>E-04 | 7,47<br>E-04 | 7,07<br>E-04 | 7,19<br>E-04 | 6,94<br>E-04 | 6,88<br>E-04 | 6,85<br>E-04 | 6,91<br>E-04 | 6,53<br>E-04 | 6,69<br>E-04 | 6,69<br>E-04 | 6,50<br>E-04 |
| Amplitude of oscillations                       | $A \cdot 10^3$ , m                  | 17                                     | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           |
| Oscillation frequency                           | n, Hz                               | 2                                      | 3            | 6,5          | 4,8          | 6            | 5,6          | 7,7          | 7,5          | 4,8          | 5,2          | 8,7          | 9,4          | 11,8         | 10,4         |
| Reynolds criterion                              | Re                                  | 14                                     | 21           | 45           | 33           | 42           | 39           | 54           | 52           | 33           | 61           | 65           | 82           | 72           | 72           |
| Nusselt's criterion                             | Nu                                  | 23                                     | 35           | 76           | 56           | 70           | 65           | 90           | 87           | 56           | 101          | 110          | 137          | 121          | 121          |
| Relative area                                   | P, %                                | 31                                     | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           |
| Flow rate                                       | w, m/s                              | 0,03<br>1                              | 0,04<br>7    | 0,10<br>1    | 0,07<br>5    | 0,09<br>4    | 0,08<br>7    | 0,12<br>0    | 0,11<br>7    | 0,07<br>5    | 0,13<br>6    | 0,14<br>7    | 0,18<br>4    | 0,16<br>2    | 0,16<br>2    |
| Distance from the source of oscillations        | $L \cdot 10^3$ , m                  | 25                                     | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           | 25           |

|                                                  |                                     |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Experimental value of mass transfer coefficient  | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6$ , m/s | 3,26<br>2 | 4,10<br>3 | 5,37<br>2 | 4,67<br>0 | 6,00<br>2 | 5,32<br>0 | 5,47<br>4 | 6,30<br>7 | 4,87<br>7 | 4,90<br>1 | 5,90<br>3 | 6,43<br>6 | 7,80<br>3 | 6,81<br>9 |
| Estimated value of the mass transfer coefficient | $K_m^{\text{est}} \cdot 10^6$ , m/s | 2,95<br>5 | 3,43<br>3 | 5,10<br>5 | 4,29<br>3 | 4,86<br>6 | 4,67<br>5 | 5,67<br>8 | 5,58<br>2 | 4,29<br>3 | 6,15<br>5 | 6,49<br>0 | 7,63<br>6 | 6,96<br>7 | 6,96<br>7 |
| Relative error of the mass transfer coefficient  | $\delta$ , %                        | 10        | 20        | 5         | 9         | 23        | 14        | -4        | 13        | 14        | -20       | -9        | -16       | 12        | -2        |
| Device diameter                                  | $D \cdot 10^3$ , m                  | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        |

Table 2 – Disc with round holes of 3,5 mm

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement | Hydrodynamic conditions of the process |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                 |                                     | 1                                      | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10           | 11           | 12           |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3$ , kg               | 2,624<br>2                             | 2,916<br>2   | 2,766<br>7   | 2,379<br>8   | 2,713<br>5   | 2,486<br>5   | 2,644<br>7   | 2,554<br>6   | 2,267<br>1   | 2,315<br>8   | 2,456<br>3   | 2,513<br>4   |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3$ , m                  | 9,2                                    | 9,5          | 9,3          | 9,2          | 9,5          | 9,2          | 9,3          | 9,4          | 9,2          | 9            | 9,2          | 9,2          |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3$ , m                  | 21,8                                   | 23,2         | 22,6         | 20,9         | 23           | 22,1         | 23,1         | 23           | 19,8         | 21,4         | 21,4         | 22,6         |
| Dissolution time                                | t, s                                | 50                                     | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3$ , kg               | 2,53                                   | 2,790<br>2   | 2,658<br>1   | 2,265<br>6   | 2,584<br>7   | 2,349<br>4   | 2,500<br>9   | 2,405<br>2   | 2,143<br>8   | 2,166<br>4   | 2,299<br>3   | 2,339        |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3$ , kg          | 0,094<br>2                             | 0,126        | 0,108<br>6   | 0,114<br>2   | 0,128<br>8   | 0,137<br>1   | 0,143<br>8   | 0,149<br>4   | 0,123<br>3   | 0,149<br>4   | 0,157        | 0,174<br>4   |
| Sample area                                     | F, m                                | 6,30E<br>-04                           | 6,92E<br>-04 | 6,60E<br>-04 | 6,04E<br>-04 | 6,86E<br>-04 | 6,38E<br>-04 | 6,75E<br>-04 | 6,79E<br>-04 | 5,72E<br>-04 | 6,05E<br>-04 | 6,18E<br>-04 | 6,53E<br>-04 |
| Amplitude of oscillations                       | $A \cdot 10^3$ , m                  | 17                                     | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           |
| Oscillation frequency                           | n, Hz                               | 1,4                                    | 4,7          | 2,8          | 5,2          | 5,4          | 6,5          | 5,7          | 7            | 7,9          | 9,1          | 10,4         | 11,2         |
| Reynolds criterion                              | Re                                  | 9                                      | 30           | 17           | 32           | 34           | 40           | 35           | 44           | 48           | 55           | 64           | 69           |
| Nusselt's criterion                             | Nu                                  | 14                                     | 48           | 28           | 51           | 55           | 64           | 57           | 70           | 78           | 88           | 102          | 110          |
| Relative area                                   | P, %                                | 31                                     | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           |
| Flow rate                                       | w, m/s                              | 0,021                                  | 0,070        | 0,042        | 0,078        | 0,081        | 0,097        | 0,085        | 0,105        | 0,118        | 0,136        | 0,155        | 0,167        |



|                                                  |                                            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distance from the source of oscillations         | $L \cdot 10^3, \text{ m}$                  | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    |
| Experimental value of mass transfer coefficient  | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6, \text{ m/s}$ | 2,94  | 4,15  | 3,50  | 4,14  | 4,32  | 5,07  | 5,11  | 5,35  | 4,88  | 6,01  | 6,28  | 6,81  |
| Estimated value of the mass transfer coefficient | $K_m^{\text{est}} \cdot 10^6, \text{ m/s}$ | 2,614 | 4,060 | 3,227 | 4,279 | 4,367 | 4,849 | 4,499 | 5,068 | 5,463 | 5,989 | 6,559 | 6,909 |
| Relative error of the mass transfer coefficient  | $\delta, \%$                               | 13    | 2     | 9     | -3    | -1    | 4     | 14    | 6     | -11   | 0     | -4    | -1    |
| Device diameter                                  | $D \cdot 10^3, \text{ m}$                  | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    |

Table 3 – disc with round holes of 5 mm

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement | Hydrodynamic conditions of the process |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                                 |                                     | 1                                      | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3, \text{ kg}$        | 3,3573                                 | 3,099    | 3,285    | 3,0371   | 3,3923   | 3,2567   | 3,1152   | 3,0389   | 3,2489   | 3,0602   |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3, \text{ m}$           | 10                                     | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       | 10       |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3, \text{ m}$           | 22,7                                   | 20,6     | 22,6     | 20,4     | 23,4     | 22,2     | 20,8     | 20,8     | 21,3     | 20,6     |
| Dissolution time                                | $t, \text{ s}$                      | 50                                     | 50       | 50       | 50       | 50       | 50       | 60       | 50       | 50       | 50       |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3, \text{ kg}$        | 3,2405                                 | 2,9855   | 3,1477   | 2,9138   | 3,2498   | 3,1147   | 3,0013   | 2,8971   | 3,1066   | 2,9264   |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3, \text{ kg}$   | 0,1168                                 | 0,1135   | 0,1373   | 0,1233   | 0,1425   | 0,142    | 0,1139   | 0,1418   | 0,1423   | 0,1338   |
| Sample area                                     | $F, \text{ m}$                      | 7,13E-04                               | 6,47E-04 | 7,10E-04 | 6,41E-04 | 7,35E-04 | 6,97E-04 | 6,53E-04 | 6,53E-04 | 6,69E-04 | 6,47E-04 |
| Amplitude of oscillations                       | $A \cdot 10^3, \text{ m}$           | 17                                     | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       | 17       |
| Oscillation frequency                           | $n, \text{ Hz}$                     | 2                                      | 3,6      | 5,1      | 5,7      | 6        | 7        | 6,3      | 9,7      | 9        | 7,1      |
| Reynolds criterion                              | $Re$                                | 10                                     | 18       | 26       | 29       | 30       | 35       | 32       | 49       | 45       | 36       |
| Nusselt's criterion                             | $Nu$                                | 19                                     | 34       | 48       | 53       | 56       | 65       | 59       | 91       | 84       | 66       |
| Relative area                                   | $P, \%$                             | 25                                     | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       |
| Flow rate                                       | $w, \text{ m/s}$                    | 0,023                                  | 0,041    | 0,058    | 0,065    | 0,068    | 0,079    | 0,071    | 0,110    | 0,102    | 0,080    |

|                                                  |                                            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distance from the source of oscillations         | $L \cdot 10^3, \text{ m}$                  | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    | 25    |
| Experimental value of mass transfer coefficient  | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6, \text{ m/s}$ | 3,608 | 3,815 | 4,551 | 4,344 | 4,621 | 4,850 | 4,100 | 5,171 | 5,070 | 4,823 |
| Estimated value of the mass transfer coefficient | $K_m^{\text{est}} \cdot 10^6, \text{ m/s}$ | 2,766 | 3,379 | 3,954 | 4,183 | 4,298 | 4,681 | 4,413 | 5,716 | 5,448 | 4,720 |
| Relative error of the mass transfer coefficient  | $\delta, \%$                               | 30    | 13    | 15    | 4     | 8     | 4     | -7    | -10   | -7    | 2     |
| Device diameter                                  | $D \cdot 10^3, \text{ m}$                  | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    | 90    |

Table 4 – Disc with rectangle holes of 2 mm

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement | Hydrodynamic conditions of the process |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                 |                                     | 1                                      | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10           | 11           | 12           | 13           | 14           |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3, \text{ kg}$        | 2,41<br>96                             | 2,46         | 2,87<br>38   | 2,84<br>33   | 2,72<br>36   | 2,58<br>743  | 2,45<br>78   | 2,70<br>98   | 2,44<br>8    | 2,59<br>5    | 2,75<br>14   | 2,72<br>08   | 2,36<br>35   | 2,32<br>75   |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3, \text{ m}$           | 9,75                                   | 9,6          | 9,7          | 9,7          | 9,5          | 9,5          | 9,45         | 9,3          | 9,65         | 9,3          | 9,7          | 9,5          | 9,5          | 9,5          |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3, \text{ m}$           | 19,8                                   | 20,2<br>6    | 23,0<br>5    | 22,7<br>5    | 22,9         | 21,7         | 20           | 22,1         | 20           | 22,6         | 22,8         | 22,8         | 19,9         | 19,7         |
| Dissolution time                                | $t, \text{ s}$                      | 50                                     | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3, \text{ kg}$        | 2,32<br>186                            | 2,36<br>18   | 2,75<br>04   | 2,71<br>95   | 2,59<br>52   | 2,43<br>31   | 2,31<br>77   | 2,56<br>85   | 2,31<br>15   | 2,45<br>47   | 2,60<br>9    | 2,58<br>44   | 2,25<br>76   | 2,22<br>78   |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3, \text{ kg}$   | 0,09<br>774                            | 0,09<br>82   | 0,12<br>34   | 0,12<br>38   | 0,12<br>84   | 0,15<br>433  | 0,14<br>01   | 0,14<br>13   | 0,13<br>65   | 0,14<br>03   | 0,14<br>24   | 0,13<br>64   | 0,10<br>59   | 0,09<br>97   |
| Sample area                                     | $F, \text{ m}$                      | 6,06<br>E-04                           | 6,11<br>E-04 | 7,02<br>E-04 | 6,93<br>E-04 | 6,83<br>E-04 | 6,47<br>E-04 | 5,93<br>E-04 | 6,45<br>E-04 | 6,06<br>E-04 | 6,60<br>E-04 | 6,94<br>E-04 | 6,80<br>E-04 | 5,94<br>E-04 | 5,88<br>E-04 |
| Amplitude of oscillations                       | $A \cdot 10^3, \text{ m}$           | 17                                     | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           |
| Oscillation frequency                           | $n, \text{ Hz}$                     | 2,3                                    | 2,6          | 4,6          | 4,6          | 6,2          | 11,5         | 10,3         | 9,3          | 9,4          | 8,2          | 7,4          | 6,4          | 4,8          | 4,4          |
| Reynolds criterion                              | $Re$                                | 15                                     | 17           | 30           | 30           | 40           | 74           | 66           | 58           | 61           | 51           | 48           | 41           | 31           | 28           |
| Nusselt's criterion                             | $Nu$                                | 24                                     | 27           | 48           | 48           | 64           | 118          | 105          | 94           | 98           | 83           | 78           | 66           | 49           | 45           |
| Relative area                                   | $P, \%$                             | 31                                     | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           | 31           |

|                                                  |                                     |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Flow rate                                        | w, m/s                              | 0,03<br>5 | 0,03<br>9 | 0,07<br>0 | 0,07<br>0 | 0,09<br>4 | 0,17<br>4 | 0,15<br>6 | 0,14<br>1 | 0,14<br>2 | 0,12<br>4 | 0,11<br>2 | 0,09<br>7 | 0,07<br>3 | 0,06<br>7 |
| Distance from the source of oscillations         | $L \cdot 10^3$ , m                  | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        |
| Experimental value of mass transfer coefficient  | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6$ , m/s | 3,24<br>6 | 3,24<br>5 | 3,97<br>0 | 4,04<br>2 | 4,31<br>8 | 5,85<br>5 | 5,61<br>4 | 5,21<br>6 | 5,30<br>6 | 5,05<br>4 | 4,89<br>7 | 4,71<br>6 | 3,75<br>7 | 3,45<br>7 |
| Estimated value of the mass transfer coefficient | $K_m^{\text{est}} \cdot 10^6$ , m/s | 3,02<br>1 | 3,15<br>4 | 4,04<br>1 | 4,04<br>1 | 4,75<br>1 | 7,10<br>4 | 6,57<br>1 | 6,12<br>7 | 6,17<br>2 | 5,63<br>9 | 5,28<br>4 | 4,84<br>0 | 4,13<br>0 | 3,95<br>3 |
| Relative error of the mass transfer coefficient  | $\delta$ , %                        | 7         | 3         | -2        | 0         | -9        | -18       | -15       | -15       | -14       | -10       | -7        | -3        | -9        | -13       |
| Device diameter                                  | $D \cdot 10^3$ , m                  | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        |

Table 5 – disc with rectangle holes of 5 mm

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement | Hydrodynamic conditions of the process |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                 |                                     | 1                                      | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10           | 11           | 12           | 13           | 14           |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3$ , kg               | 2,33                                   | 2,71<br>61   | 2,80<br>91   | 2,60<br>77   | 2,64<br>3    | 2,22<br>34   | 2,45<br>51   | 2,59<br>14   | 2,49<br>6    | 2,21<br>59   | 2,43<br>24   | 2,26<br>04   | 2,34<br>55   | 2,24<br>36   |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3$ , m                  | 9,3                                    | 9,5          | 9,7          | 9,3          | 9,6          | 8,7          | 9,3          | 9,5          | 9,05         | 8,8          | 9,3          | 9,1          | 9,3          | 9,6          |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3$ , m                  | 20                                     | 23           | 23,3<br>5    | 22,8         | 23,1         | 21,9         | 22,1         | 22,3         | 22,7         | 21,5         | 21,6         | 20,2         | 20,4         | 20,2         |
| Dissolution time                                | t, s                                | 50                                     | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           | 50           |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3$ , kg               | 2,24<br>54                             | 2,60<br>57   | 2,68<br>11   | 2,48<br>93   | 2,52<br>78   | 2,13<br>12   | 2,33<br>56   | 2,46<br>87   | 2,36<br>93   | 2,10<br>34   | 2,29<br>73   | 2,12<br>95   | 2,21<br>58   | 2,09<br>71   |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3$ , kg          | 0,08<br>46                             | 0,11<br>04   | 0,12<br>8    | 0,11<br>84   | 0,11<br>52   | 0,09<br>22   | 0,11<br>95   | 0,12<br>27   | 0,12<br>67   | 0,11<br>25   | 0,13<br>51   | 0,13<br>09   | 0,12<br>97   | 0,14<br>65   |
| Sample area                                     | F, m                                | 5,84<br>E-04                           | 6,86<br>E-04 | 7,11<br>E-04 | 6,66<br>E-04 | 6,96<br>E-04 | 5,98<br>E-04 | 6,45<br>E-04 | 6,65<br>E-04 | 6,45<br>E-04 | 5,94<br>E-04 | 6,31<br>E-04 | 5,77<br>E-04 | 5,96<br>E-04 | 6,09<br>E-04 |
| Amplitude of oscillations                       | $A \cdot 10^3$ , m                  | 17                                     | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           | 17           |
| Oscillation frequency                           | n, Hz                               | 1,9                                    | 3,4          | 5,4          | 5,5          | 3,9          | 5,1          | 6,3          | 6,4          | 7,6          | 7,9          | 8,5          | 10,2         | 8,9          | 11,4         |
| Reynolds criterion                              | Re                                  | 9                                      | 16           | 26           | 26           | 19           | 22           | 30           | 31           | 35           | 35           | 40           | 47           | 42           | 55           |

|                                                  |                                           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Nusselt's criterion                              | Nu                                        | 15        | 27        | 44        | 43        | 32        | 37        | 49        | 51        | 58        | 59        | 67        | 78        | 70        | 92        |
| Relative area                                    | $P, \%$                                   | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        |
| Flow rate                                        | $w, \text{m/s}$                           | 0,02<br>1 | 0,03<br>8 | 0,06<br>1 | 0,06<br>2 | 0,04<br>4 | 0,05<br>8 | 0,07<br>1 | 0,07<br>2 | 0,08<br>6 | 0,08<br>9 | 0,09<br>6 | 0,11<br>5 | 0,10<br>1 | 0,12<br>9 |
| Distance from the source of oscillations         | $L \cdot 10^3, \text{m}$                  | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        |
| Experimental value of mass transfer coefficient  | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6, \text{m/s}$ | 2,64<br>9 | 3,45<br>6 | 4,12<br>8 | 3,94<br>9 | 3,62<br>8 | 3,60<br>0 | 4,13<br>2 | 4,16<br>1 | 4,49<br>3 | 4,40<br>0 | 5,02<br>7 | 5,26<br>4 | 5,03<br>2 | 5,82<br>1 |
| Estimated value of the mass transfer coefficient | $K_m^{\text{est}} \cdot 10^6, \text{m/s}$ | 2,65<br>7 | 3,17<br>6 | 3,86<br>8 | 3,90<br>2 | 3,34<br>9 | 3,76<br>4 | 4,17<br>9 | 4,21<br>4 | 4,62<br>9 | 4,73<br>2 | 4,94<br>0 | 5,52<br>8 | 5,07<br>8 | 5,94<br>3 |
| Relative error of the mass transfer coefficient  | $\delta, \%$                              | 0         | 9         | 7         | 1         | 8         | -4        | -1        | -1        | -3        | -7        | 2         | -5        | -1        | -2        |
| Device diameter                                  | $D \cdot 10^3, \text{m}$                  | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        | 90        |

Table 6 – Radial stirring

| Parameter                                       | Designation and unit of measurement       | Hydrodynamic conditions of the process |         |         |         |         |           |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
|                                                 |                                           | 1                                      | 2       | 3       | 4       | 5       | 6         |
| Sample mass <b>before</b> dissolution           | $G_0 \cdot 10^3, \text{kg}$               | 3,0028                                 | 2,9121  | 2,7951  | 2,8023  | 2,7659  | 2,6669    |
| Sample diameter <b>before</b> dissolution       | $d \cdot 10^3, \text{m}$                  | 9,5                                    | 9,6     | 9,5     | 9,5     | 9,7     | 9,4       |
| Sample height                                   | $h \cdot 10^3, \text{m}$                  | 23,1                                   | 22,1    | 22,4    | 22      | 21,5    | 21        |
| Dissolution time                                | $t, \text{s}$                             | 50                                     | 50      | 50      | 50      | 50      | 50        |
| Sample mass <b>after</b> dissolution            | $G_1 \cdot 10^3, \text{kg}$               | 2,883                                  | 2,7307  | 2,5887  | 2,5082  | 2,4194  | 2,3534    |
| Sample mass difference <b>after</b> dissolution | $\Delta G \cdot 10^3, \text{kg}$          | 0,1198                                 | 0,1814  | 0,2064  | 0,2941  | 0,3465  | 0,3135    |
| Sample area                                     | $F, \text{m}$                             | 1,62014E-06                            | 1,6E-06 | 1,2E-06 | 1,5E-06 | 1,5E-06 | 1,413E-06 |
| Oscillation frequency                           | $n, \text{Hz}$                            | 6                                      | 11      | 17      | 22      | 28      | 33        |
| Distance from the source of oscillations        | $L \cdot 10^3, \text{m}$                  | 30                                     | 30      | 30      | 30      | 30      | 30        |
| Experimental value of mass transfer coefficient | $K_m^{\text{exp}} \cdot 10^6, \text{m/s}$ | 2,381                                  | 3,756   | 5,819   | 6,466   | 7,606   | 7,454     |
| Device diameter                                 | $D \cdot 10^3, \text{m}$                  | 90                                     | 90      | 90      | 90      | 90      | 90        |

## Додаток Ж

### Експериментальні дані дослідження впливу попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування

Як видно з мікроскопічних зображень (Рис. Ж.1), плавлений зразок має видиму систему макротріщин, які мають розміри від 1,5 мкм до  $18 \pm 1$  мкм. Варто зауважити, що не вся поверхня бурштину вкрита такими макротріщинами. Також встановлено, що зображені макротріщини не є місцем сколу матеріалу, тому можна прийти до висновків, що така система утворюється в результаті плавлення та охолодження бурштину.

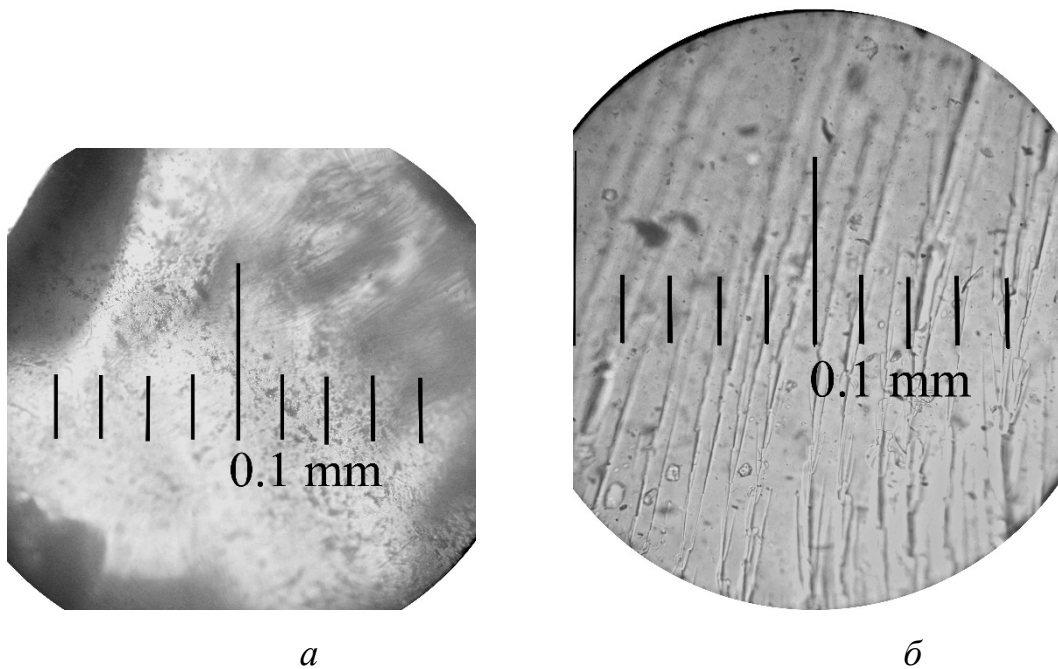


Рис. 3.40. Зображення поверхні бурштину: *а* – бурштин-сирець; *б* –  
плавлений бурштин

Зміну пористості бурштину в результаті плавлення встановлювали за показником його густини, який визначали після кожного дослідження плавлення, що відрізнявся тривалістю плавлення та градієнтом температур охолодження матеріалу.

Таблиця Ж.1 — Результати плавлення бурштину

| № | $X_1$ ,<br>Тривалість<br>плавлення, $\tau$ , хв | $X_2$ ,<br>Різниця<br>температури при<br>охолодженні, $\Delta t$ , $^{\circ}\text{C}$ | Маса<br>вихідного<br>бурштину, $m_0$ ,<br>г | Маса<br>плавленого<br>бурштину, $m_1$ , г | $Y_1$ ,<br>Різниця<br>маси<br>плавленого і<br>вихідного<br>бурштину, $\Delta m$ ,<br>% | Густина<br>вихідного<br>бурштину, $\rho_0$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | Густина<br>плавленого<br>бурштину, $\rho_1$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $Y_2$ ,<br>Різниця<br>густини<br>плавленого і<br>вихідного<br>бурштину, $\Delta \rho$ ,<br>% |
|---|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 18                                              | 116                                                                                   | 5,004                                       | 3,789                                     | 24,3                                                                                   | 1,06                                                              | 1,023                                                              | 3,48                                                                                         |
| 2 | 18                                              | 86                                                                                    | 5,003                                       | 4,418                                     | 11,7                                                                                   |                                                                   | 1,023                                                              | 3,45                                                                                         |
| 3 | 18                                              | 56                                                                                    | 4,99                                        | 3,994                                     | 19,92                                                                                  |                                                                   | 1,008                                                              | 4,90                                                                                         |
| 4 | 15                                              | 116                                                                                   | 5,001                                       | 3,935                                     | 21,32                                                                                  |                                                                   | 1,039                                                              | 1,97                                                                                         |
| 5 | 15                                              | 86                                                                                    | 5,009                                       | 4,379                                     | 12,6                                                                                   |                                                                   | 1,008                                                              | 4,93                                                                                         |
| 6 | 15                                              | 56                                                                                    | 5,005                                       | 6,03                                      | -20,5                                                                                  |                                                                   | 1,003                                                              | 5,40                                                                                         |
| 7 | 12                                              | 116                                                                                   | 5,002                                       | 4,007                                     | 19,9                                                                                   |                                                                   | 1,019                                                              | 3,86                                                                                         |
| 8 | 12                                              | 86                                                                                    | 5,005                                       | 4,478                                     | 10,54                                                                                  |                                                                   | 1,037                                                              | 2,17                                                                                         |
| 9 | 12                                              | 56                                                                                    | 4,998                                       | 4,313                                     | 13,7                                                                                   |                                                                   | 1,057                                                              | 0,27                                                                                         |

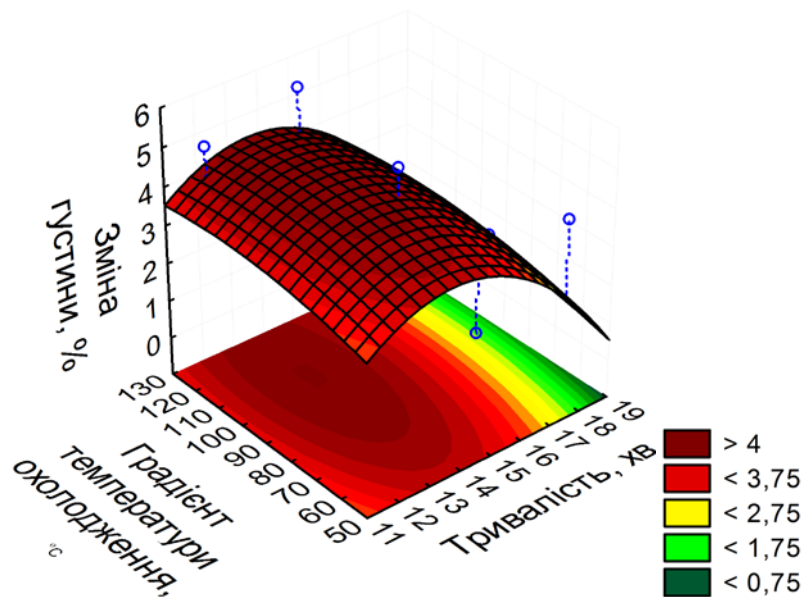


Рис. Ж.2. Поверхня відгуку залежності зміни густини бурштину від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

Згідно результатів видно, що впливовішим фактором на зміну густини матеріалу є тривалість його плавлення і в меншій мірі – градієнт температури охолодження. Вищі показники зміни густини фіксуються за меншої тривалості плавлення (12 – 15 хв), тоді як температурний градієнт при охолодженні

матеріалу незначно впливає на цей показник, однак більший градієнт температур дещо сприяє зростанню пористості тіла. Забезпечення таких режимів плавлення та охолодження бурштину призведе до зміни його густини на 3 – 4 %.

В наслідок випаровування значної частини матеріалу під дією високих температур, відбувається втрата маси зразку. Тому після кожного дослідження фіксували масові втрати матеріалу.

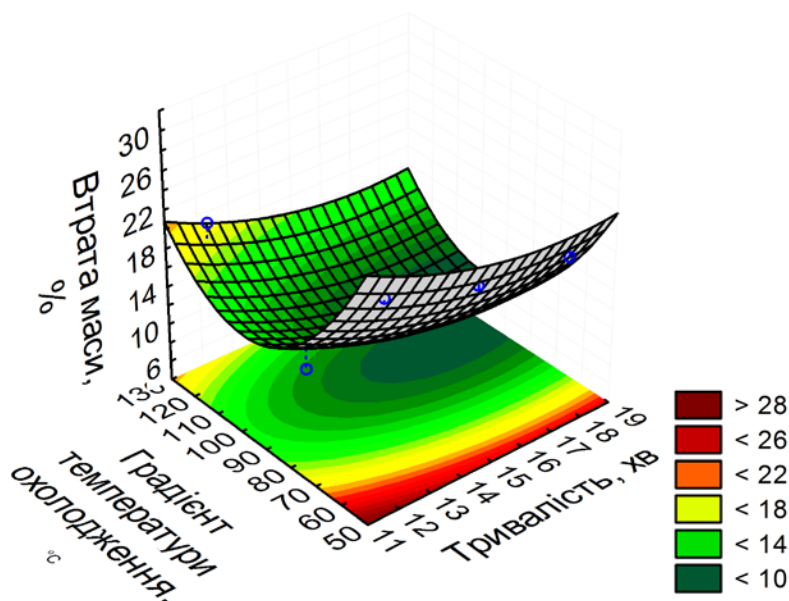


Рис. Ж.3. Поверхня відгуку залежності втрати маси бурштину від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

Як можна спостерігати з Рис. Ж.3, у випадку втрати маси матеріалу в результаті плавлення, вагомим фактором є градієнт температур охолодження. Високі значення температурного градієнту дозволяли швидко охолодити матеріал та припинити подальше випаровування речовин бурштину, тоді як при градієнті охолодження в  $\leq 70$  °C, втрата маси зростає щонайменше в 2 рази в порівнянні з швидким охолодженням. При цьому, тривалість плавлення є менш впливовим фактором на втрату маси, але збільшення тривалості дозволяє зменшити втрати. Таким чином, кращими параметрами плавлення та охолодження бурштину для збереження маси матеріалу є тривалість плавлення 15 – 18 хв з градієнтом температур охолодження 80 – 120 °C.

Результатом експерименту з екстрагування попередньо плавленого бурштину є наступні поверхні відгуку, які демонструють залежності показників якості одержаних екстрактів від тривалості плавлення та градієнту температур охолодження бурштину.

Таблиця 2 — Результати екстрагування попередньо плавленого бурштину.

| №  | Показник | Значення | Кислота | pH   | Оптична густина |       |      |         |
|----|----------|----------|---------|------|-----------------|-------|------|---------|
|    |          |          |         |      | 350             | 400   | 450  | 350-450 |
| 1  | TDS      | 3        | 0,10165 | 4,79 | 0,186           | 0,946 | 0,32 | 1,45    |
|    | DMC      | 1,7      |         |      |                 |       |      |         |
| 2  | TDS      | 13       | 0,1391  | 5,65 | 0,187           | 0,999 | 0,54 | 1,724   |
|    | DMC      | 1,9      |         |      |                 |       |      |         |
| 3r | TDS      | 2        | 0,0642  | 4,2  | 0,201           | 1,113 | 0,65 | 1,959   |
|    | DMC      | 1,2      |         |      |                 |       |      |         |
| 4  | TDS      | 2        | 0,2247  | 5,32 | 0,198           | 1,106 | 0,66 | 1,964   |
|    | DMC      | 1,3      |         |      |                 |       |      |         |
| 5  | TDS      | 2        | 0,09095 | 5,42 | 0,199           | 0,378 | 0,7  | 1,277   |
|    | DMC      | 1,8      |         |      |                 |       |      |         |
| 6  | TDS      | 2        | 0,1498  | 5,43 | 0,199           | 0,38  | 0,69 | 1,268   |
|    | DMC      | 1,6      |         |      |                 |       |      |         |
| 7  | TDS      | 4        | 0,1391  | 5,51 | 0,201           | 1,111 | 0,68 | 1,993   |
|    | DMC      | 2,2      |         |      |                 |       |      |         |
| 8  | TDS      | 2        | 0,1605  | 5,08 | 0,2             | 1,121 | 0,72 | 2,042   |
|    | DMC      | 1,5      |         |      |                 |       |      |         |
| 9  | TDS      | 2        | 0,1712  | 4,92 | 0,199           | 1,121 | 0,73 | 2,047   |
|    | DMC      | 1,6      |         |      |                 |       |      |         |

Вміст сухих речовин в екстракті характеризує сумарну концентрацію компонентів, які перейшли з сировини в розчинник. Залежність цього показника в екстракті від параметрів попередньої обробки бурштину представлені на Рис. Ж.4.



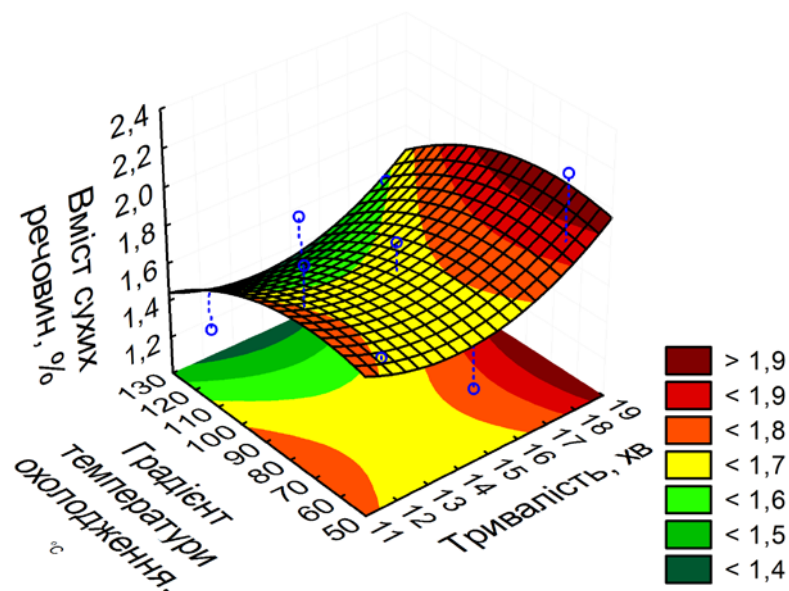


Рис. Ж.4. Поверхня відгуку залежності вмісту сухих речовин екстракту від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

Більший вихід сухих речовин відбувається з плавленого бурштину, отриманого з довшою тривалістю плавлення та меншим градієнтом температур охолодження.

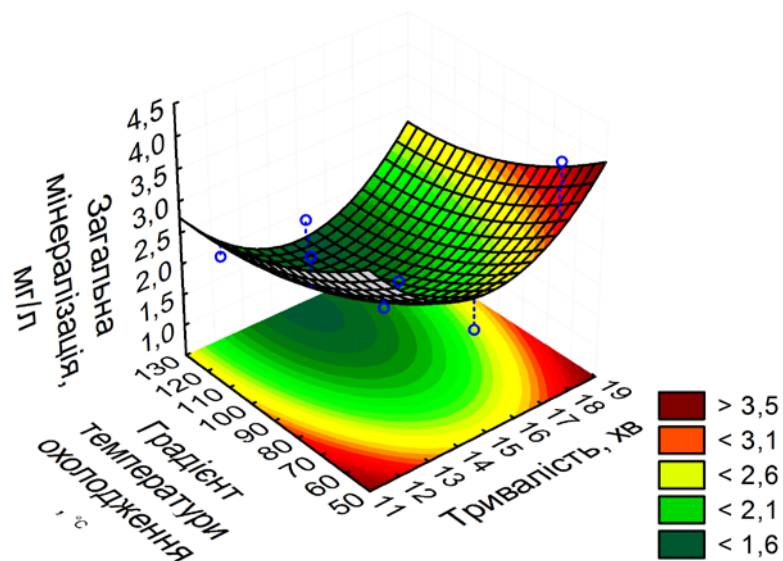


Рис. Ж.5. Поверхня відгуку залежності загальної мінералізації екстракту від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

Для мінералізації екстракту компонентами бурштину вагомий вплив несе градієнт температур охолодження. Чим менше значення цього фактору, тим вище значення загальної мінералізації в екстракті з сировини обробленої із дотриманням відповідного параметру.

В процесі екстрагування компонентів з бурштину в екстрагент переходять речовини, що мають кислотний характер, відповідно вони впливають на рівень рН екстракту. Зниження рівня рН свідчить про насичення розчину органічними кислотами, які присутні в сировині.

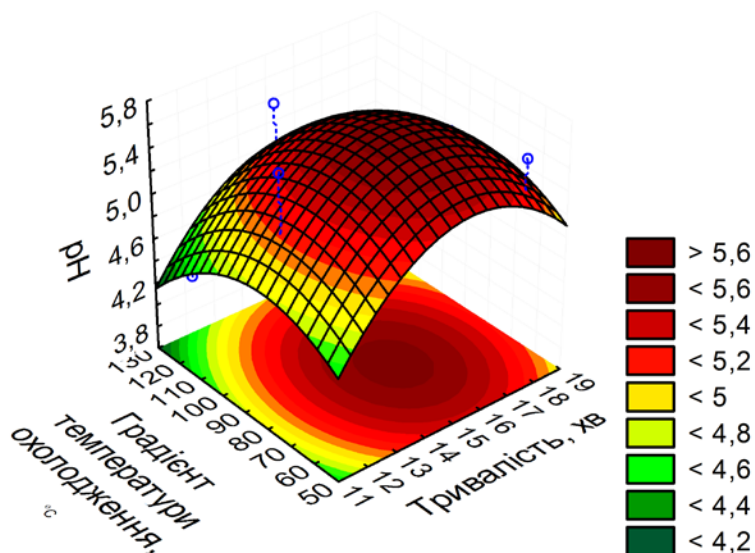


Рис. Ж.6. Поверхня відгуку залежності рівня рН від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

На противагу параметрам, які дозволяються отримати екстракти з високими концентраціями сухих речовин, мінералізації, вони негативно впливають на зміну рН рівня кінцевих екстрактів. Це може пояснюватися хімізмом кислотних речовин, що відбуваються в сировині під час її плавлення, через що їхній рівень знижується.

Цільовим компонентом бурштину є його бурштинова кислота, яка є виділяється разом із іншими органічними кислотами в процесі екстрагування етанолом. Вміст органічних кислот в екстрактах бурштину варіювався від факторів, за якими проводилось попереднє високотемпературне оброблення. Їхній вплив встановлено і представлено у вигляді поверхні відгуку на Рис. Ж.7.

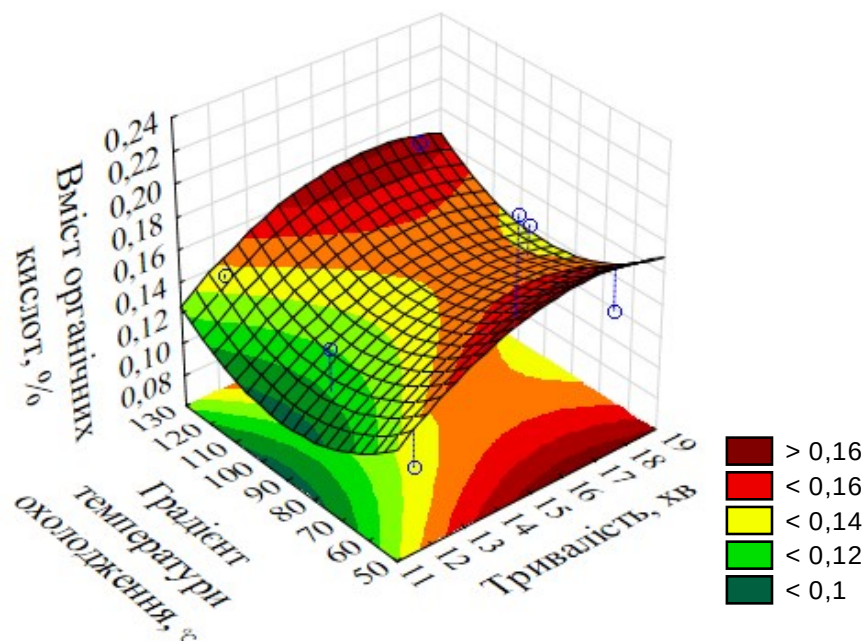


Рис. Ж.7. Поверхня відгуку залежності вмісту органічних кислот від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

У випадку проведення попереднього плавлення бурштину з метою вилучення органічних кислот з сировини, варто віддавати перевагу більшій тривалості плавлення та подовженому охолодженню з низьким градієнтом температур, що дозволяє отримати вищий вміст органічних кислот в екстракті.

Інтенсивність забарвлення екстракту, що змінюється відповідно насиченню екстракту розчинними в етанолі смолами, які надають характерного бурштинового забарвлення екстракту, визначалась через показник оптичної густини в одержаних екстрактах з плавленого бурштину. Оскільки, в залежності від вмісту розчинених речовин в екстракті, пікові значення оптичної густини змінюються в діапазоні довжин хвиль 350 – 450 нм, для повноти оцінки інтенсивності забарвлення приймали суму значень, що визначались на трьох довжинах хвиль: 350, 400, 450 нм.

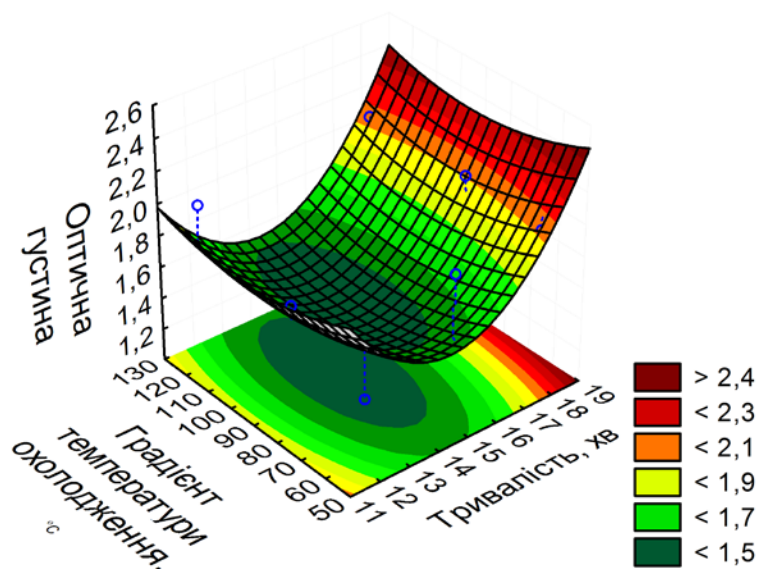


Рис. Ж.8. Поверхня відгуку залежності оптичної густини екстракту від тривалості плавлення та градієнту температури охолодження

Тривалість плавлення бурштину є вирішальним фактором для отримання екстрактів з інтенсивним забарвленням, відповідно високим значенням його оптичної густини. Більша сума значень оптичної густини, отриманих на трьох хвилях вимірювань 350, 400, 450 нм, є в екстрактах з плавленого бурштину з довшою тривалістю плавлення, при цьому градієнт температур охолодження незначно змінює цей показник.

Взявши до уваги отримані результати показників отриманих екстрактів, можна стверджувати, що насичення екстракту сухими речовинами, мінеральними сполуками, органічними кислотами, що призводить до інтенсивнішого забарвлення розчинів, тобто високих значень оптичної густини, досягається при більшій тривалості плавлення та подальшого повільного охолодження матеріалу з низьким градієнтом температур. Такі параметри обробки, за яких можливо отримати екстракти з кращими показниками якості є протилежними параметрам, в результаті яких відбувається найбільша зміна густини матеріалу. Тому варто вивчити можливість визначення іншими способами структурних змін, що відбуваються в бурштині в результаті його плавлення.

Провівши оптимізацію процесу за цільовим показником – вмістом органічних кислот в екстракті, не обмежуючи умови дослідними значеннями

тривалості плавлення та градієнту температури охолодження, отримали наступні оптимальні рівні факторів: тривалість – 11,3 хв, градієнт температур 16,6 °С. За таких умов вдасться отримати екстракт із такими показниками: вміст органічних кислот – 0,237 %; вміст сухих речовин – 1,5 %; мінералізація – 5 мкг / л; рівень рН – 3,7; оптична густина – 2,32. Однак, якщо обмежити умови оптимізації значеннями факторів, які використовувалися в дослідженні, відповідно, тривалість плавлення 12 хв, градієнт температури охолодження 56 °С, тоді одержаний екстракт за таких умов матиме: вміст органічних кислот – 0,34 %; вміст сухих речовин – 1,9 %; мінералізація – 3 мкг / л; рівень рН – 4,9; оптична густина – 1,8. Результати розрахунку оптимізації наведено в Додатку Е. Дослідний зразок екстракту, який був одержаний за таких умов попередньої обробки бурштину має відмінні результати від розрахункових, а саме: вміст органічних кислот – 0,171 % ( $\Delta \approx 50$  %); вміст сухих речовин – 1,6 % ( $\Delta \approx 19$  %); мінералізація – 2 мкг / л ( $\Delta \approx 33$  %); рівень рН – 4,9 ( $\Delta = 0$  %); оптична густина – 2,05 ( $\Delta \approx 12$  %).

В результаті плавлення бурштину, його екстракт набув відмінних від контрольного зразку смако-ароматичних змін з чітко вираженим запахом нафтопродуктів, що очевидно з'явилися в результаті розкладу полімерного ланцюга бурштину з виділенням вуглеводневих сполук, що перейшли в екстракт.

## Продовження Додатку Ж

### Розрахунок оптимальних параметрів попереднього плавлення бурштину на процес екстрагування

Обмеження значень функцій відгуку

DMC - вихід сухих речовин, %

A - вміст органічних кислот, %

pH - рівень pH, у.о.

TDS - загальна мінералізація, мкг/л

Ab - оптична густина, у.о.

|               |              |            |             |            |
|---------------|--------------|------------|-------------|------------|
| DMCmax := 3   | Amax := 0.5  | pHmax := 5 | TDSmax := 5 | Abmax := 5 |
| DMCmin := 0.2 | Amin := 0.01 | pHmin := 2 | TDSmin := 0 | Abmin := 1 |

Середній рівень факторів

t - різниця температури охолодження, °C

T - тривалість плавлення, хв

t := 86      T := 15

Рівняння регресії для виходу сухих речовин

$$DMC(T, t) := 3.697 - 0.361 \cdot T + 0.012963 \cdot T^2 + 0.013524 \cdot t - 0.000009524 \cdot t^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$t \geq 52 \quad t \leq 116 \quad T \geq 12 \quad T \leq 18$$

$$3.697 - 0.361 \cdot T + 0.012963 \cdot T^2 + 0.013524 \cdot t - 0.000009524 \cdot t^2 \geq DMCmin$$

$$3.697 - 0.361 \cdot T + 0.012963 \cdot T^2 + 0.013524 \cdot t - 0.000009524 \cdot t^2 \leq DMCmax$$

Оптимальні значення факторів для виходу сухих речовин

$$\begin{pmatrix} t_0 \\ T_0 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(DMC, t, T) = \begin{pmatrix} 116 \\ 18 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий максимальний вихід сухих речовин за оптимальними параметрами

$$DMC(T_0, t_0) = 2.84$$

Рівняння регресії для вмісту органічних кислот

$$A(T, t) := 0.1023 + 0.04964 \cdot T - 0.001486 \cdot T^2 - 0.003696 \cdot t + 0.00002016865 \cdot t^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$t \geq 52 \quad t \leq 116 \quad T \geq 12 \quad T \leq 18$$

$$0.1023 + 0.019082 \cdot T - 0.00057463 \cdot T^2 - 0.000486 \cdot t + 0.00000225 \cdot t^2 \geq A_{\min}$$

$$0.1023 + 0.019082 \cdot T - 0.00057463 \cdot T^2 - 0.000486 \cdot t + 0.00000225 \cdot t^2 \leq A_{\max}$$

Оптимальні значення факторів для вмісту органічних кислот

$$\begin{pmatrix} t_1 \\ T_1 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(A, t, T) = \begin{pmatrix} 52 \\ 12 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий максимальний вміст органічних кислот за оптимальними параметрами

$$A(T_1, t_1) = 0.346$$

Рівняння регресії для рівня pH

$$pH(T, t) := -6.0523 + 1.265 \cdot T - 0.0406 \cdot T^2 + 0.04488 \cdot t - 0.0002746 \cdot t^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$t \geq 52 \quad t \leq 116 \quad T \geq 12 \quad T \leq 18$$

$$-6.0523 + 1.265 \cdot T - 0.0406 \cdot T^2 + 0.04488 \cdot t - 0.0002746 \cdot t^2 \geq pH_{\min}$$

$$-6.0523 + 1.265 \cdot T - 0.0406 \cdot T^2 + 0.04488 \cdot t - 0.0002746 \cdot t^2 \leq pH_{\max}$$

Оптимальні значення факторів для рівня pH

$$\begin{pmatrix} t_2 \\ T_2 \end{pmatrix} := \text{Minimize}(pH, t, T) = \begin{pmatrix} 116 \\ 12 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий мінімальний рівень pH за оптимальними параметрами

$$pH(T_2, t_2) = 4.792$$

Рівняння регресії для загальної мінералізації

$$\text{TDS}(T, t) := 21.422 - 2.222 \cdot T + 0.074074 \cdot T^2 - 0.0504 \cdot t + 0.0001984 \cdot t^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$t \geq 52 \quad t \leq 116 \quad T \geq 12 \quad T \leq 18$$

$$21.422 - 2.222 \cdot T + 0.074074 \cdot T^2 - 0.0504 \cdot t + 0.0001984 \cdot t^2 \geq \text{TDSmin}$$

$$21.422 - 2.222 \cdot T + 0.074074 \cdot T^2 - 0.0504 \cdot t + 0.0001984 \cdot t^2 \leq \text{TDSmax}$$

Оптимальні значення факторів для загальної мінералізації

$$\begin{pmatrix} t3 \\ T3 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(\text{TDS}, t, T) = \begin{pmatrix} 116 \\ 12 \end{pmatrix}$$

Розрахункова максимальна загальна мінералізація за оптимальними параметрами

$$\text{TDS}(T3, t3) = 2.248$$

Рівняння регресії для оптичної густини

$$\text{Ab}(T, t) := 10.5587 - 1.1678 \cdot T + 0.040685 \cdot T^2 - 0.01615 \cdot t + 0.000085278 \cdot t^2$$

Система з обмеженнями оптимізації за факторами

Given

$$t \geq 52 \quad t \leq 116 \quad T \geq 12 \quad T \leq 18$$

$$10.5587 - 1.1678 \cdot T + 0.040685 \cdot T^2 - 0.01615 \cdot t + 0.000085278 \cdot t^2 \geq \text{Abmin}$$

$$10.5587 - 1.1678 \cdot T + 0.040685 \cdot T^2 - 0.01615 \cdot t + 0.000085278 \cdot t^2 \leq \text{Abmax}$$

Оптимальні значення факторів для оптичної густини

$$\begin{pmatrix} t4 \\ T4 \end{pmatrix} := \text{Maximize}(\text{Ab}, t, T) = \begin{pmatrix} 116 \\ 12 \end{pmatrix}$$

Розрахункова максимальна оптична густина за оптимальними параметрами

$$\text{Ab}(T4, t4) = 1.678$$



Система з обмеженнями оптимізації за факторами для всіх функцій відгуку

$$\begin{aligned}
 &\text{Given} \\
 &t \geq 56 \quad t \leq 116 \blacksquare \quad T \geq 12 \quad T \leq 18 \blacksquare \\
 &3.697 - 0.361 \cdot T + 0.012963 \cdot T^2 + 0.013524 \cdot t - 0.000009524 \cdot t^2 \geq \text{DMCmin} \\
 &3.697 - 0.361 \cdot T + 0.012963 \cdot T^2 + 0.013524 \cdot t - 0.000009524 \cdot t^2 \leq \text{DMCmax} \\
 &0.1023 + 0.04964 \cdot T - 0.001486 \cdot T^2 - 0.003696 \cdot t + 0.00002016865 \cdot t^2 \geq \text{Amin} \\
 &0.1023 + 0.04964 \cdot T - 0.001486 \cdot T^2 - 0.003696 \cdot t + 0.00002016865 \cdot t^2 \leq \text{Amax} \\
 &-6.0523 + 1.265 \cdot T - 0.0406 \cdot T^2 + 0.04488 \cdot t - 0.0002746 \cdot t^2 \geq \text{pHmin} \\
 &-6.0523 + 1.265 \cdot T - 0.0406 \cdot T^2 + 0.04488 \cdot t - 0.0002746 \cdot t^2 \leq \text{pHmax} \\
 &21.422 - 2.222 \cdot T + 0.074074 \cdot T^2 - 0.0504 \cdot t + 0.0001984 \cdot t^2 \geq \text{TDSmin} \\
 &21.422 - 2.222 \cdot T + 0.074074 \cdot T^2 - 0.0504 \cdot t + 0.0001984 \cdot t^2 \leq \text{TDSmax} \\
 &10.5587 - 1.1678 \cdot T + 0.040685 \cdot T^2 - 0.01615 \cdot t + 0.000085278 \cdot t^2 \geq \text{Abmin} \\
 &10.5587 - 1.1678 \cdot T + 0.040685 \cdot T^2 - 0.01615 \cdot t + 0.000085278 \cdot t^2 \leq \text{Abmax}
 \end{aligned}$$

Оптимальні значення факторів для оптичної густини

$$\begin{pmatrix} \text{topt} \\ \text{Topt} \end{pmatrix} := \text{Maximize}(A, t, T) = \begin{pmatrix} 56 \\ 12 \end{pmatrix}$$

Розрахункові значення функцій відгуку за оптимальними параметрами

$$\begin{aligned}
 A(\text{Topt}, \text{topt}) &= 0.34 & \text{DMC}(\text{Topt}, \text{topt}) &= 1.959 & \text{pH}(\text{Topt}, \text{topt}) &= 4.933 \\
 \text{TDS}(\text{Topt}, \text{topt}) &= 3.224 & \text{Ab}(\text{Topt}, \text{topt}) &= 1.767
 \end{aligned}$$

## Додаток И

### Результати аналізу екстрактів бурштину на мікроелементний склад різними способами підготовки проб

Проведено аналіз спиртового екстракту розведеного водою в 50 разів та такого ж, але з подальшим фільтруванням крізь мембрану DugaporeR Membrane Filter фірми Millipore з розмірами пор 0,45 мкм. Початковий вміст сухих речовин в екстракті складав 1,2 %.

Результати аналізу мікроелементного складу екстракту бурштину як середнє арифметичне трьох повторювань та різниці у кількісній зміні елементу в фільтрованому зразку по відношенню до нефільтрованого зразка представлено в таблиці И.1.

Таблиця И.1 – Мікроелементний склад екстрактів бурштину

| Мікроелемент, мкг / л | Зразок           |                 | $\Delta$ , % | Мікроелемент, мкг / л | Зразок           |                  | $\Delta$ , % |
|-----------------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------------|------------------|------------------|--------------|
|                       | фільтрований     | нефільтрований  |              |                       | фільтрований     | нефільтрований   |              |
| <b>Al</b>             | 3433 $\pm$ 84    | 2679 $\pm$ 81,1 | 28,2         | <b>V</b>              | 22,2 $\pm$ 1,3   | 37,7 $\pm$ 0,5   | -41,1        |
| <b>Zn</b>             | 2882 $\pm$ 181,5 | 2031 $\pm$ 54   | 41,9         | <b>U</b>              | 21,8 $\pm$ 4,3   | 29,6 $\pm$ 4,4   | -26,5        |
| <b>Sr</b>             | 1021 $\pm$ 24,8  | 108 $\pm$ 3,6   | 843,8        | <b>Pb</b>             | 14,7 $\pm$ 0,3   | 7,73 $\pm$ 0,8   | 90,3         |
| <b>Cu</b>             | 543 $\pm$ 33,4   | 142 $\pm$ 8,7   | 281,6        | <b>Li</b>             | 13,1 $\pm$ 1,1   | 4,24 $\pm$ 0,6   | 208,4        |
| <b>Mn</b>             | 426 $\pm$ 12,1   | 111 $\pm$ 4,4   | 283,2        | <b>Cd</b>             | 5,14 $\pm$ 0,3   | 6,4 $\pm$ 0,6    | -19,6        |
| <b>As</b>             | 393 $\pm$ 51,1   | 320 $\pm$ 19,7  | 22,7         | <b>Ga</b>             | 3,34 $\pm$ 0,3   | 1,75 $\pm$ 0,1   | 91,3         |
| <b>Cr</b>             | 268 $\pm$ 60,8   | 240 $\pm$ 35,2  | 11,4         | <b>Ag</b>             | 1,54 $\pm$ 0,3   | 0,82 $\pm$ 0,1   | 88,3         |
| <b>Ni</b>             | 135 $\pm$ 6,4    | 136 $\pm$ 10    | -0,6         | <b>Be</b>             | 1,50 $\pm$ 0,2   | 2,3 $\pm$ 1,1    | -34,7        |
| <b>Se</b>             | 85,4 $\pm$ 11,9  | 85,1 $\pm$ 7,1  | 0,3          | <b>Bi</b>             | 0,276 $\pm$ 0,05 | 0,006 $\pm$ 0,01 | 4289,6       |
| <b>Ba</b>             | 76,2 $\pm$ 3,1   | 29,9 $\pm$ 2,5  | 60,7         | <b>Tl</b>             | 0,172 $\pm$ 0,04 | 0,167 $\pm$ 0,11 | 3,0          |
| <b>Co</b>             | 33,1 $\pm$ 0,9   | 55,7 $\pm$ 2,2  | -68,4        | <b>In</b>             | 0,021 $\pm$ 0,01 | 0,008 $\pm$ 0,01 | 162,5        |
| <b>Rb</b>             | 23,2 $\pm$ 1,1   | 4,72 $\pm$ 0,3  | 79,7         | <b>Cs</b>             | <0,001           | 0,033 $\pm$ 0,1  |              |
|                       |                  |                 |              | <b>Сума</b>           | <b>9403</b>      | <b>6035</b>      | <b>55,8</b>  |

Примітка:  $\pm$  середньоквадратичне відхилення ( $n = 3$ );  $\Delta$  — відносна різниця вмісту мікроелемента у відфільтрованому зразку до нефільтрованого.

Як видно з результатів, найбільшу частку серед загального вмісту мікроелементів в екстракті є Алюміній та Цинк, при цьому в профільтрованому зразку цих компонентів більше на 22 та 29,5 % відповідно. Наступна група елементів, що містяться в екстракті в кількості менше 1000 – більше 100 мкг / л, також має більший вміст в фільтрованих зразках. Особливо відзначається вміст Стронцію, що в 9,4 рази вище в фільтрованому зразку ніж в нефільтрованому, а також вміст Купруму та Мангану, що в 3,8 рази вище відповідно. В профільтрованому зразку виявлено більший в 4,9 рази вміст Рубідію, в 3,2 рази вміст Барію, тоді як в нефільтрованому більшою кількістю є Кобальт та Ванадій на 40 %. Залишкова група мікроелементів не має значної відмінності в порівняльній кількості елементів двох зразків. Лише можна відзначити більший вміст Галію та Аргентуму в профільтрованому зразку на 47 %.

Сума вмісту мікроелементів більша на 1,5 рази в профільтрованому екстракті через мембрану 0,45 мкм (9403 мкг / л), ніж в нефільтрованому екстракті (6035 мкг / л). Як бачимо, для аналізу екстрактів бурштину методом ICP-MS необхідно проводити попереднє фільтрування розчину через фільтр з порами 0,45 мкм, щоб прибрати частину органічних речовин, які заважають визначенню.

В першому досліді зразки розбавляли високоочищеною водою в 50 разів, після чого пропускали через фільтр з порами 0,45 мкм та піддавали аналізу. Результати аналізу представлені на Рис. И.1 – И.5. З метою позначення біологічного класу мікроелемента, стовбці діаграм обведено рамкою відповідним кольором, що означає певний клас елементу: синій — життєво необхідні мікроелементи; зелений — умовно життєво необхідні; жовтий — потенційно токсичні; помаранчевий — токсичні мікроелементи.

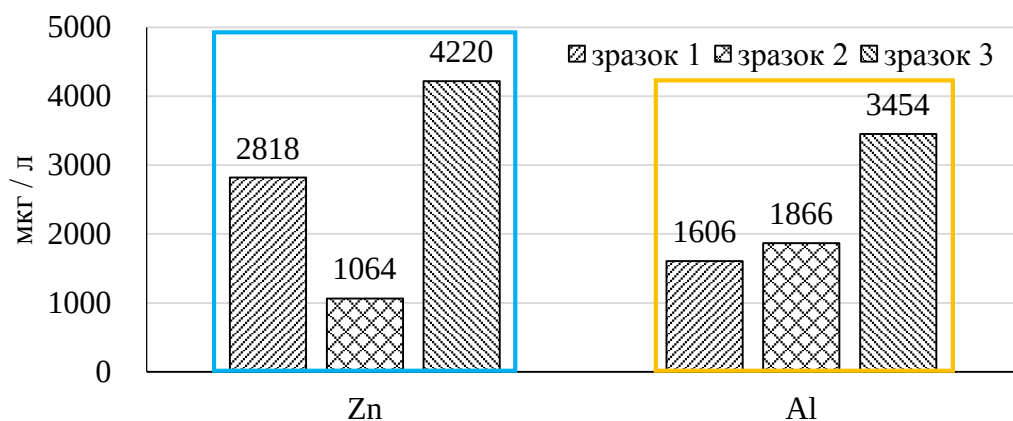


Рис. И.1. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за першим способом підготовки зразків

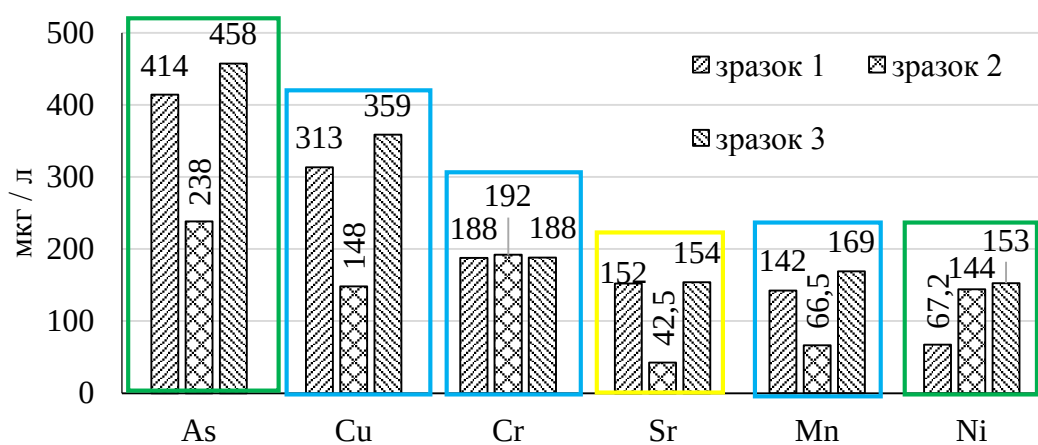


Рис. И.2. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за першим способом підготовки зразків

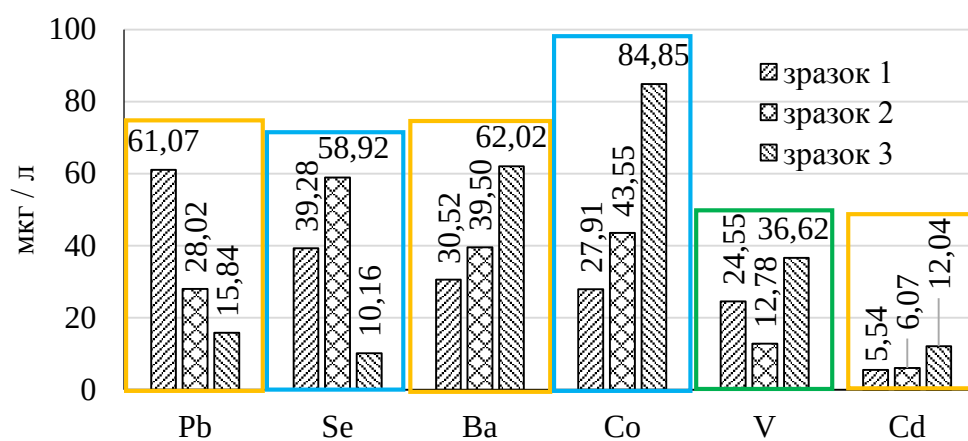


Рис. И.3. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за першим способом підготовки зразків

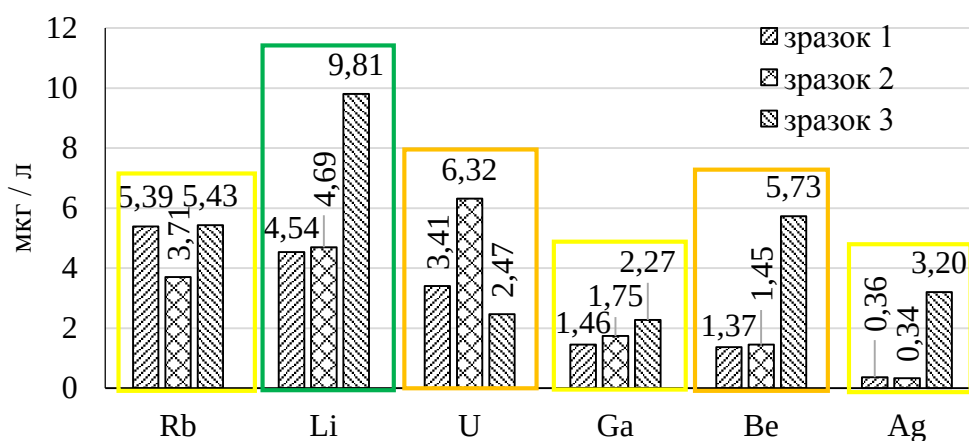


Рис. И.4. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за першим способом підготовки зразків

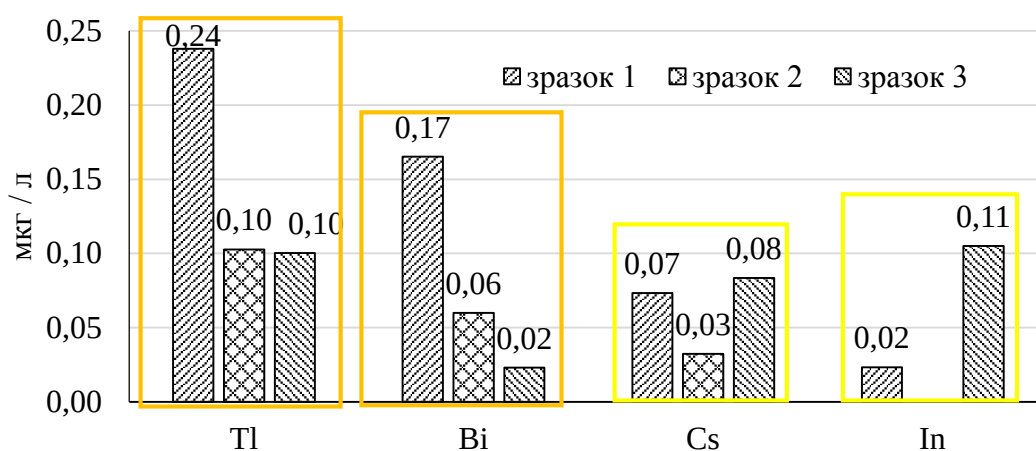


Рис. И.5. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за першим способом підготовки зразків

В одному з дослідів, пробу другого зразка екстракту після розбавлення залишили на один тиждень після чого здійснили фільтрування через мембрану з порами 0,45 мкм. Порівняльний результат як відносне збільшення / зменшення кількості мікроелемента у витриманому зразку на протигагу невитриманому подано в таблиці. И.2.

Таблиця И.2 – Мікроелементний склад другого зразка бурштинового екстракту

| Мікроелемент, мкг / л | Зразок          |                  | $\Delta$ , % | Мікроелемент, мкг / л | Зразок           |                   | $\Delta$ , % |
|-----------------------|-----------------|------------------|--------------|-----------------------|------------------|-------------------|--------------|
|                       | невитриманий    | витриманий       |              |                       | невитриманий     | витриманий        |              |
| <b>Al</b>             | 1866 $\pm$ 28,5 | 1928 $\pm$ 5,2   | 3,3          | <b>V</b>              | 12,78 $\pm$ 0,43 | 13,602 $\pm$ 0,14 | 6,4          |
| <b>Zn</b>             | 1064 $\pm$ 52,4 | 1080 $\pm$ 43,5  | 1,5          | <b>U</b>              | 6,32 $\pm$ 0,94  | 10,610 $\pm$ 1,5  | 68,0         |
| <b>As</b>             | 238 $\pm$ 16,5  | 261 $\pm$ 21,1   | 9,5          | <b>Cd</b>             | 6,07 $\pm$ 1     | 7,710 $\pm$ 0,71  | 27,1         |
| <b>Mn</b>             | 66,5 $\pm$ 0,8  | 204 $\pm$ 3,6    | 207,4        | <b>Rb</b>             | 3,71 $\pm$ 0,25  | 7,208 $\pm$ 0,27  | 94,5         |
| <b>Cr</b>             | 192 $\pm$ 26,8  | 194 $\pm$ 35,9   | 1,2          | <b>Li</b>             | 4,69 $\pm$ 0,76  | 4,892 $\pm$ 0,62  | 4,2          |
| <b>Ni</b>             | 144 $\pm$ 1,5   | 144 $\pm$ 0,8    | -0,1         | <b>Ga</b>             | 1,75 $\pm$ 0,03  | 2,241 $\pm$ 0,11  | 28,3         |
| <b>Cu</b>             | 148 $\pm$ 4,1   | 122 $\pm$ 7,6    | -17,5        | <b>Be</b>             | 1,45 $\pm$ 0,34  | 1,494 $\pm$ 0,08  | 2,9          |
| <b>Sr</b>             | 42,5 $\pm$ 0,34 | 70,3 $\pm$ 0,84  | 65,5         | <b>Ag</b>             | 0,34 $\pm$ 0,07  | 0,377 $\pm$ 0,04  | 11,5         |
| <b>Se</b>             | 58,9 $\pm$ 6,47 | 55,3 $\pm$ 15,39 | -6,1         | <b>Bi</b>             | 0,10 $\pm$ 0,03  | 0,306 $\pm$ 0,03  | 198,1        |
| <b>Ba</b>             | 39,5 $\pm$ 1,1  | 46,4 $\pm$ 1,4   | 17,6         | <b>Tl</b>             | 0,06 $\pm$ 0,03  | 0,085 $\pm$ 0,01  | 40,9         |
| <b>Co</b>             | 43,6 $\pm$ 0,73 | 44,2 $\pm$ 1,5   | 1,4          | <b>In</b>             | 0,03 $\pm$ 0,02  | 0,023 $\pm$ 0,01  | -29,7        |
| <b>Pb</b>             | 28,0 $\pm$ 2,8  | 18,6 $\pm$ 1,7   | -33,7        | <b>Сума</b>           | <b>3969</b>      | <b>4217</b>       | 6,2          |

Примітка:  $\pm$  середньоквадратичне відхилення ( $n = 3$ );  $\Delta$  — відносна різниця вмісту мікроелемента у невитриманому зразку до витриманого.

Як видно з результатів аналізів, доцільно витримувати розбавлений екстракт певний час для отримання більшої кількості визначених компонентів в екстракті. Тому наступні методи будуть передбачати відстоювання проби перед фільтруванням.

Згідно другої методики додавали 65 % азотну кислоту з метою розкладу органічних сполук [178], які заважають визначенню мікроелементного складу екстракту бурштину. Результати представлено на Рис. И.6 – И.9.

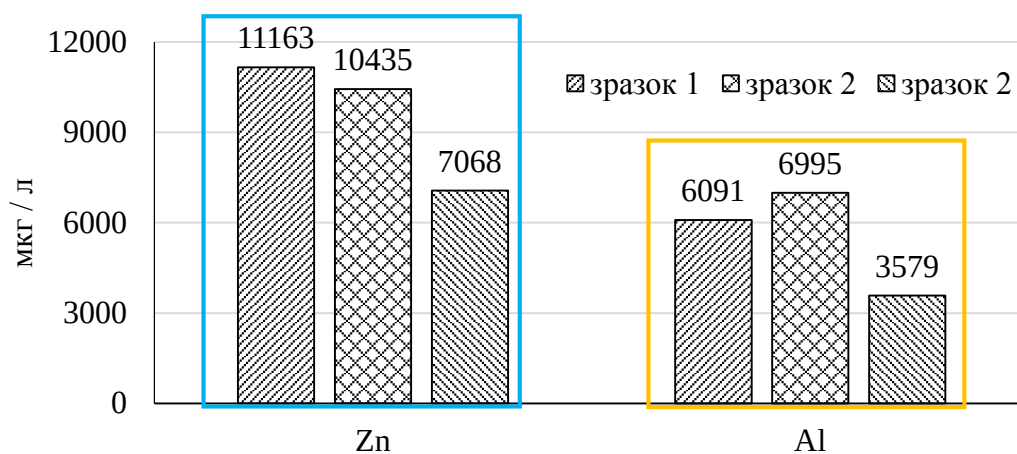


Рис. И.6. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за другим способом підготовки зразків

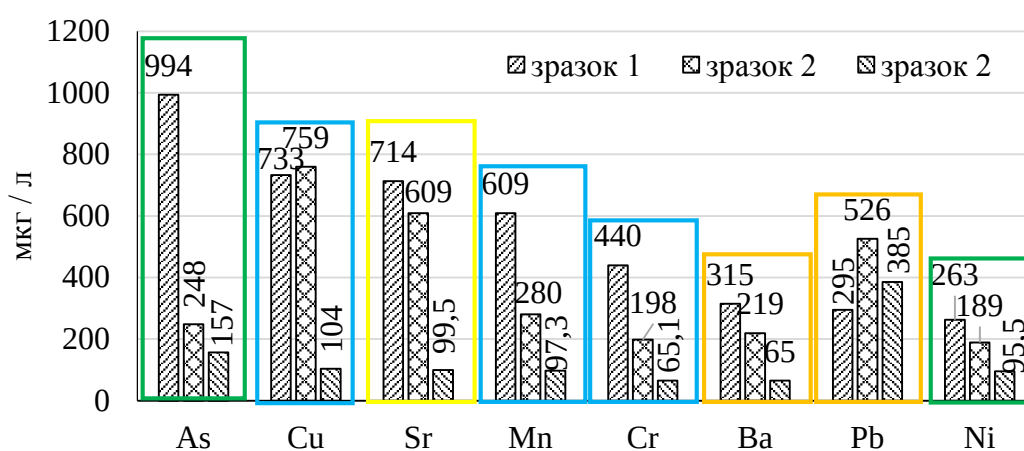


Рис. И.7. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за другим способом підготовки зразків

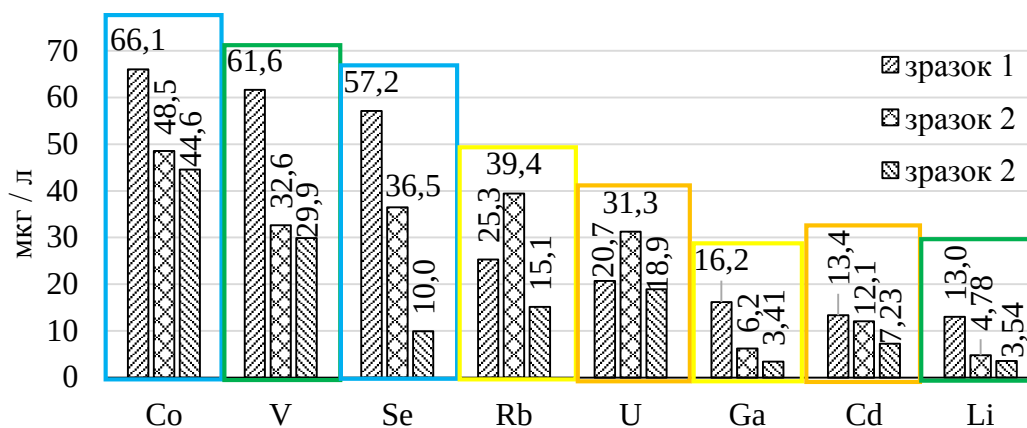


Рис. И.8. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за другим способом підготовки зразків

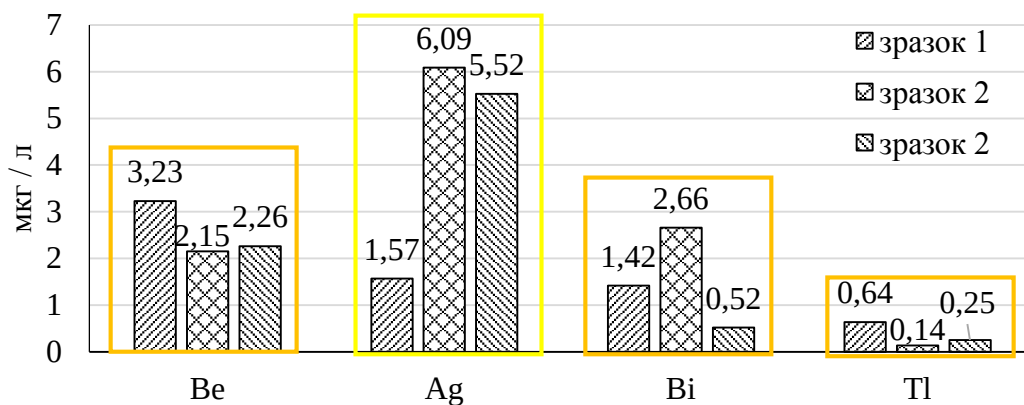


Рис. И.9. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за другим способом підготовки зразків

В результаті такої підготовки зразків до аналізу, не зафіксовано елементи Цезію та Індію, які за попередніх методик були виявлені в досить низьких кількостях. Передбачаємо вплив на це додавання азотної кислоти до зразка.

Згідно третьої методики підготовки проб, розчин з доданою азотною кислотою нагрівали до закінчення виділення газу окислів азоту, а потім через добу фільтрували крізь фільтр з порами 0,45 мкм. За результатами такого методу отримано наступні результати, що представлені на Рис. И.10 – И.13.

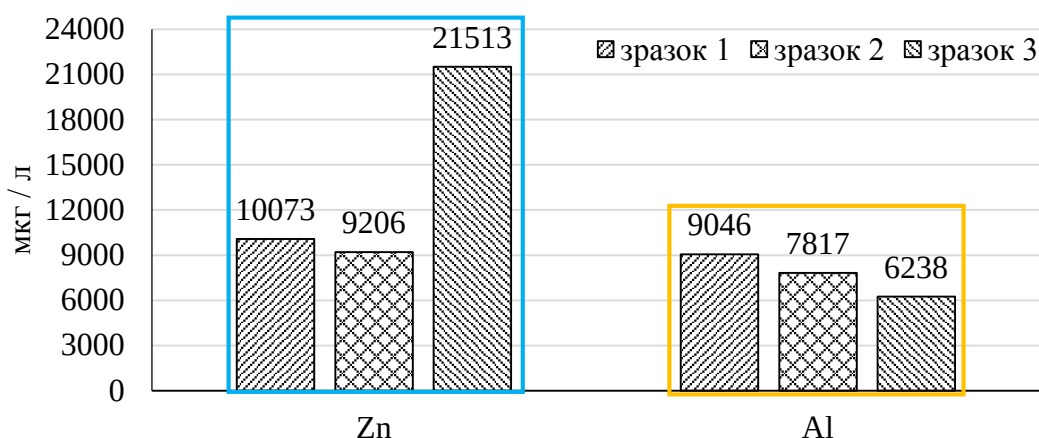


Рис. И.10. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за третім способом підготовки зразків



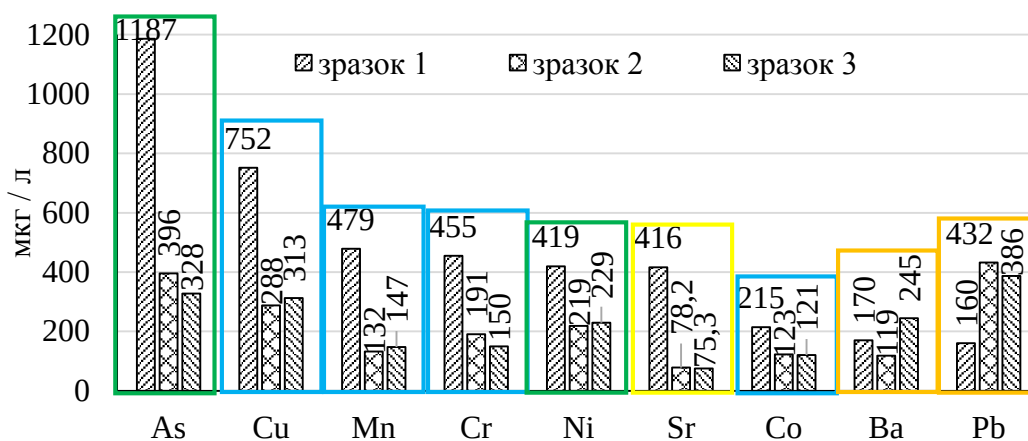


Рис. И.11. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за третім способом підготовки зразків

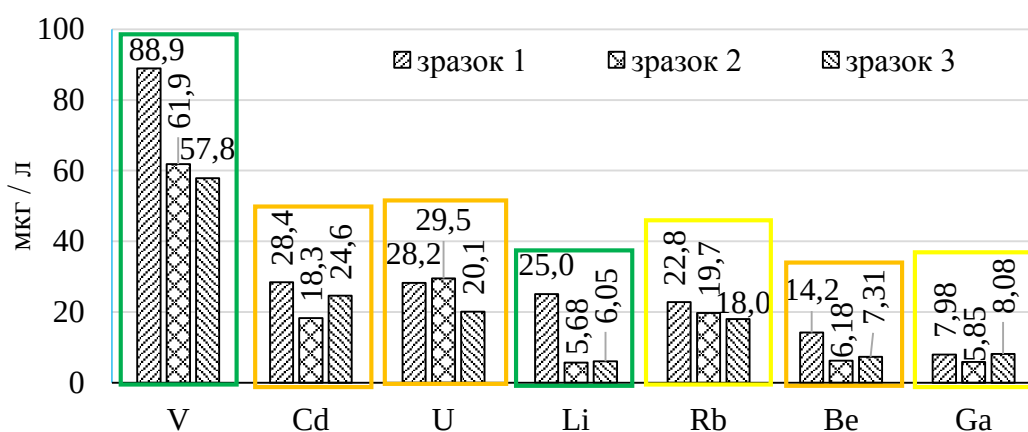


Рис. И.12. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за третім способом підготовки зразків

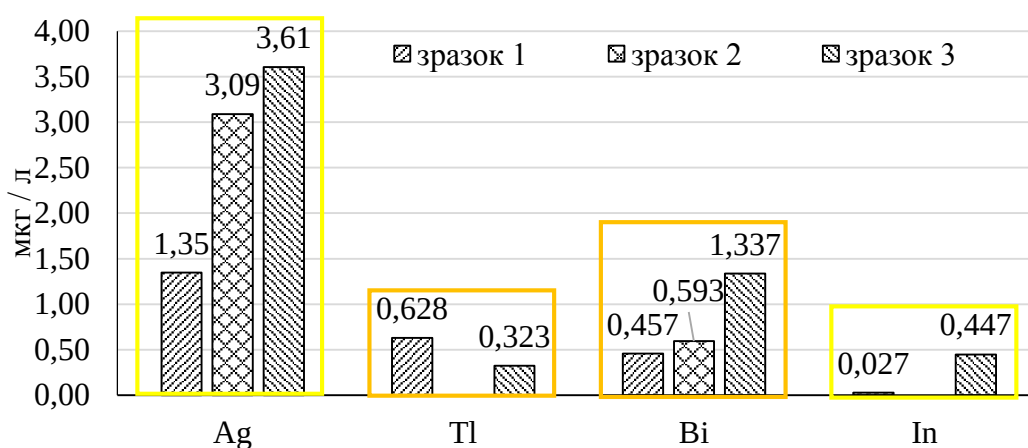


Рис. И.13. Мікроелементний склад екстрактів бурштину за третім способом підготовки зразків

Незмінними за найбільшим вмістом мікроелементами є Цезій та Алюміній в кожному досліді. На відміну від другої методики, аналіз в цьому

досліді виявив Індій в зразках 1 та 2, однак в результаті нагрівання зразків з азотною кислотою, в реакцію вступає Селен, який не вдалося визначити в зразках. В зразках, підготовлених другим способом, що також передбачає додавання азотної кислоти, але без нагрівання, вміст Селену коливався в межах 25 – 50 мкг / л.

Узагальнюючи результати аналізів, отриманих при різних методиках підготовки проб екстрактів за загальною кількістю досліджуваних мікроелементів, можна констатувати ефективність методик у визначенні мікроелементного складу екстрактів бурштину.

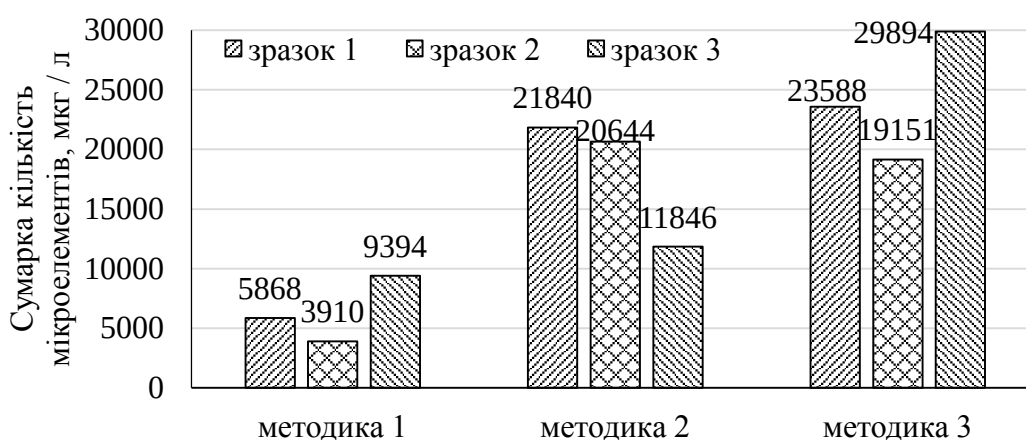


Рис. И.14. Загальна концентрація мікроелементів у екстрактах бурштину, приготовлених для аналізу різними методами

Рис. И.14 вказує на доцільність проведення підготовки проб екстракту бурштину за третьою методикою, що передбачає розкладання органічної складової зразку шляхом додавання 65 % азотної кислоти з подальшим нагріванням до завершення виділення окислів азоту. Отже, за результатами методики 3, нагрівання з азотною кислотою необхідне для аналізу екстрактів бурштину із високим значенням вмісту сухих речовин.

Варто відзначити, що в результаті перерахунку загального вмісту визначених мікроелементів на суху речовину, ми отримаємо значно нижче значення загального вмісту мікроелементів в зразку 3, що мав 4,6 % сухих речовин. Це свідчить про те, що вміст мікроелементів не пропорційний вмісту сухих речовин екстракту.

Беручи до уваги температуру, за якою було отримано екстракти (зразок 1 – 72 °С та зразок 2 – 24 °С) з однаким вмістом сухих речовин, можемо спостерігати більші значення загального вмісту визначених мікроелементів в зразку отриманому з більшою температурою екстрагування при кожному аналізі. Ця різниця складає 33 % за першою методикою визначення, 5,5 % за другою та 19 % за третьою методикою. Це дає змогу зробити висновок, що температура екстрагування бурштину є фактором в отриманні екстрактів із різним значенням загального мікроелементного складу.

Дослідивши різні методики підготовки проб до аналізу екстрактів бурштину, що дозволяють проводити визначення мікроелементного складу методом ICP-MS, розглянемо характеристики цих екстрактів проаналізованих за рекомендованою нами другою методикою.

Екстракти бурштину містять в своєму складі елементи з різною біологічною цінністю, розподіл яких в загальному визначеному вмісті мікроелементів представлений на Рис. И.15.

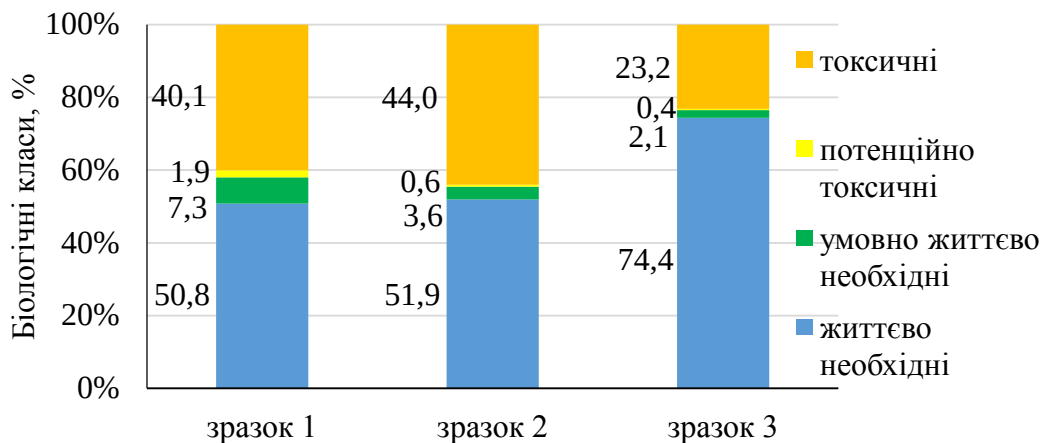


Рис. И.15. Розподіл мікроелементного складу екстрактів бурштину за біологічними класами

Оскільки токсичний Алюміній як другий мікроелемент з найбільшою кількістю в екстракті, саме він завищує свій клас в розподілі елементів за біологічними класами. Частка Алюмінію в класі токсичних мікроелементів складає 90 – 96 %. Як можна бачити, частка елементів токсичного класу в зразку 3 є майже в двічі меншою ніж в інших зразках. Але це лише у відносному порівнянні до загального вмісту елементів, оскільки завдяки

розкладу органічних сполук в розчин вивільнився біологічно цінний Цинк, який відповідно складає 96,7 % класу життєво необхідних мікроелементів зразку 3 та в 2 рази має більшу концентрацію ніж в інших зразках.

Для обговорення функціональної цінності екстрактів бурштину, їхній мікроелементний склад варто представити у вигляді забезпечення добової потреби організму дорослої людини тим чи іншим елементом, значення потреби обрано з посібника [179]. Така забезпеченість добової потреби враженої в 100 % в перерахунку на 1 л екстракту представлена на Рис. И.16 – И.18. Значення добової потреби взято як середнє в разі зазначення діапазону значень такого показника.

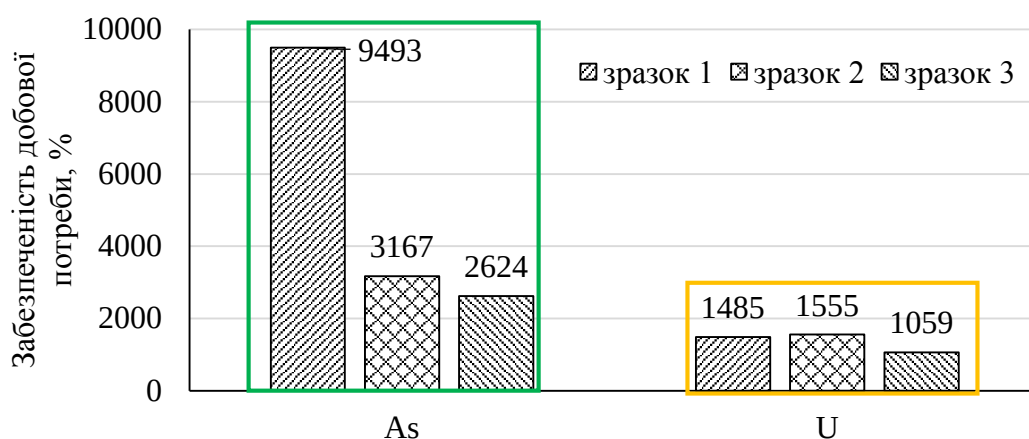


Рис. И.16. Забезпечення добових потреб людини мікроелементами екстракту бурштину

В сотні разів більшу добову потребу перебивають наявні в екстракті бурштину Арсен та Уран. При цьому, оскільки вміст Арсену в зразку 1, екстракту отриманого за температури 72 °C є найбільшим, відповідно його забезпеченість добової потреби в цьому елементі є найвищою і складає концентрацію з 95 добових потреб в 1 літрі екстракті.

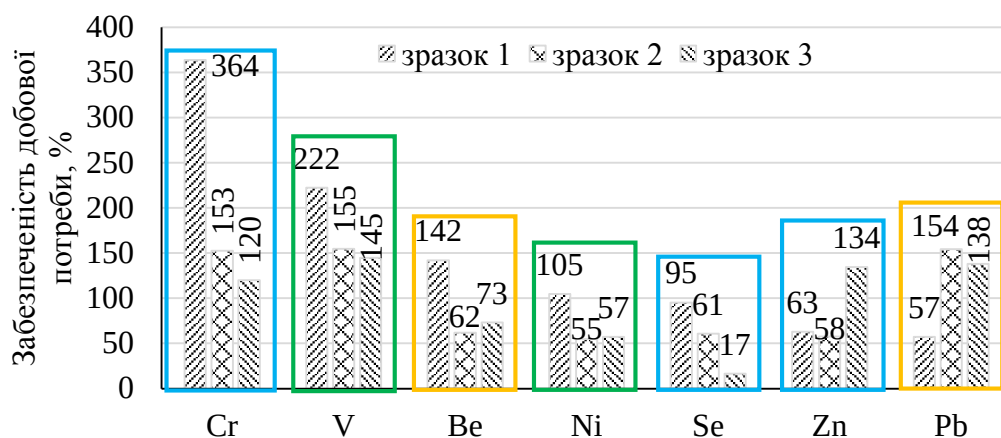


Рис. И.17. Забезпечення добових потреб людини мікроелементами екстракту бурштину

На Рис. И.17 наведений перелік мікроелементів, концентрація яких забезпечує понад одну добову потребу в цих мікроелементах на один літр екстракту. Вміст Цинку, якого спостерігається найбільше у всіх зразках, не має порівняно з іншими елементами надвисоких значень в перерахунку на забезпеченість добової потреби. В цей рисунок додано вміст Селену, який також міститься в екстракті, але оскільки у випадку проведення підготовки проби з додаванням азотної кислоти та подальшим нагріванням, цей елемент не фіксується, значення вмісту взято із відповідних зразків проаналізованих за другою методикою, тобто без нагрівання проби.

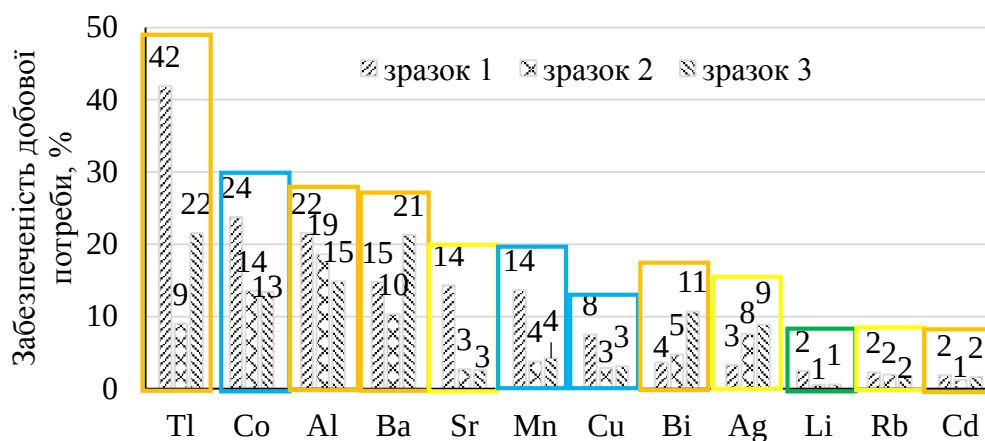


Рис. И.18. Забезпечення добових потреб людини мікроелементами екстракту бурштину

Висновком цих результатів може бути визначення функціональної цінності екстрактів бурштину на основі високого вмісту Арсену та Урану, як

мікроелементів, що в першу чергу здатні забезпечити добову потребу людини в них. Крім того, варто відзначити також високі значення забезпечення добової потреби в Cr, V, Be, Ni, Se, Zn, Pb. Тому, при розробці продукції, яка буде містити в собі екстракти бурштину, можна розраховувати на забезпечення біологічної цінності готового продукту за функціональними мікроелементами цього екстракту.

Разом із рівнем забезпеченості добової потреби мікроелемента, варто вказати на рівень токсичності цих елементів, який виражений в частці токсичної дози. Рівень токсичної дози обирався як середнє в разі вказання діапазону значень цієї дози [147] та представлене на Рис. И.19 – И.22, як частка цієї дози, що забезпечується концентрацією мікроелемента в одному літрі екстракту.

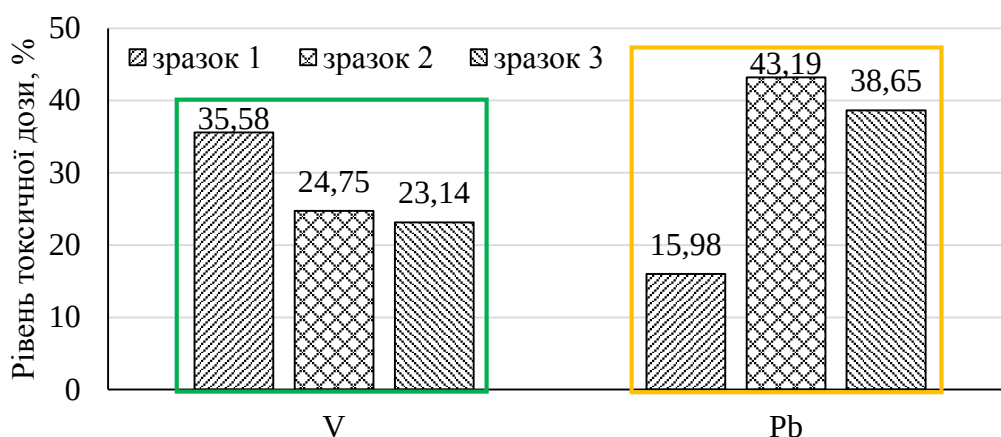


Рис. И.19. Рівень токсичної дози концентрації мікроелементів екстракту бурштину

Лімітуючими мікроелементами токсичної дози є Ванадій та Плюмбум. Тому, при створенні фармацевтичних, косметичних, харчових продуктів із додаванням екстракту бурштину, необхідно враховувати токсичну дію мікроелементів такого екстракту.

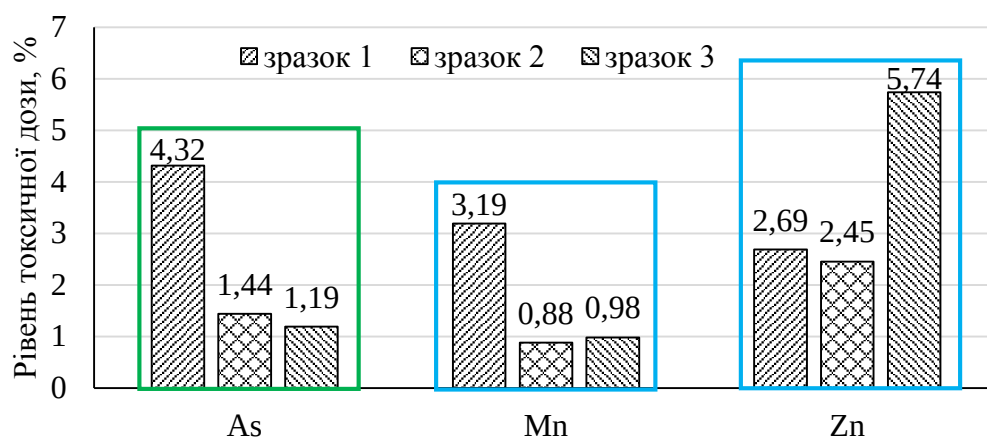


Рис. И.20. Рівень токсичної дози концентрації мікроелементів екстракту бурштину

З результатів Рис. И.20 спостерігаємо, що Арсен, який в сотні разів забезпечував добову потребу в ньому, при своїй концентрації в екстракті має відносно не великий рівень токсичності разом з Цинком, що складає найбільшу частку загального вмісту досліджуваних мікроелементів.

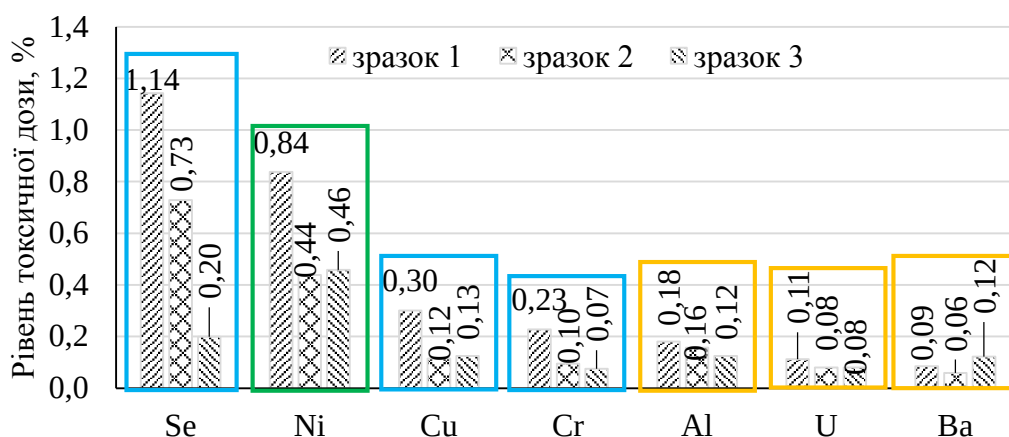


Рис. И.21. Рівень токсичної дози концентрації мікроелементів екстракту бурштину

Як бачимо, найбільша кількість Алюмінію токсичного класу серед загального вмісту досліджуваних мікроелементів, що міститься в екстрактах має лише 0,07 – 0,14 % токсичної дози. А також Уран, що забезпечує 11 – 16 добових потреб і є функціональним елементом екстракту, має досить низький рівень токсичної дози 0,08 – 0,11 %.

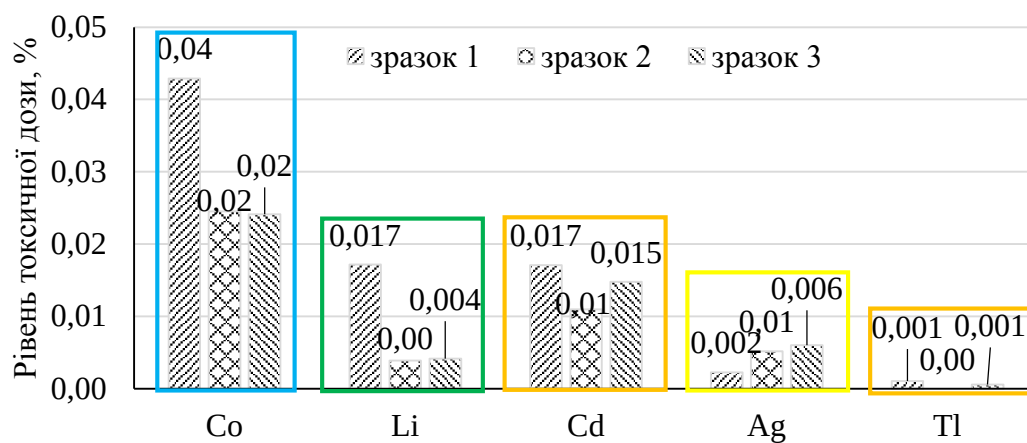


Рис. И.22. Рівень токсичної дози концентрації мікроелементів екстракту бурштину

В перерахунку на рівень токсичної дози мікроелементів екстракту бурштину отримали результати, що відрізняються від добової потреби організму чи їхньої концентрації в екстракті, оскільки токсичні дози елементів є достатньо високі, щоб заподіяти шкоду організму.



## Додаток К

### Результати аналізу антиоксидантної властивості та складу летких компонентів екстрактів бурштину

Отримані екстракти було проаналізовано на антиоксидантну активність за двома методами, що передбачають визначення поглинальної дії антиоксидантних компонентів екстракту бурштину по відношенню до різних радикалів. Тому було визначено таку дію для катіон-радикала методом ABTS<sup>+</sup> та хромоген-радикала методом DPPH.

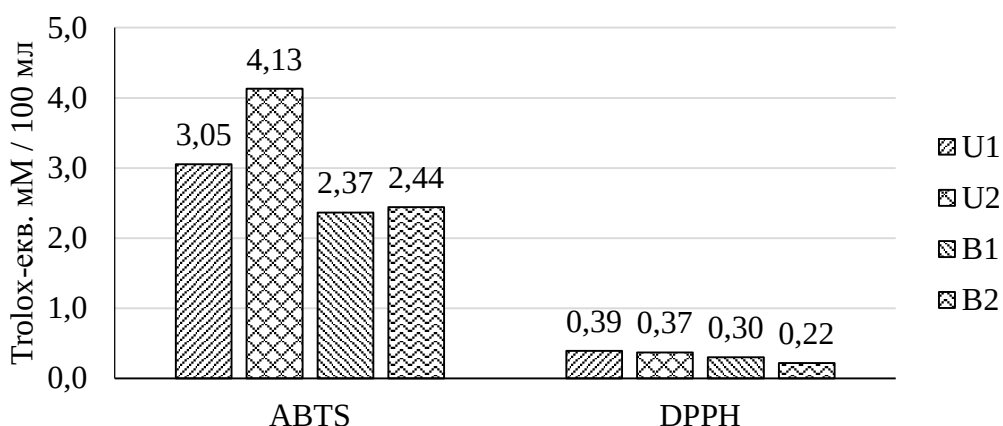


Рис. К.1. Антиоксидантна активність бурштинових екстрактів ( $p < 0,05$ ,  $n = 3$ ): U1 — Український з розміром 1 мм; U2 — Український з розміром 1 мм; B1 — Балтійський з розміром 1 мм; B2 — Балтійський з розміром 1 мм

Аналіз методом ABTS<sup>+</sup> вказав на більші значення антиоксидантної активності саме в крупнішій фракції, що може констатувати про зосередженість антиоксидантних компонентів бурштину, які діють на катіон-радикали, ближче до периферії часток та в окислювальній кірці. При цьому більша відмінність за фракціями спостерігається в українському викопному бурштині 35 %, який інтенсивніше піддається окислюванню поверхні, ніж в балтійському бурштині винесеного морем 3 %, що також підтверджує гіпотезу про розподіл антиоксидантних компонентів в об'ємі частинки бурштину. Було помічено, що рівень рН екстрактів відрізняється як за типом бурштину так і за фракцією, з якої отримали цей екстракт. Екстракти мали такі значення рН: U1 — 2,96; U2 — 2,81; B1 — 5,22; B2 — 5,09. Зниження рівня рН свідчить про

збагачення екстракту кислотними речовинами, які можуть мати антиокислювальні властивості. Тому відповідно до показника рН, який подібно з показником антиоксидантної активності визначеного методом ABTS+, відрізняється залежністю від фракції бурштину, з якої отримують екстракт.

Також спостерігається відносно нижча кількість антиоксидантних компонентів поглинальної дії хромоген-радикалів. Їх вихід в екстракт відповідає виходу сухих речовин за типом бурштину та його крупністю. Тобто, отриманий екстракт українського бурштину має вищу антиоксидантну властивість на відміну від балтійського та відповідно в екстрактах, отриманих з дрібнішої фракції, цей показник вищий за екстракти з крупнішої фракції. Результати антиоксидантної активності екстрактів отримані у відповідності до вмісту сухих речовин цих екстрактів, однак, в перерахунку на суху масу, перевага в цьому показнику зростає для балтійського бурштину.

Раніше ідентифікацією ароматичних сполук у екстрактах балтійського бурштину проводили аналізом синхронної люмінесценції, а також були підтверджені результатами аналізу GC-MS [32]. Було визначено, що отримані екстракти різними методами, зазвичай містять ті ж групи ароматичних речовин: переважно нафталіни, фенантрени та антрацени. Автори стверджують, що прогрес ароматизації є показником природного процесу дозрівання викопної органічної речовини і таким чином залежить від місця видобутку.

Аналіз GC-MS в ще одній роботі виявив загалом 35 сполук у балтійському бурштині [10]. Основні хімічні компоненти, виявлені в помаранчевому та бурому бурштині, включали борнеол (16,80% та 17,60%), метиловий ефір ізопімарової кислоти (17% та 13,65%), камфору (8,15% та 7,04%), 2-фенханол (7,44% та 7,76%) та м-цимен (6,24 % та 5,40 %) відповідно. Помаранчевий бурштин містить сім монотерпенів, шість сесквітерпенів і три дитерпени, тоді як бурий бурштин містить сім монотерпенів, чотири сесквітерпени та один дитерпен.

В роботі [180] достатньо глибоко виконаний хімічний опис летких компонентів в бурштині.

Аналізуючи результати складу летких речовин екстрактів бурштинів можемо спостерігати більше відмінностей не між видами бурштину, а фракціями, з яких отримано екстракти. В більшості випадків вищий вміст леткого компонента спостерігається в екстрактах, отриманих з крупнішої фракції бурштину. Лише Евкаліптол, Фенхон, Камфора, Тетрагідрокарвон, Фенхол, Ізоборнеол та Борнеол мають більший вміст в екстрактах з дрібнішої фракції. Зважаючи на загальну площу піків відзначається більша концентрація летких компонентів в екстрактах отриманих з крупнішої фракції бурштину. При чому, за незначної відмінності в загальній площі піків  $< 7 \%$  між екстрактами різних видів бурштину, концентрація летких речовин в зразках є подібною. Це приводить до думки, що вміст летких речовин не пропорційний вмісту сухих речовин, який визначався в процесі екстрагування.

Виявлені леткі компоненти можна розподілити за хімічними класами, які формують аромат екстракту бурштину (Рис. К.2).

Табл. К.1 — Розподіл летких речовин екстрактів бурштину та їхня органолептична характеристика

| Леткий компонент | Зразок                    |           |                           |           |                           |           |                           |           | Органолептична характеристика                          |
|------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|--------------------------------------------------------|
|                  | У1                        |           | У2                        |           | Б1                        |           | Б2                        |           |                                                        |
|                  | площа піку, $\times 10^5$ | частка, % | площа піку, $\times 10^5$ | частка, % | площа піку, $\times 10^5$ | частка, % | площа піку, $\times 10^5$ | частка, % |                                                        |
| o-Цимол          | 1769                      | 67,8      | 1352                      | 67,1      | 1846                      | 67,1      | 1206                      | 61,5      | камфорний                                              |
| Толуен           | 162                       | 6,2       | 60                        | 2,99      | 80                        | 2,9       | 13                        | 0,68      | фарбовий                                               |
| Камфен           | 104                       | 3,98      | 32                        | 1,6       | 215                       | 7,81      | 29                        | 1,49      | камфорний                                              |
| Псевдокумен      | 88                        | 3,38      | 82                        | 4,05      | 82                        | 2,97      | 86                        | 4,4       | пластиковий                                            |
| Ледол            | 71                        | 2,71      | 2                         | 0,08      | 4                         | 0,13      | 4                         | 0,22      |                                                        |
| Камфора          | 51                        | 1,96      | 84                        | 4,18      | 55                        | 2,97      | 79                        | 4,04      | камфорний, м'ятний, трав'яний, деревний                |
| Ізокамфен        | 40                        | 1,52      | 15                        | 0,73      | 58                        | 2,11      | 6                         | 0,31      | камфорний                                              |
| Борнеол          | 41                        | 1,57      | 71                        | 3,55      | 84                        | 3,06      | 141                       | 7,21      | камфорний                                              |
| Фенхол           | 39                        | 1,49      | 133                       | 6,62      | 118                       | 4,29      | 179                       | 9,16      | камфорний, деревна сосна                               |
| Ізокаріофілен    | 38                        | 1,45      | 23                        | 1,13      | 11                        | 0,42      | 14                        | 0,69      | деревний, пряний                                       |
| Романал          | 34                        | 1,3       | 22                        | 1,12      | 13                        | 0,47      | 12                        | 0,63      | солодкий, лавандовий, деревний, бурштиновий, трав'яний |

|                  |      |      |      |      |      |      |      |      |                                                    |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------------------------|
| Трициклен        | 21   | 0,82 | 8    | 0,38 | 18   | 0,66 | 1    | 0,06 | трав'яний, деревний,<br>злегка солодкий            |
| Ацеталі          | 19   | 0,75 | 10   | 0,47 | н.в. | н.в. | н.в. | н.в. | трав'яний, горіховий,<br>солодкий                  |
| Фенхон           | 18   | 0,7  | 29   | 1,46 | 10   | 0,37 | 14   | 0,72 | камфорний                                          |
| Гумулен          | 13   | 0,49 | 9    | 0,45 | 5    | 0,18 | 6    | 0,3  | деревний                                           |
| Нафтален         | 5    | 0,21 | 4    | 0,19 | 13   | 0,48 | 19   | 0,99 | дбогтевий                                          |
| Епі-глобулол     | 16   | 0,62 | 12   | 0,6  | 12   | 0,43 | 18   | 0,91 |                                                    |
| Декан            | 15   | 0,56 | 4    | 0,22 | 13   | 0,48 | 1    | 0,06 | алкановий                                          |
| Кумол            | 14   | 0,53 | 9    | 0,47 | 13   | 0,49 | 10   | 0,53 | різкий, проникливий,<br>схожий на бензин<br>запах  |
| Ізоборнеол       | 12   | 0,44 | 15   | 0,76 | 22   | 0,8  | 33   | 1,7  | бальзамічний,<br>камфорний, трав'яний,<br>деревний |
| Мезитилен        | 10   | 0,39 | 8    | 0,4  | 14   | 0,51 | 11   | 0,56 | солодкий                                           |
| Тетрагідрокарвон | 10   | 0,38 | 15   | 0,75 | 7    | 0,25 | 12   | 0,59 | м'ятний, трав'яний                                 |
| Евкаліптол       | 16   | 0,26 | 12   | 0,53 | 12   | 2,05 | 18   | 3,13 | свіжий м'ятний,<br>пряний                          |
| Неоклевен        | 12   | 0,45 | 4    | 0,21 | 2    | 0,08 | 1    | 0,07 |                                                    |
| Сума             | 3246 | 100  | 2775 | 100  | 3470 | 100  | 2661 | 100  |                                                    |

Примітка: н.в. — не виявлено.

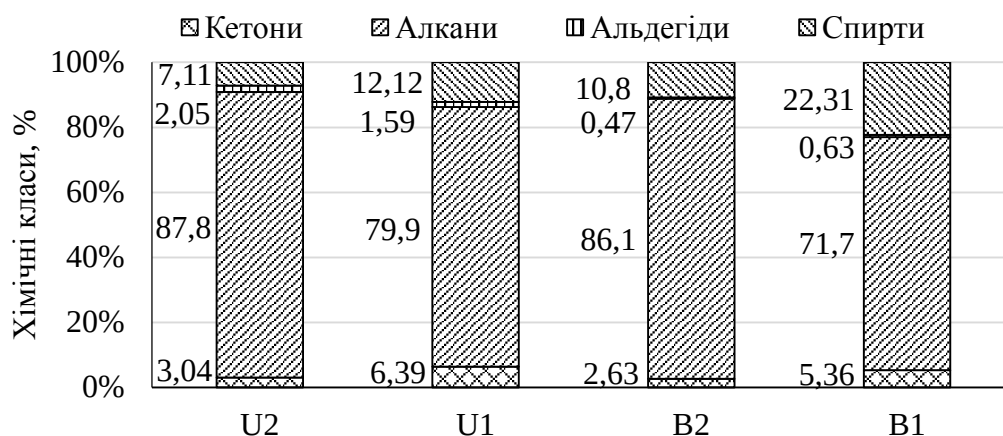


Рис. К.2. Розподіл летких компонентів екстрактів бурштину за хімічними класами

Серед всіх ідентифікованих компонентів, основними хімічними класами є: алкани, спирти, кетони та альдегіди. Як бачимо з Рис. К.2, в екстрактах домінують алкани, що складають 71,7 – 87,8 % всього складу летких компонентів зразків, з яких  $77,5 \pm 0,3$  % серед екстрактів з крупної фракції та  $85 \pm 1$  % серед екстрактів з дрібної фракції представлені *o*-Цимолом, після чого слідують Камфен, Псевдокумен, Толуен та інші. Основу класу спиртів представляють Фенхол і Борнеол. Кетони в екстрактах представлені лише, по мірі спадання, Камфорою, Фенхоном та Тетрагідрокарвоном, останнього з яких знаходиться в кількості  $11 \pm 1,5$  %. При цьому, вміст Камфори і Фенхону в частці кетонів є близьким між фракціями, з яких отримали екстракти, та відрізняється на перевагу українському, тоді як Фенхон, частка якого серед класу кетонів також близька між зразками екстракту з різними фракціями, більше зосереджений в балтійському бурштиновому екстракті. Найменшим за часткою розподілу є клас альдегідів, який представлений лише Романалом та ще Ацелатем в екстрактах з українського бурштину.

## **Додаток Л**

### **Експериментальні дані зміни питомої продуктивності баромембранного розділення, аналізу мікроелементного складу очищеного екстракту та концентрату, аналізу складу летких компонентів та антиоксидантна активність очищеного екстракту та солюбілізованого екстракту**

Літературний огляд показав відсутність до цього часу досліджень щодо солюбілізації екстракту бурштину та його фільтрування. Відомо лише, що в технології фільтрування проводять процес солюбілізації шляхом додавання ПАР для утворення міцел більших за розміри пор мембран з метою очищення розчинів [181 – 183].

Разом з тим питаннями освітлення розчинів харчового призначення за допомогою мембранних технологій займалися автори роботи [184]. Так було досліджено продуктивність фільтрування депектинізованого соку ківі, зміну складу його біоактивних сполук, антиоксидантної активності та підтверджено потенційну придатність використання мембранних технологій для освітлення розчину.

Під час досліджень баромембранного розділення з використанням мембран з різними розмірами пор встановлювалася залежність зміни питомої продуктивності процесу в часі (Рис. Л.1).

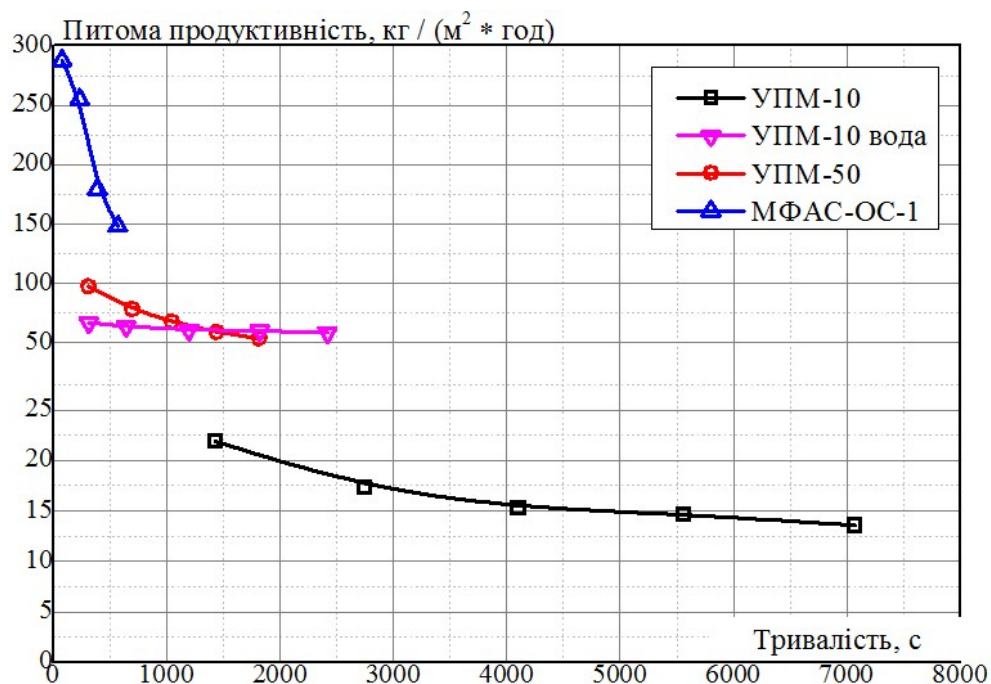


Рис. Л.1. Зміна питомої продуктивності фільтрування солюбілізованого екстракту бурштину крізь мембрани з різними розмірами пор.

З отриманих залежностей видно, що продуктивність мембран при фільтруванні солюбілізованого екстракту знижується з 21,9 кг / (м² · год) до 13,6 кг / (м² · год) за 139 хв роботи при використанні ультрафільтраційної мембрани УПМ–10, з 97,4 кг / (м² · год) до 53,7 кг / (м² · год) за 39 хв роботи при використанні ультрафільтраційної мембрани УПМ–50 та з 287,5 кг / (м² · год) до 148 кг / (м² · год) за 3 хв роботи при використанні мікрофільтраційної мембрани МФАС–ОС–1. Порівнявши ці показники у відсотковому еквіваленті, отримали наступні значення зниження продуктивності: 37,9 % на мембрані УПМ–50; 44,9 % на мембрані УПМ–50; 48,5 % з мембраною МФАС–ОС–1. Як можемо спостерігати, що за однаковий пропущений об'єм розчину, мембрани знижують свою продуктивність по різному, однак в діапазоні 38 – 48 %. При цьому менше зниження продуктивності спостерігається за використанням ультрафільтраційної мембрани УПМ–10, що має найменші розміри пор серед обраних мембран, та поступово це зниження зростає із збільшенням розмірів пор.

Також на Рис. Л.1 зображена крива зміни питомої продуктивності фільтрування мембрани УПМ–10 при фільтруванні дистильованої води. Це



дає нам змогу зорієнтуватися наскільки знижується продуктивність мембрани у випадку фільтрування солюбілізованого екстракту бурштину. У випадку розділення досліджуваного розчину на мембрані УПМ–10, питома продуктивність знижується в порівнянні з фільтруванням дистильованої води на 63,6 % при спільному часі процесу 25 хв та на 70,4 % через 43 хв від початку фільтрування. Ця різниця продовжує зростати, оскільки зниження питомої продуктивності фільтрування дистильованої води через мембрану УПМ –10 відбувається не значне, лише на 12,4% на момент отримання 100 г очищеного екстракту.

Отримані очищений екстракт та концентрат в ході фільтрування солюбілізованого екстракту через мембрану УПМ–50 вдалося дослідити на мікроелементний склад методом ICP-MS.

Таблиця Л.1 — Мікроелементний склад очищеного екстракту та концентрату солюбілізованого екстракту бурштину ( $p < 0.05$ ,  $n = 3$ )

| Мікроелемент | солюбілізований екстракт | очищений екстракт |              | Мікроелемент | солюбілізований екстракт | очищений екстракт |              |
|--------------|--------------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------------------|-------------------|--------------|
|              |                          | $C^*$ , мкг / л   | $P^{**}$ , % |              |                          | $C^*$ , мкг / л   | $P^{**}$ , % |
| <b>Cu</b>    | 8413                     | $8227 \pm 220$    | 97,8         | <b>Cd</b>    | 20,1                     | $5,25 \pm 0,15$   | 26           |
| <b>Zn</b>    | 6994                     | $4268 \pm 125$    | 61           | <b>Rb</b>    | 10,9                     | $3,78 \pm 0,07$   | 35           |
| <b>Ba</b>    | 313                      | $248 \pm 24,2$    | 79           | <b>Se</b>    | 35,0                     | $1,87 \pm 0,19$   | 5,3          |
| <b>Mn</b>    | 220                      | $155 \pm 3,92$    | 71           | <b>Li</b>    | 9,8                      | $1,80 \pm 0,06$   | 18           |
| <b>As</b>    | 205                      | $101 \pm 2,29$    | 49           | <b>V</b>     | 16,6                     | $0,497 \pm 0,02$  | 3,0          |
| <b>Ni</b>    | 135                      | $76,2 \pm 1,18$   | 56           | <b>Be</b>    | 4,72                     | $0,179 \pm 0,02$  | 3,8          |
| <b>Al</b>    | 672                      | $37,0 \pm 1,47$   | 5,5          | <b>U</b>     | 9,9                      | $0,140 \pm 0,015$ | 1,4          |
| <b>Sr</b>    | 99,0                     | $35,0 \pm 1,34$   | 35           | <b>Ag</b>    | 5,07                     | $0,106 \pm 0,02$  | 2,1          |
| <b>Cr</b>    | 76,1                     | $32,9 \pm 2,39$   | 43           | <b>Tl</b>    | 0,93                     | $0,032 \pm 0,007$ | 3,4          |
| <b>Ga</b>    | 20,4                     | $14,0 \pm 1$      | 68           | <b>In</b>    | 3,74                     | $0,026 \pm 0,004$ | 0,7          |

|           |      |             |    |           |       |               |      |
|-----------|------|-------------|----|-----------|-------|---------------|------|
| <b>Pb</b> | 13,5 | 8,48 ± 0,96 | 63 | <b>Cs</b> | 3,20  | 0,007 ± 0,003 | 0,2  |
| <b>Co</b> | 25,1 | 8,12 ± 0,16 | 32 | <b>Bi</b> | 0,86  | 0,003 ± 0,001 | 0,3  |
|           |      |             |    | Сума      | 17307 | 13225         | 76.4 |

Примітка:  $\pm$  — середньоквадратична похибка; \* концентрація компонента, мкг / л; \*\* частка концентрації компонента вихідного розчину, %.

Основну відмінність в кількісному мікроелементному складі двох продуктів фільтрування розчину складає вміст Купруму в очищеному екстракті (8,2 мкг / л), на противагу вмісту цього компонента в концентраті (0,19 мкг / л). Це свідчить про те, що Курпрум не є компонентом для солюбілізованих міцел екстракту та вільно проходить крізь пори фільтрувальної мембрани. Вміст Цинку є найбільшим в концентраті і складає 2,7 мкг / л, але це на 36 % менше його вмісту в очищеному екстракті. Ці два компонента, з найбільшим вмістом в екстракті, відносяться до життєво необхідних мікроелементів, що й надає цьому екстракту біологічної цінності.

Чітко видно високий вміст Алюмінію в концентраті, що є другим за кількістю компонентом в цьому продукті та в 17 разів перевищує його вміст в очищеному екстракті. Така відмінність може свідчити про те, що Алюміній є компонентом для сполук, які затримуються фільтрувальною мембраною, що добре для обмеження його вмісту як токсичного компонента в кінцевому продукті. Вміст такого біоцінного елементу як Мангану в очищеному екстракті також вищий в два рази ніж в концентраті, що також поліпшує цінність кінцевого продукту. Однак вміст токсичного Барію в очищеному екстракті більший ніж в концентраті, але його концентрація в екстракті достатньо низька, щоб спровокувати токсичну дію на організм.

Починаючи з компонентів, що містяться в очищеному екстракті в кількості менше 10 мкг / л, спостерігається більший їхній вміст саме в концентраті. При цьому більшість таких мікроелементів входять до групи токсичних. Вміст переважно токсичних елементів є значно вищим в концентраті, аніж в отриманому очищеному екстракті. Тому, оскільки кінцевим продуктом для споживання людьми є саме очищений екстракт

бурштинового екстракту, ми можемо стверджувати, що процес мембранного освітлення солюбілізованого розчину дозволяє знизити вміст шкідливих компонентів вихідного екстракту.

Вищий сумарний вміст визначених мікроелементів відзначається в очищеному екстракті – 13,23 мг / л, тоді як в концентраті він складає – 4,05 мг / л. Такий результат може свідчити про те, що утворені міцели солюбілізованого розчину складаються в основному з органічних компонентів, які затримуються фільтрувальною мембраною, а розчинені мікроелементи бурштину мають достатньо малий розмір, щоб пройти крізь пори фільтрувальної мембрани.

Інтерпретувавши результати мікроелементного складу за розподілом біологічних класів цих компонентів, що поділяються на життєво необхідні, умовно життєво необхідні, потенційно токсичні та токсичні, отримали наступний результат (Рис. Л.2).

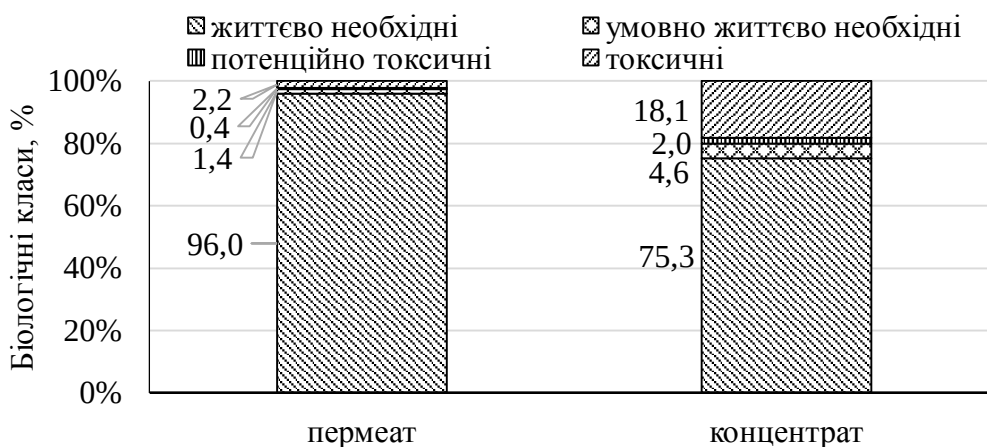


Рис. Л.2. Розподіл мікроелементного складу очищеного екстракту та концентрату за біологічними класами

Токсичний Алюміній як другий мікроелемент з найбільшою кількістю в концентраті, саме він завищує свій клас в розподілі елементів за біологічними класами. Частка Алюмінію в класі токсичних мікроелементів концентрату складає 86 %, тоді як в очищеному екстракті лише 12 %, однак в той час частка Барію в очищеному екстракті має 83 % серед класу токсичних елементів. Як можна бачити, частка елементів токсичного класу в очищеному екстракті є в 8 разів менша ніж в концентраті. Це дає підстави стверджувати, що мембранне

розділення солюбілізованого екстракту бурштину додатково підвищує цінність очищеного екстракта за рахунок усування значної частки токсичних компонентів.

Оскільки найкрупнішим розміром пор мембрани, який затримує міцели солюбілізованого екстракту є 0,22 мкм, варто віддавати перевагу використанню фільтрувальних матеріалів з таким розміром пор, оскільки це дозволяє проводити освітлення екстракту бурштину при відносно високій питомій продуктивності фільтрування із можливістю збереження більшої частини комплексу розчинних цільових компонентів бурштину, що не входять в склад міцели та здатні пройти крізь мембрану. Також мембрана з більшим розміром пор матиме довший робочий цикл, що також позитивно впливає на економічно-технічні показники проведення фільтрування.

Для визначення впливу фільтрування солюбілізованого екстракту на зміну складу летких, ароматичних компонентів було проведено хроматографічний аналіз.

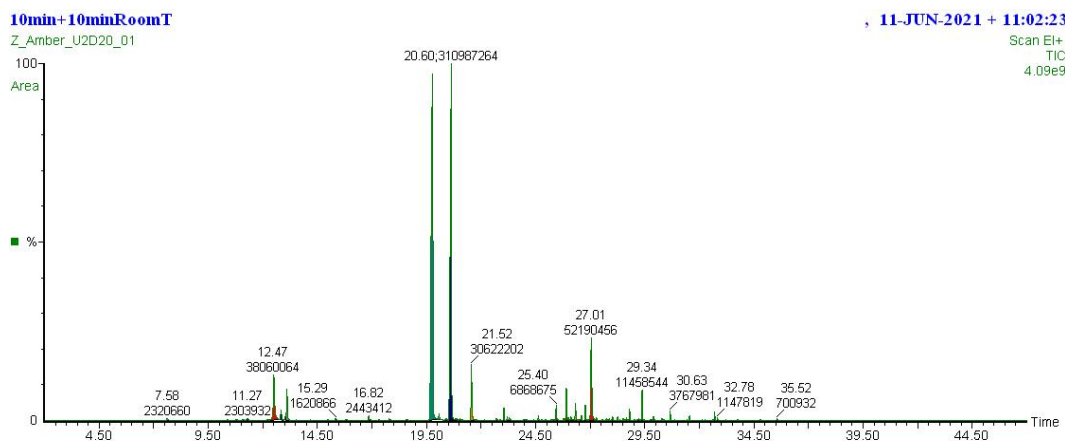


Рис. Л.3. Хроматограма аналізу досліджуваного солюбілізованого екстракту

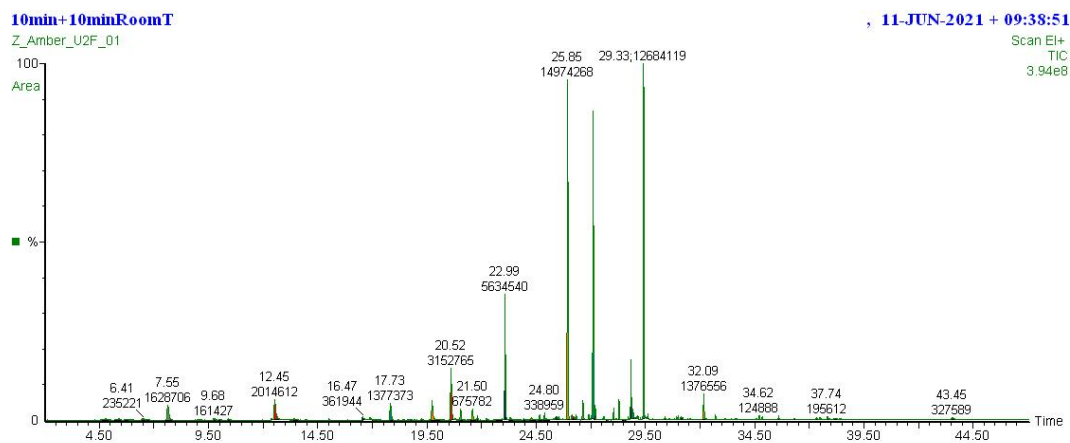


Рис. Л.4. Хроматограма аналізу очищеного екстракту

Розшифровуючи отримані хроматограми аналізу досліджуваних розчинів можемо визначити склад летких компонентів, який наводиться в Додаток Табл. Л.1.

Таблиця Л.1 – Склад летких компонентів солюбілізованого екстракту бурштину та очищеного екстракту

| Час,<br>хв | Леткі компоненти | Очищений екстракт                |               | Солюбілізований екстракт         |               |
|------------|------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|
|            |                  | площа піку,<br>( $\times 10^5$ ) | частка<br>, % | площа піку,<br>( $\times 10^5$ ) | частка<br>, % |
| 7,6        | Ацеталь          | 16,29                            | 2,6           | 23,21                            | 0,3           |
| 12,5       | Толуен           | 20,15                            | 3,2           | 380,6                            | 4,3           |
| 12,8       | Ізокамфен        | n.d.                             | 0,0           | 59,77                            | 0,7           |
| 13,1       | Камфен           | n.d.                             | 0,0           | 171,54                           | 1,9           |
| 16,8       | Кумен            | n.d.                             | 0,0           | 24,43                            | 0,3           |
| 17,7       | Евкаліптол       | 13,77                            | 2,2           | n.d.                             | 0,0           |
| 19,7       | o-Цимол          | 47,07                            | 7,6           | 6666                             | 75,5          |
| 20,0       | Мезитилен        | n.d.                             | 0,0           | 30,04                            | 0,3           |
| 21,0       | Цеклогексанон    | 6,51                             | 1,0           | n.d.                             | 0,0           |
| 21,5       | Псевдокумен      | 6,76                             | 1,1           | 306,22                           | 3,5           |
| 23,0       | Фенхон           | 56,35                            | 9,0           | 53,04                            | 0,6           |
| 25,4       | Романал          | n.d.                             | 0,0           | 68,69                            | 0,8           |
| 25,9       | Камфора          | 149,74                           | 24,0          | 137,35                           | 1,6           |
| 26,3       | Гумулен          | n.d.                             | 0,0           | 78,81                            | 0,9           |
| 26,6       | Карвоментон      | 11,45                            | 1,8           | n.d.                             | 0,0           |

|      |                                                |        |      |        |     |
|------|------------------------------------------------|--------|------|--------|-----|
| 26,7 | Ледол                                          | n.d.   | 0,0  | 69,97  | 0,8 |
| 27,0 | Фенхол                                         | 131,19 | 21,1 | 521,9  | 5,9 |
| 28,8 | Ізоборнеол                                     | 22,78  | 3,7  | 48,82  | 0,6 |
| 29,3 | Борнеол                                        | 126,84 | 20,4 | 114,59 | 1,3 |
| 30,6 | 1,2,3,4-тетрагідро-3-ізопропіл-5-метилнафтален | n.d.   | 0,0  | 37,68  | 0,4 |
| 32,1 | Бензиловий спирт                               | 13,77  | 2,2  | n.d.   | 0,0 |
| 32,7 | Лонан                                          | n.d.   | 0,0  | 32,28  | 0,4 |
|      | Сума                                           | 622,65 | 100  | 8825   | 100 |

Примітка: н.в. — не виявлено.

В проаналізованих зразках було виявлено 13 летких компонентів в очищеному екстракті та 18 у солюбілізованому розчині. Найвищим піковим значенням визначено *o*-Цимол, який надає екстракту бурштину запаху смоли, проте в результаті фільтрування кількість цього компоненту значно знизилась в 14 разів судячи з пікової площі, та в загальному складі летких компонентів очищеного екстракту частка *o*-Цимолу стала всього 7,6 %, тоді як в солюбілізованому екстракті була 75,5 %. Можна стверджувати, що значна частина *o*-Цимолу є складовою міцелярних комплексів солюбілізованого екстракту, який в процесі фільтрування не переходить в очищений екстракт. Також це стосується тих компонентів, що були зафіксовані в малих кількостях  $\leq 1,9$  % в солюбілізованому екстракті (Ізокамфен, Камфен, Кумен, Мезитилен, Романал, Гумулен, Ледол, 1,2,3,4-тетрагідро-3-ізопропіл-5-метилнафтален, Лонен), однак не перейшли в очищений екстракт. Проте компоненти, які не були розпізнані в солюбілізованому екстракті через свою відносну малу кількість (Евкалиптол, Цеклогексанон, Карвоментон, Бензиловий спирт), виявлені в очищеному екстракті, але в малій кількості  $\leq 2,2$  %. Варто відзначити компоненти, які в результаті фільтрування не змінили своєї кількості — Ацеталь, Фенхон, Камфора, Борнеол. До летких компонентів, які зменшили свою кількість в очищеному екстракті в порівнянні з вихідним розчином варто віднести Толуен (в 19 разів), Псевдокумен (в 45 разів), Фенхол (в 4 рази), Ізоборнеол (в 2 рази). Це означає, що компоненти в більшій чи меншій мірі

причетні до утворення міцел екстракту, в складі яких вони затримуються мембраною.

Виявлені леткі компоненти можна розподілити за хімічними класами, які формують аромат солюбілізованого екстракту бурштину та його прозорого очищеного екстракту.

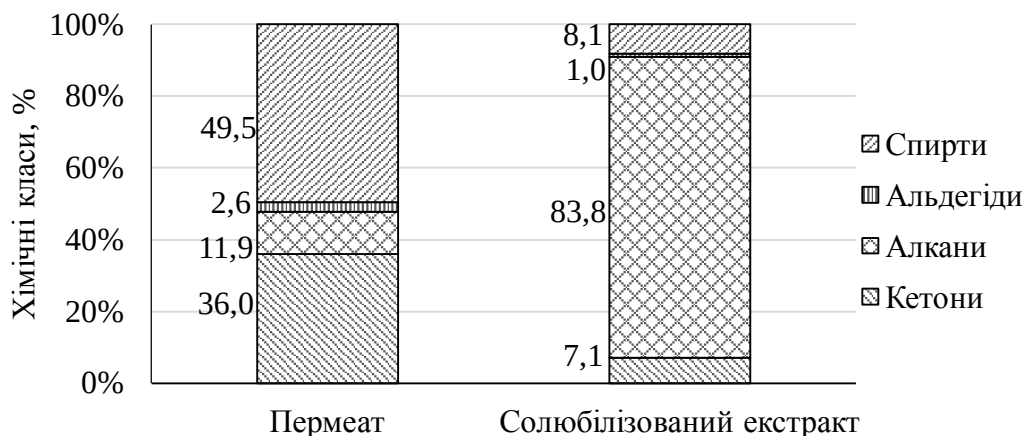


Рис. Л.5. Склад класів летких компонентів солюбілізованого екстракту бурштину та очищеного екстракту.

Серед всіх ідентифікованих компонентів, основними хімічними класами є: спирти, альдегіди, алкани та кетони. Як бачимо з Рис. Л.5, в солюбілізованому екстракті домінують алкани, що складають 88,2 % всього складу летких компонентів зразку, з яких 85,6 % представлені *o*-Цимолом, після чого слідують Толуен — 4,9 %, Псевдокумен — 3,9 % та інші. Тоді як в очищеному екстракті в зв'язку із зменшенням кількості *o*-Цимолу, клас алканів має лише 11,9 %, з них 63,6 % це *o*-Цимол, 27,2 % — Толуен та залишок 9,2 % — Псевдокумен. Основу класу спиртів представляють Фенхол і Борнеол, що в своїй сумі як в солюбілізованому екстракті так і в його очищеному екстракті складають  $84 \pm 0,3$  % всього класу. Однак розподіл їх відрізняється: 42,5 % Фенхолу та 41,1 % Борнеолу в очищеному екстракті; 69,1 % Фенхолу та 15,2 % Борнеолу в солюбілізованому екстракті. Кетони в солюбілізованому екстракті представлені лише Фенхоном та Камфорою та розподілені між собою в пропорціях 79 та 21 % відповідно. Очищений екстракт складається з 48 % кетонів, з яких Фенхон займає 44 %, а Камфора 50 % цього класу.

Оскільки більшість летких компонентів, як в солюбілізованому екстракті так і його очищеному екстракту характеризується камфорним ароматом, відповідно досліджені розчини володіють властивими компонентам запахами. Посилаючись на загальну площу пікових значень ідентифікованих компонентів можна зазначити, що концентрація ароматичних речовин в результаті фільтрування солюбілізованого екстракту через мембрану з порами 0,22 мкм знижується в 14 разів, що відповідно впливає на органолептичні показники очищеного екстракту як кінцевого продукту.

Зразки солюбілізованого екстракту та його очищеного екстракту також проаналізовано на антиоксидантну активність методами DPPH та ABTS<sup>+</sup>.

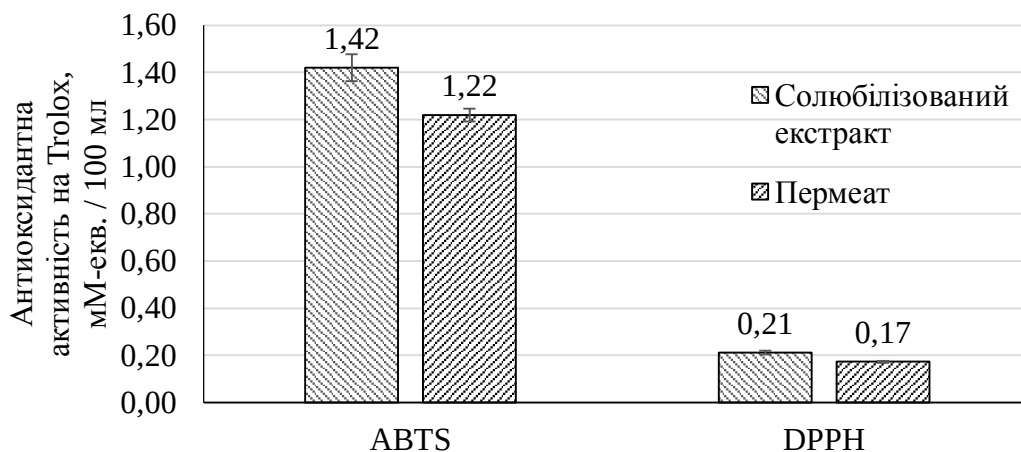


Рис. Л.6. Антиоксидантна властивість солюбілізованого екстракту бурштину та очищеного екстракту в перерахунку на Тролокс ( $p < 0.05$ ,  $n = 3$ ).

Як бачимо, антиоксидантна властивість екстракту бурштину знижується в результаті фільтрування. За результатами отриманими методом DPPH очищений екстракт має 11,7 % інгібування, що на 39 % менше значення антиоксидантної властивості вихідного солюбілізованого розчину 19,1 %. Також нижче інгібування фіксується в результатах отриманих за методом ABTS, де очищений екстракт має 44,8 %, що на 8,9 % менше від значення в солюбілізованому розчині 49,1 %. В перерахунку на Тролокс ці показники будуть мати наступний результат: за методом ABTS<sup>+</sup> –  $30,1 \pm 0,4$  мг-екв. / 100 мл ( $1,22 \pm 0,01$  мМ-екв. / 100 мл) для очищеного екстракту та  $35,5 \pm 1,5$  мг-екв. / 100 мл ( $1,42 \pm 0,05$  мМ-екв. / 100 мл) для досліджуваного розчину; за методом



DPPH –  $0,17 \pm 0,006$  мМ-екв. / 100 мл для очищеного екстракту та  $0,21 \pm 0,01$  мМ-екв. / 100 мл для досліджуваного солюбілізованого екстракту.

Отримані різні значення антиоксидантної активності досліджуваних розчинів за різних методів свідчать про поглинальну здатність природних антиоксидантів різних типів радикалів: хромоген-радикали за методом DPPH та катіон-радикали за методом ABTS<sup>+</sup>.

## Додаток М

### Експериментальні дані визначення оптимальних режимів екстрагування

Експериментальні установки були обладнані електродом-вістря. Електрод — це звичайна сталевая арматура діаметром 12 мм, що поміщена в трубку з вакуумної гуми з зовнішнім діаметром 34 мм. Один кінець арматури, що виступав на 10 см, було загострено на конус, інший виступаючий кінець мав приварену металеву гарду і клемну планку для підключення наконечника кабелю від розрядного комутатора. Радіус вістря ( $r_0$ ) можна враховувати як половину діаметра арматури — 6 мм.

Циліндрична камера з вкладкою мала внутрішній діаметр 250 мм, що дозволяв отримати значення радіуса серединного кільцевого перерізу ( $r$ ), що дорівнює 62,5 мм. Напівциліндрична горизонтальна камера мала радіус 80 мм, а радіус серединного перерізу варто брати такий, що дорівнює 40 мм. Окрім значення  $W_0$  до характеру (режиму) розряду варто розглянути й інші вимоги [185] — забезпечення максимальної амплітуди першого імпульсу потужності, що досягається для короткочасних розрядів (тривалість півхвилі розрядного струму для КЗ на даному контурі  $\tau^*$ ) при значенні критерію  $\eta \approx 0,8$  (М.1).

$$\eta = \frac{\int_0^{\tau^*} i(t)u(t)dt}{W_0};$$
$$\tau^* = \pi\sqrt{LC};$$
$$W_0 = \frac{CU_0^2}{2},$$
(М.1)

де  $C$ ,  $U_0$ ,  $L$  — ємність накопичувача (конденсатора), його зарядна напруга і індуктивність розрядного контуру, відповідно;

$i(t)$ ,  $u(t)$  — розрядний струм і напруга на міжелектродному проміжку, відповідно.

Оскільки, хоч зарядна напруга  $U_0$  була в усіх випадках однакова 50 кВ, але до різних камер було приєднано різні конденсатори з ємністю 1,0 мкФ до

циліндричної та 0,25 мкФ до напівциліндричної, тому потужність розряду в кожній камері відрізнялася. Отже перший набір вихідних даних для розрахунку гідродинамічних параметрів розряду становить:

- $W_0 = 312,5$  для напівциліндричної та 1250 Дж для циліндричної камер;
- $r_0 = 6$  мм;
- $r = 40$  мм для напівциліндричної та 62,5 мм для циліндричної камер;
- $\tau^* < 40$  мкс;
- $\eta = 0,8$ .

Також існує значення оптимальної довжини міжелектродної відстані ( $l_0$ ), яке може бути розраховане кількома методами, але з огляду на математичну модель, яку вибрано для реалізації [185, 186], скористаємося запропонованим із згаданих посилань. Довжину можна знайти за рівнянням (М.2).

$$l_0 \approx 0,36 \cdot (r^2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot W_0 / A)^{0,25}, \quad (\text{М.2})$$

де  $A = 0,25 \cdot 10^5$  – іскрова стала,  $\text{В}^2 \cdot \text{с} / \text{м}^2$ .

Вираз (М.1) є емпіричним і справедливий лише за дотримання умови (М.3).

$$r \leq 2l_0, \quad (\text{М.3})$$

Для формування розряду початкова максимальна напруженість (біля вістря) електричного поля ( $E_0$ ) повинна перевищувати певне критичне значення ( $E_{\text{кр}}$ ), яке залежить від електропровідності рідкого робочого середовища ( $\sigma_0 = 1 / \rho_0$ ). В нашому випадку використовувалась для досліджень вода та етанол. Оскільки сам технологічний процес екстрагування передбачає наявність в рідині сировини, про низьку електропровідність надочищеної води чи етанолу йтися не може. Приймалась електропровідність водопровідної води, що становить від 0,02 до 0,04 См/м та етанолу –  $1,5 \cdot 10^{-5}$  См/м. В результаті відсутності змін у вмісті сухих речовин води в результаті обробки,

що не змінює суттєво це значення, тому для подальших розрахунків обираємо  $\sigma_0 = 0,02$  См/м. Однак при виконанні розрядів в етанолі, в нього переходять компоненти з сировини, що поступово збільшує електропровідність середовища до  $0,05$  См/м. Тому варто визначити гідродинамічні показники розрядів в етанолі на початковий момент часу з електропровідністю  $\sigma_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$  См/м, з кінцевим показником  $\sigma_2 = 0,05$  См/м, та усередненим  $\sigma_1 = 0,025$  См/м. При цьому відповідне значення критичної напруженості електричного поля становить  $E_{кр} > 36 \cdot 10^5$  В/м.

Максимальна напруженість електричного поля для системи вістря-площина визначається за відомою формулою, яка із зазначеною умовою також становлять обов'язкову вимогу до вибору параметрів розрядного контуру і конструктивних параметрів камери (М.4).

$$E_0 \approx \frac{2U_0}{r_0 \cdot \ln\left(\frac{4l_0}{r_0}\right)}, \quad (\text{М.4})$$

Отже, ще одна вихідна величина з набором додаткових умов становить такий перелік:

- вираз (М.2);
- умова  $r \leq 2l_0$  (М.3);
- умова  $E_0 > E_{кр}$

Модель для визначення гідродинамічних параметрів електроіскрових розрядів є відомою напівемпіричною моделлю [185] і ґрунтується на теоретично-емпіричних оцінках [186, 187] балансу енергії в каналі розряду, амплітуди тиску в каналі розряду (за допомогою кінематичних і енергетичних параметрів), максимуму потужності і тривалості першої півхвилі струму. Автор не претендує на наукову новизну в цьому підрозділі, адже приведена модель розрахунку основана на формалізації величезних масивів експериментальних даних Інституту імпульсних процесів і технологій НАНУ, де тиск реєстрували з використанням власних і виробництва США ПХДТ (п'єзокерамічних хвилеводних датчиків тиску) розроблених і запатентованих

саме на такі частотні і амплітудні характеристики хвиль стиснення [188-190]. Цією моделлю, користуються і по сьогодні та є діючі установки, де можна зняти всі необхідні профілі хвиль тиску (осцилограми) разом з осцилограмами електричних характеристик розряду і навіть зняти надшвидкісну фотореєстрацію розширення каналу розряду.

Оскільки предметом підрозділу є розрахунок гідродинамічних параметрів, слід зосередитися на підсумкових залежностях, які дозволяють визначити амплітуду тиску в каналі розряду ( $P_a^{max}$ ) та в рідині на відстані  $R$  від каналу в екваторіальній площині ( $P_m$ ) з використанням допоміжних апроксимаційних і масштабних функцій ( $P_m$ ,  $b_0$ ,  $\alpha$ ,  $b_1$ ,  $a_m$ ). Відома система розрахунку має вигляд (М.5) – (М.11) [185].

$$P_a^{max} := P_m \cdot b_0; \quad (М.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_m(R) := P_m \cdot b_1 \cdot \frac{R}{a_v}, a \leq R \leq 2,5l_o; \\ P_m(R) := P_m b_1 \cdot 1,3 \left( \frac{R}{a_m} \right)^{0,5} \left( 1 - 0,1 \frac{R}{a_m l_o} \right), 2,5l_o < R \leq 5,5l_o; \end{array} \right. \quad (М.6)$$

$$P_m = \left( \frac{\rho_0 \cdot U_0^2}{L \cdot l_o} \right)^{0,5}; \quad (М.7)$$

$$b_0 := \frac{\gamma - 1}{2 \cdot \alpha \cdot \gamma} \cdot \frac{\eta^{0,3} \cdot (1 - 0,85 \cdot \eta) \cdot (1 + \eta^3)^{2 \cdot \alpha}}{(0,37 + 0,6 \cdot \eta^2)^{2 \cdot \alpha - 1,5}}; \quad (М.8)$$

$$\alpha := 0,73 + 1,22 \cdot \eta^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-1,47 \cdot \eta^3}; \quad (М.9)$$

$$b_1 := \eta^{0,3} \left( \frac{0,37 + 0,6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0,5 \cdot \alpha} b_0; \quad (М.10)$$

$$a_m := \left( \frac{U_0^2 \cdot C^2 \cdot L}{\rho_0 \cdot l_o} \right)^{0,25}, \quad (М.11)$$

де  $\gamma = 1,26$  – ефективний показник адіабати;

$\rho_0 = 1/\sigma_0$  – питомий електричний опір рідини.

Використання всіх величин, що мають розмірність, здійснюється в міжнародній системі одиниць (СІ).

Індуктивність розрядного контуру  $L$  також впливає на результат обчислень амплітуди тиску за моделлю. Це значення може або змінюватися в ході розрахунків, або бути заданим у вихідних даних. В даній роботі це значення задане на мінімальному рівні в 2 мкГн, що є цілеспрямованою дією, і досягається без використання спеціальних технічних пристроїв.

Питома напруженість електричного поля, що не залежить від характеристики середовища, в якому здійснюють розряди, згідно розрахунків має наступні значення: в циліндричній камері  $4,856 \cdot 10^6$  В/м, а в напівциліндричній  $5,49 \cdot 10^6$  В/м.

Найнижча амплітуда тиску в каналі розряду спостерігається в циліндричній камері з водою і складає 100 МПа. Найвищі показники амплітуди тиску відзначаються при застосуванні розрядів в напівциліндричній камері 4,48 ГПа, що на 18 % (3,67 ГПа) більше ніж в циліндричній камері з етанолом. При цьому амплітуда тиску в крайній точці циліндричної камери на відстані 62,5 мм складає 21 МПа з водою, 388 МПа з етанолом та на відстані 40 мм для напівциліндричної – 350 МПа з етанолом. Характер зміни амплітуди хвилі стиснення від каналу розряду по довжині серединного кільцевого перерізу розрядної камери можна побачити на рисунку М.1.

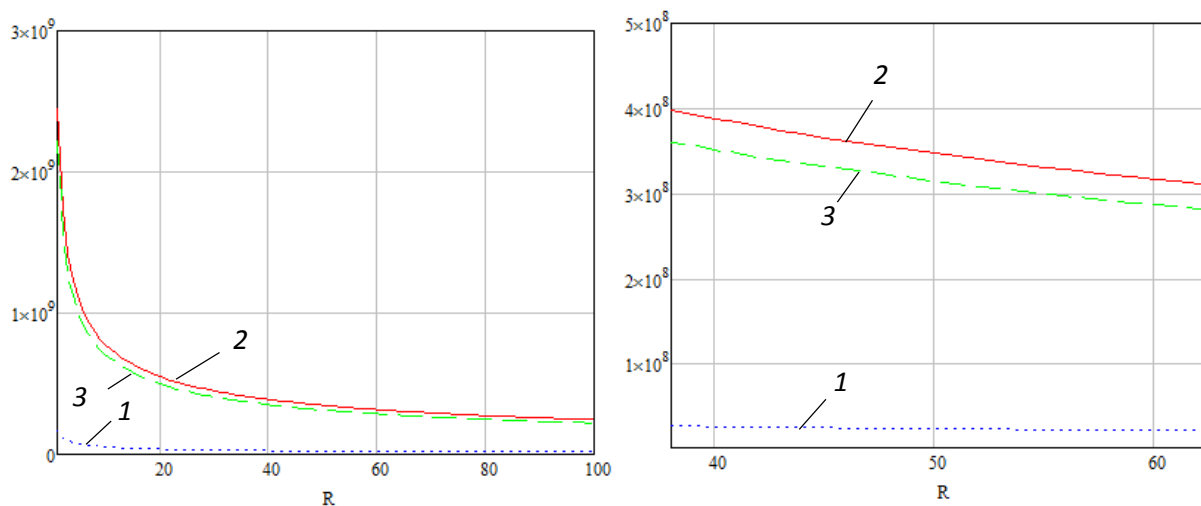


Рис. М.1. Амплітуди хвиль стиснення на різних відстанях від осі розряду:

1 – вода, циліндрична камера; 2 – початкова електропровідність етанолу, циліндрична камера; 3 – початкова електропровідність етанолу, напівциліндрична камера

Як бачимо з результатів, що вагомим фактором у формуванні високих значень амплітуди хвиль тиску є середовище, в якому відбуваються розряди. Більша енергія розряду в етанолі (в 4 рази) і ємність конденсатора не призводять до збільшення амплітуди тиску в каналі розряду. Це важливо, оскільки основним фактором руйнування матеріалу є саме амплітуда тиску, а не його імпульс.

Поступово насичуючись розчинними компонентами бурштину в ході проведення розрядів в етанолі, змінюється його електропровідність. Здійснивши розрахунки за усередненим значенням електропровідності етанолу, що складає  $\sigma_1 = 0,025$  См/м, отримали наступні значення амплітуди тиску в каналі розряду та амплітуди хвилі стиснення вздовж серединного кільцевого перерізу камер, що представлено на Рис. М.2.

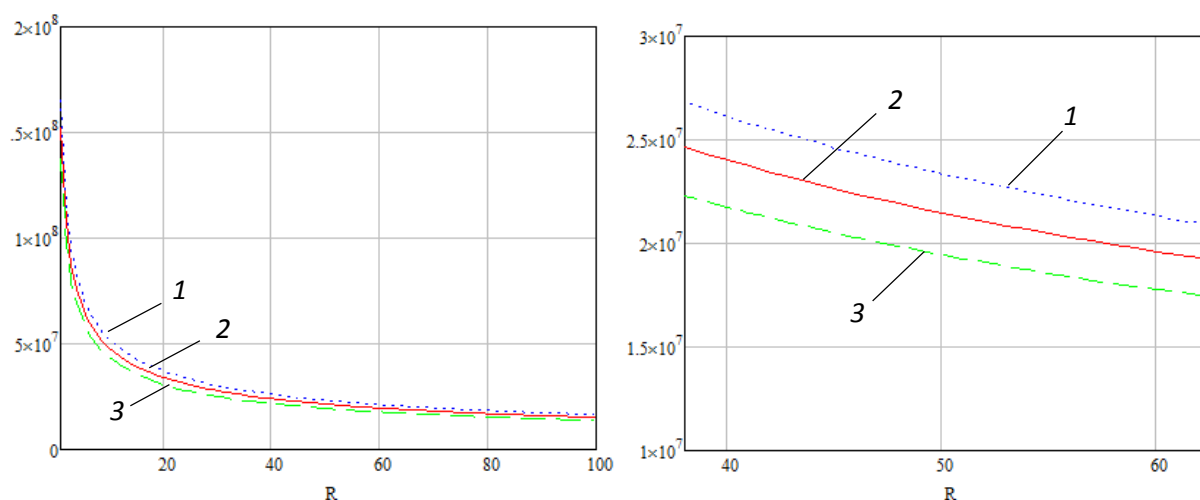


Рис. М.2. Амплітуди хвиль стиснення на різних відстанях від осі розряду: 1 – вода, циліндрична камера; 2 – усереднена електропровідність етанолу, циліндрична камера; 3 – усереднена електропровідність етанолу, напівциліндрична камера

Згідно розрахунків, амплітуда тиску в каналі розряду знизилася в 41 раз в порівнянні з такими показниками в чистому етанолі. Відповідно тепер цей

показник становить 90 МПа в циліндричній камері та 110 МПа в напівциліндричній. А амплітуда тиску в крайній точці буде 19 МПа циліндричної та 22 МПа напівциліндричної камери, що приблизно в 20 та 16 разів, відповідно, менше ніж у вихідному етанолі. При даних умовах електропровідності етанолу, гідродинамічні параметри, що утворюються в результаті електроіскрових розрядів у воді є вищими за такі параметри в етанолі. На момент закінчення здійснення електроіскрових розрядів в етанолі, утворений розчин мав високу електропровідність  $\sigma_2 = 0,05$  См/м, що призвело до зміни гідродинамічних параметрів таких розрядів. Зміну амплітуди хвиль тиску по довжині розрядної камери подано в Рис. М.3.

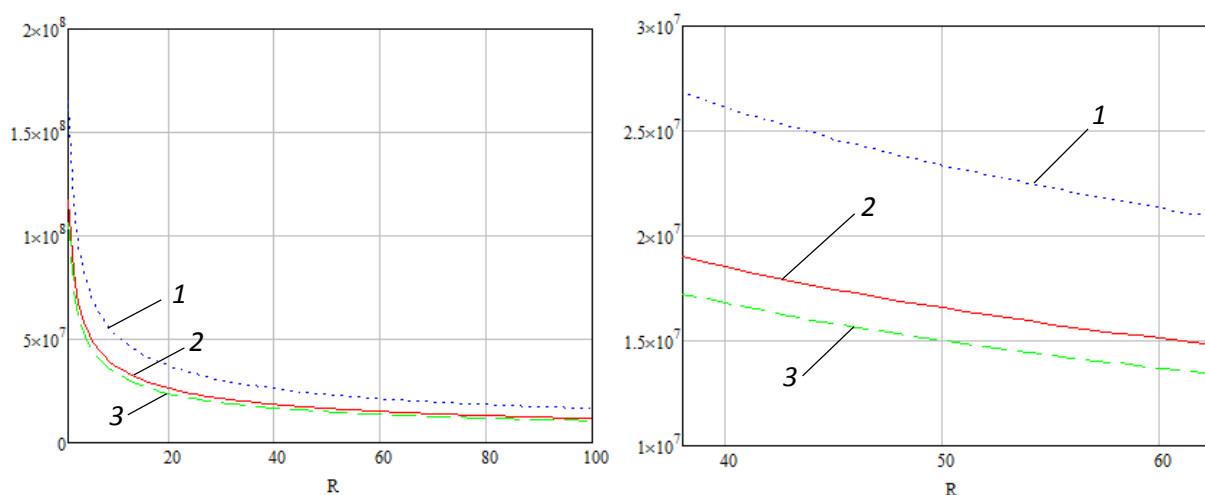


Рис. М.3. Амплітуди хвиль стиснення на різних відстанях від осі розряду: 1 – вода, циліндрична камера; 2 – кінцева електропровідність етанолу, циліндрична камера; 3 – кінцева електропровідність етанолу, напівциліндрична камера

Як бачимо з результату на рисунку М.3 амплітуда хвиль стиснення значною мірою залежить від електропровідності середовища, в якому здійснюються електроіскрові розряди. Збільшення електропровідності етанолу в результаті насичення компонентами бурштину знижує амплітуду тиску в каналі розряду до 64 МПа в циліндричній камері та до 78 МПа в напівциліндричній. При цьому амплітуди хвиль стиснення в крайніх точках камер будуть наступні: для циліндричної камери (близько 60 мм) – 15 МПа; для напівциліндричної камери ( $\approx 40$  мм) – 16 МПа.



## Додаток Н

Розрахунок гідродинамічних параметрів електроіскрового розряду

Спиртове середовище, розряди 1250 Дж

ORIGIN := 1

$U0 := 50 \cdot 10^3$     $\gamma := 1.26$     $\eta := 0.8$     $L_{\text{wv}} := 2 \cdot 10^{-6}$     $r_0 := 0.006$     $A_{\text{wv}} := 0.25 \cdot 10^5$     $r := 0.0625$

$\rho_0 := \frac{1}{0.000015}$     $C_{\text{wv}} := 1 \cdot 10^{-6}$

$W0 := \frac{C \cdot (U0)^2}{2} = 1.25 \times 10^3$     $l_0 := 0.36 \left( r^2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot \frac{W0}{A} \right)^{\frac{1}{4}} = 0.046$

$E0 := \frac{2 \cdot U0}{r_0 \cdot \ln\left(\frac{l_0}{r_0} \cdot 4\right)} = 4.856 \times 10^6$

$\alpha := 0.73 + 1.22 \cdot \eta^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-1.47 \cdot \eta^3} = 1.141$

$t := \pi \cdot \sqrt{\frac{L}{C}} = 4.443$

$b_0 := \frac{\gamma - 1}{2 \cdot \alpha \cdot \gamma} \cdot \frac{\eta^{0.3} \cdot (1 - 0.85 \cdot \eta) \cdot (1 + \eta^3)^{2 \cdot \alpha}}{(0.37 + 0.6 \cdot \eta^2)^{2 \cdot \alpha - 1.5}} = 0.087$

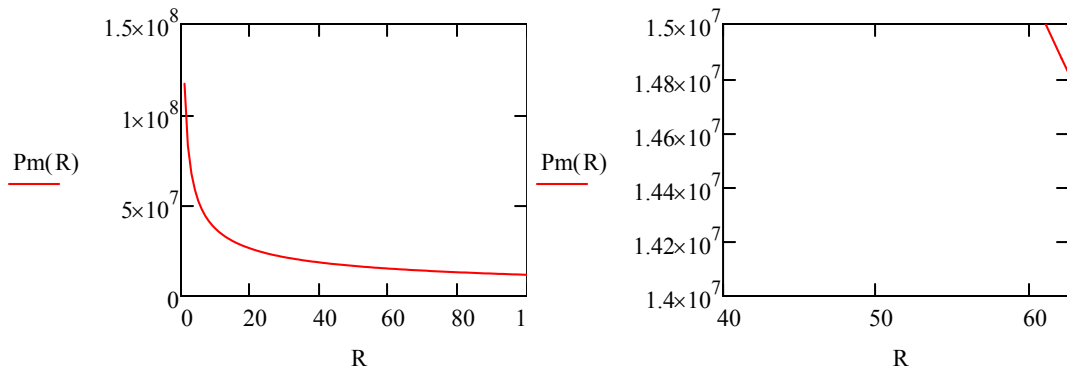
$Pm := \left( \frac{\rho_0 \cdot U0^2}{L \cdot l_0} \right)^{\frac{1}{2}} = 7.339 \times 10^8$

$Pa := Pm \cdot b_0 = 6.364 \times 10^7$

$b_1 := \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5 \cdot \alpha} \cdot b_0 = 0.055$     $Am := \left( \frac{U0^2 \cdot C^2 \cdot L}{\rho_0 \cdot l_0} \right)^{\frac{1}{4}} = 8.567 \times 10^{-3}$

$R_{\text{wv}} := 1 \dots 100$

$$Pm(R) := \left( \frac{\rho_0 \cdot U0^2}{L \cdot l_0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5 \cdot \alpha} \cdot b_0 \right] \cdot \left[ \frac{R \cdot 10^{-3}}{\left( \frac{U0^2 \cdot C^2 \cdot L}{\rho_0 \cdot l_0} \right)^{\frac{1}{4}}} \right]^{-0.5}$$



Водне середовище, розряди 1250 Дж

$$\rho_{01} := \frac{1}{0.02} \quad C := 1 \cdot 10^{-6}$$

$$W_0 := \frac{C \cdot (U_0)^2}{2} = 1.25 \times 10^3 \quad l_0 := 0.36 \left( r^2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C}} \cdot \frac{W_0}{A} \right)^{\frac{1}{4}} = 0.046$$

$$E_0 := \frac{2 \cdot U_0}{r_0 \cdot \ln \left( \frac{10}{r_0} \cdot 4 \right)} = 4.856 \times 10^6$$

$$\alpha := 0.73 + 1.22 \cdot \eta^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-1.47 \cdot \eta^3} = 1.141$$

$$b_0 := \frac{\gamma - 1}{2 \cdot \alpha \cdot \gamma} \cdot \frac{\eta^{0.3} \cdot (1 - 0.85 \cdot \eta) \cdot (1 + \eta^3)^{2\alpha}}{(0.37 + 0.6 \cdot \eta^2)^{2\alpha - 1.5}} = 0.087$$

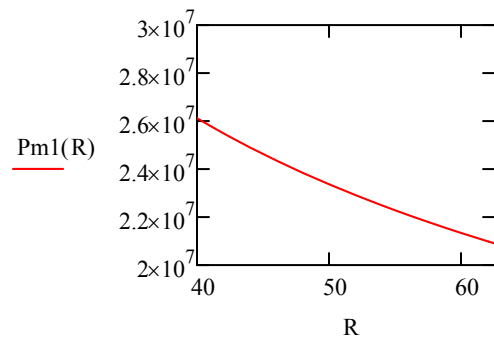
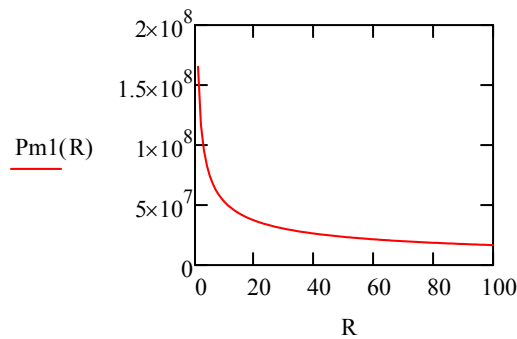
$$P_m := \left( \frac{\rho_{01} \cdot U_0^2}{L \cdot l_0} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.16 \times 10^9$$

$$P_a := P_m \cdot b_0 = 1.006 \times 10^8$$

$$b_1 := \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5\alpha} \cdot b_0 = 0.055$$

$$Am := \left( \frac{U0^2 \cdot C^2 \cdot L}{\rho01 \cdot l0} \right)^{\frac{1}{4}} = \blacksquare \quad R := 1 \dots 100$$

$$Pm1(R) := \left( \frac{\rho01 \cdot U0^2}{L \cdot l0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5 \cdot \alpha} \cdot b0 \right] \cdot \left[ \frac{R \cdot 10^{-3}}{\left( \frac{U0^2 \cdot C^2 \cdot L}{\rho01 \cdot l0} \right)^{\frac{1}{4}}} \right]^{-0.5}$$



Спиртове середовище, розряди 312,5 Дж

$$\rho0 := \frac{1}{0.000015} \blacksquare \quad C1 := 0.25 \cdot 10^{-6} \quad \gamma1 := 0.04$$

$$W0 := \frac{C1 \cdot (U0)^2}{2} = 312.5 \quad l01 := 0.36 \left( r1^2 \cdot \sqrt{\frac{L}{C1}} \cdot \frac{W0}{A} \right)^{\frac{1}{4}} = 0.031$$

$$E0 := \frac{2 \cdot U0}{r0 \cdot \ln\left(\frac{l01}{r0} \cdot 4\right)} = 5.49 \times 10^6 \quad t := \pi \cdot \sqrt{\frac{L}{C1}} = 8.886$$

$$\alpha := 0.73 + 1.22 \cdot \eta^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-1.47 \cdot \eta^3} = 1.141$$

$$b0 := \frac{\gamma - 1}{2 \cdot \alpha \cdot \gamma} \cdot \frac{\eta^{0.3} \cdot (1 - 0.85 \cdot \eta) \cdot (1 + \eta^3)^{2 \cdot \alpha}}{(0.37 + 0.6 \cdot \eta^2)^{2 \cdot \alpha - 1.5}} = 0.087$$

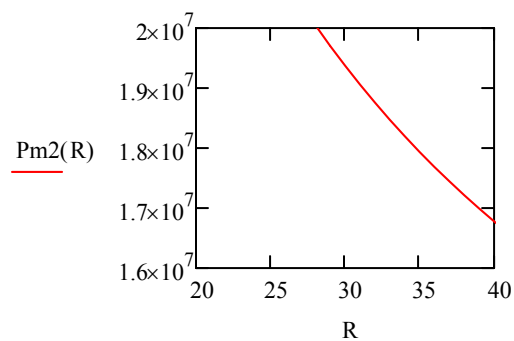
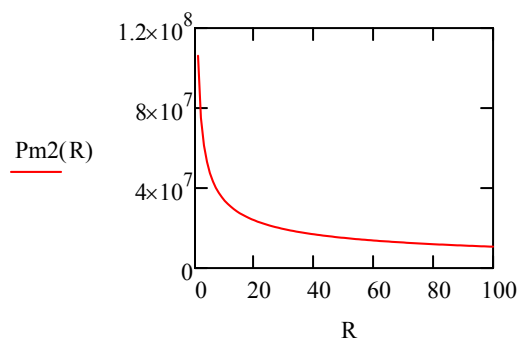
$$Pm := \left( \frac{\rho0 \cdot U0^2}{L \cdot l01} \right)^{\frac{1}{2}} = 8.948 \times 10^8$$

$$Pa := Pm \cdot b0 = 7.759 \times 10^7$$

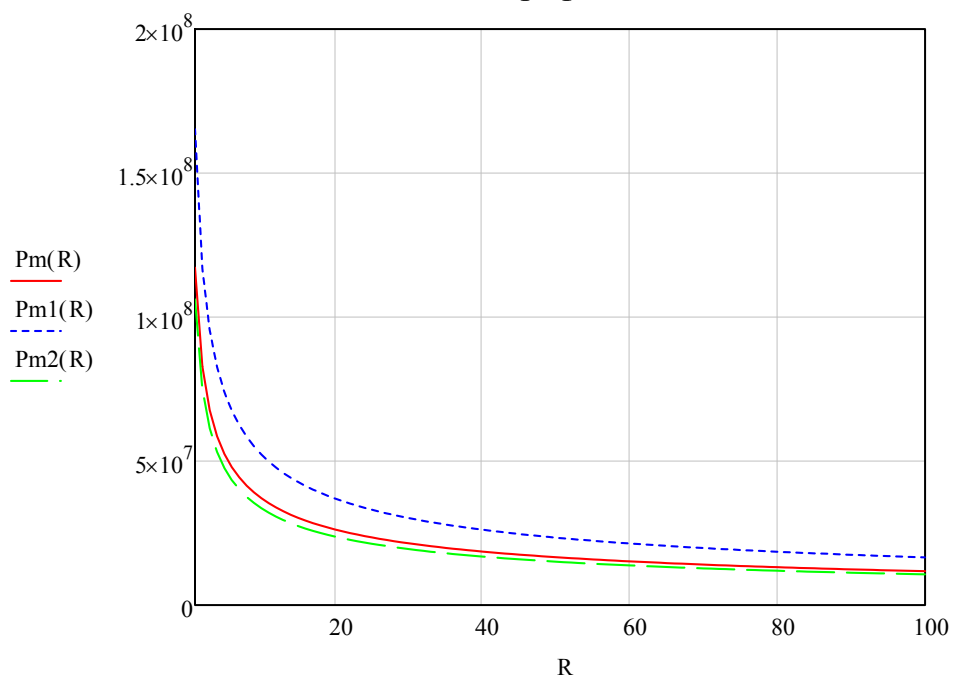
$$b1 := \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5 \cdot \alpha} \cdot b0 = 0.055$$

$$Am := \left( \frac{U0^2 \cdot C1^2 \cdot L}{\rho0 \cdot 101} \right)^{\frac{1}{4}} = 4.73 \times 10^{-3} \quad R := 1 \dots 100$$

$$Pm2(R) := \left( \frac{\rho0 \cdot U0^2}{L \cdot 101} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \eta^{0.3} \cdot \left( \frac{0.37 + 0.6 \cdot \eta^2}{1 + \eta^3} \right)^{0.5 \cdot \alpha} \cdot b0 \right] \cdot \left[ \frac{R \cdot 10^{-3}}{\left( \frac{U0^2 \cdot C1^2 \cdot L}{\rho0 \cdot 101} \right)^{\frac{1}{4}}} \right]^{-0.5}$$



### Зведений графік



## Додаток П

### Експериментальні дані дослідження процесу екстрагування із бурштину в умовах електроіскрового впливу

Результати досліджень предсавлені в таблиці П.1 та узагальнені на рисунках далі.

Таблиця П.1 – Результати екстрагування з бурштину в умовах електроіскрової впливу

| Конденсатор 0,25 мкФ |                  |                      |                      |      |                 |
|----------------------|------------------|----------------------|----------------------|------|-----------------|
| Кількість розрядів   | Сухі речовини, % | Мінералізація, мкг/л | Органічні кислоти, % | pH   | Оптична густина |
| 0                    | 0                | 0                    | 0                    | 5,4  | 0               |
| 50                   | 0,1              | 2                    | 0,020                | 5,15 | 0,497           |
| 100                  | 0,2              | 5                    | 0,037                | 4,8  | 1,064           |
| 150                  | 0,3              | 7                    | 0,056                | 3,63 | 1,294           |
| 200                  | 0,4              | 9                    | 0,074                | 3,31 | 1,434           |
| 250                  | 0,5              | 10                   | 0,093                | 3,34 | 1,74            |
| 300                  | 0,6              | 10                   | 0,109                | 3,25 | 1,781           |
| 350                  | 0,6              | 14                   | 0,089                | 3,2  | 1,952           |
| 400                  | 0,6              | 14                   | 0,084                | 3,13 | 1,961           |
| Конденсатор 1,0 мкФ  |                  |                      |                      |      |                 |
| Кількість розрядів   | Сухі речовини, % | Мінералізація, мкг/л | Органічні кислоти, % | pH   | Оптична густина |
| 0                    | 0                | 0                    | 0                    | 5,4  | 0               |
| 50                   | 0,2              | 4                    | 0,037                | 5,1  | 0,829           |
| 100                  | 0,3              | 4                    | 0,064                | 4,28 | 1,35            |
| 150                  | 0,4              | 4                    | 0,079                | 4,18 | 1,703           |
| 190                  | 0,6              | 6                    | 0,089                | 4,04 | 1,825           |

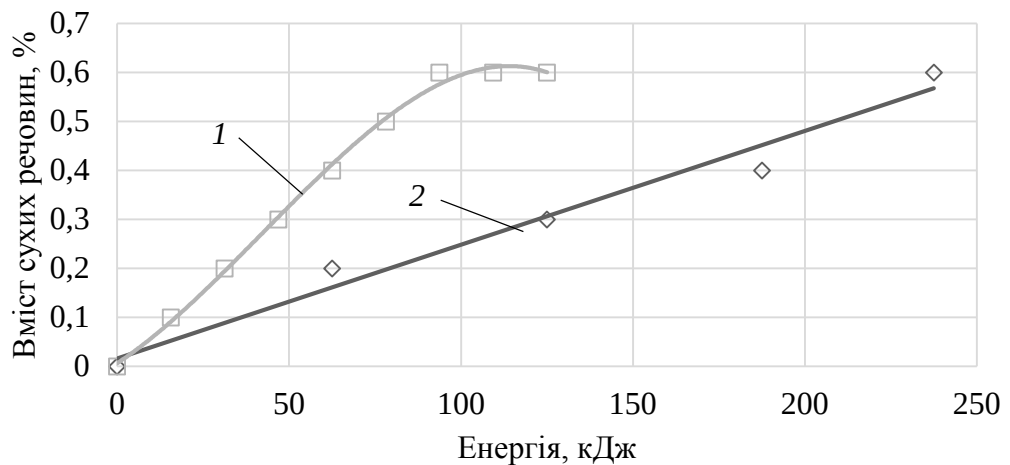


Рис. П.1. Зміна змісту сухих речовин в екстракті при збільшенні загальної кількості підведеної енергії: 1) конденсатор 0,25 мкФ; 2) конденсатор 1,0 мкФ.

Як видно з даних Рис. П.1, електроіскровим способом можливо досягти вилучення сухих речовин з бурштину в кількості 0,6% при співвідношенні 15: 1 рідкої і твердої фаз. Також видно, що для досягнення рівноважної концентрації системи необхідно здійснити 300 імпульсів з енергією імпульсу 312,5 Дж, або 190 імпульсів з енергією 1250 Дж одного імпульсу. Однак у перерахунку на сумарну використану енергію для досягнення максимального виходу речовин, найкращим буде варіант з використанням конденсатора 0,25 мкФ, так як енерговитрати будуть менше ніж при застосуванні конденсатора 1,0 мкФ.

Вилучення сухих речовин з бурштину при електроіскровому екстрагуванні може бути описано залежністю, яка має кубічний поліноміальний вигляд:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3, \quad (\text{П.1})$$

де,  $y$  — вміст сухих речовин в екстракті,%;  $x$  — кількість витратити енергію;  $a, b, c, d$  — коефіцієнти рівняння. З умовою використання розрядів з енергією 312,5 Дж в процесі екстрагування, необхідно використовувати такі коефіцієнти рівняння:  $a = 0,00606$ ;  $b = 0,00462$ ;  $c = 5,9 \cdot 10^{-5}$ ;  $d = -4,63 \cdot 10^{-7}$ . При екстрагуванні компонентів із бурштину розрядами 1250 Дж, слід брати коефіцієнти:  $a = 0,0142$ ;  $b = 0,00218$ ;  $c = 3,53 \cdot 10^{-6}$ ;  $d = -1,4 \cdot 10^{-8}$ . Розрахунок

за представленим рівнянням буде мати довірчий коефіцієнт 0,996 і 0,95 відповідно.

Показник загальної мінералізації екстракту вказує на кількісний вміст в ньому розчинених мікро- і макроелементів та їх солей. Залежність зміни цього показника від кількості підведеної енергії представлено на Рис. П.2.

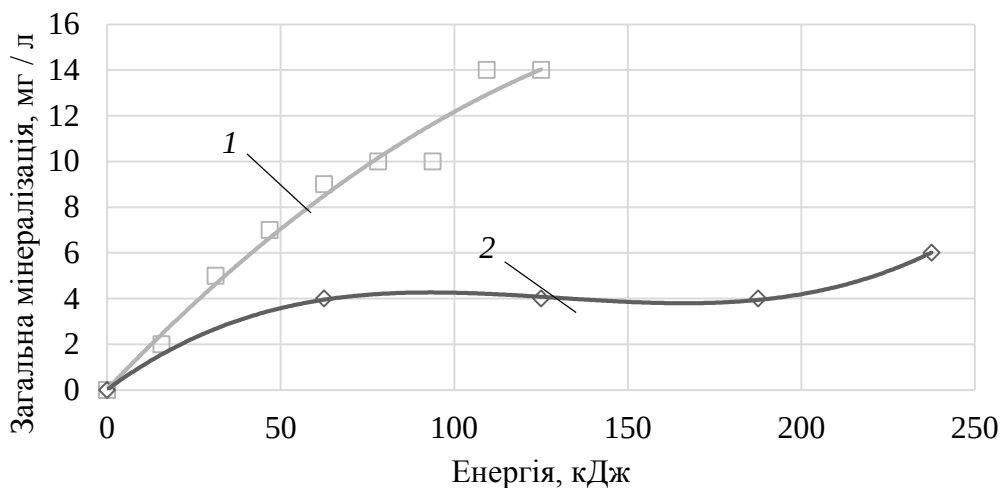


Рис. П.2. Зміна загальної мінералізації екстракту при збільшенні загальної кількості підведеної енергії: 1) конденсатор 0,25 мкФ; 2) конденсатор 1,0 мкФ

У цьому випадку зростання мінералізації екстракту відповідає кількості використаної енергії в процесі електроіскрової обробки. До того ж застосування розрядів з меншою енергією дозволяє досягти значно більших значень мінералізації при меншій витраті енергії, але з відносно великою кількістю імпульсів.

На підставі отриманих результатів, процес мінералізації екстракту під впливом електроіскрових розрядів можна описати рівнянням:

$$y = a (1 - b x), \quad (\text{П.2})$$

де,  $y$  — загальна мінералізація екстракту, мг / л;  $x$  — кількість підведеної енергії;  $a$ ,  $b$  — коефіцієнти рівняння. Коефіцієнти будуть відрізнятися в обох випадках. Для розрахунку загальної мінералізації в процесі екстрагування розрядами енергією 312,5 Дж кожен, потрібно використовувати коефіцієнти  $a = 24,4$ ;  $b = 0,993$ . При екстрагуванні розрядами 1250 Дж ці коефіцієнти

будуть  $a = 4,95$ ;  $b = 0,979$ . При цьому значення довірчого коефіцієнту рівнянь складе 0,974 і 0,833.

Оскільки найбільш цінним компонентом бурштину є бурштинова кислота, досліджувалося зміна змісту органічних кислот екстракту від зростаючого числа імпульсів електроіскровий установки з різною ємністю приєднаного конденсатора. Результати узагальнені на Рис. П.3.

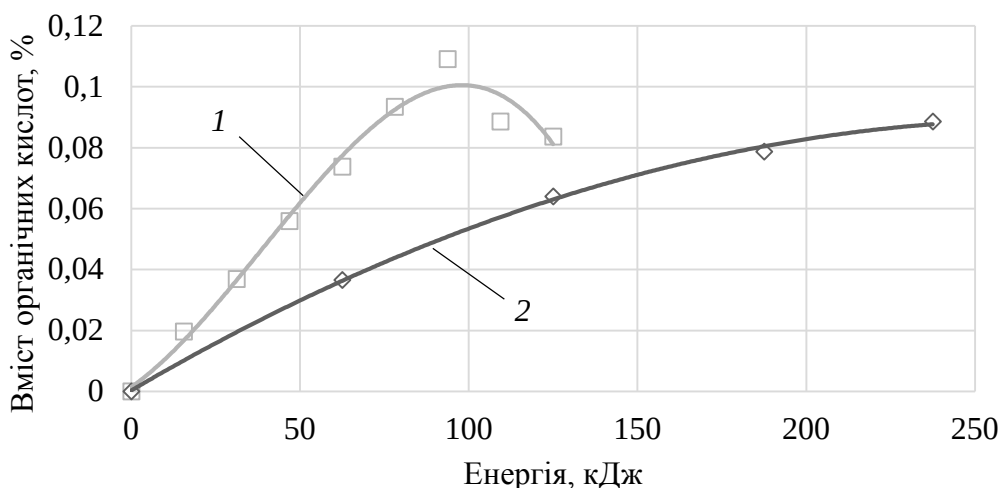


Рис. П.3. Зміна вмісту органічних кислот в екстракті при збільшенні загальної кількості підведеної енергії: 1) конденсатор 0,25 мкФ;  
2) конденсатор 1,0 мкФ

З даних рисунку П.3 видно стрімке лінійне зростання органічних кислот в екстракті під час застосування до 300 імпульсів, в разі використання розряду енергією 312,5 Дж. Після чого, подальша кількість розрядів зменшує вміст кислот. Це може бути викликано хімічними реакціями розпаду сполук, чому сприяє наступні електричні розряди.

Характеристика зміни вмісту органічних кислот в екстракті у випадку використання розрядів з енергією 312,5 Дж (крива 1) відрізняється від застосування розрядів енергією 1250 Дж (крива 2), тим що має пікове значення. Таку зміну можливо описати рівнянням, яке має довірчий коефіцієнт  $\sigma = 0,972$ :

$$y = e^{a + bx + cx^2} \quad (\text{П.3})$$



де,  $y$  — вміст органічних кислот в екстракті, %;  $x$  — кількість використаної енергії;  $a, b, c$  — коефіцієнти рівняння  $-4.76, 0.052, -2.75 \cdot 10^{-4}$  відповідно.

Насичення органічними кислотами екстракту, що відбувається при розрядах 1250 Дж, описується показовим рівнянням такого вигляду:

$$y = a - b \cdot c x \quad (\text{П.4})$$

де, застосовуються коефіцієнти, що мають наступні значення:  $a = 0.112$ ;  $b = 0.112$ ;  $c = 0.993$ . Довірчий коефіцієнт такого рівняння для цього випадку становить  $\sigma = 0.999$ .

Активна кислотність яка вимірюється в одиницях рН так само може бути показником, який характеризує зміну кислотного стану екстрактів щодо виходу кислот, які вилучають із бурштину. Залежність зміни рН екстракту від режимів електроіскрової екстракції зображено на рисунку П.4.

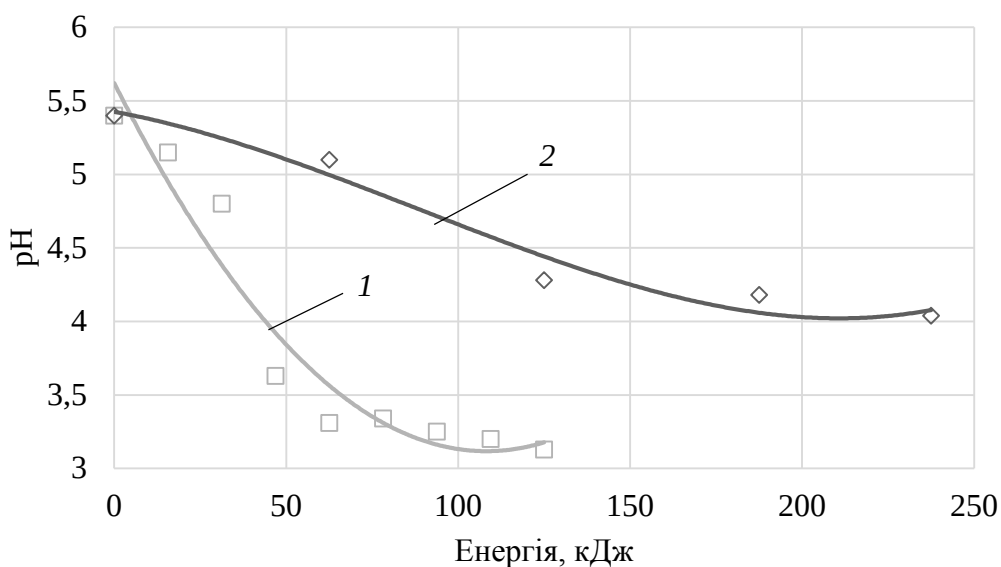


Рис. П.4. Зміна рН екстракту при збільшенні загальної кількості підведеної енергії: 1) конденсатор 0,25 мкФ; 2) конденсатор 1,0 мкФ

У випадку насичення екстракту кислотними сполуками, його показник рН буде зменшуватися, що вказує на посилення кислотності розчину. Відповідно до рисунку П.4, кращі показники кислотності досягаються з використанням імпульсів енергією 312,5 Дж. При цьому кількість імпульсів, при яких подальша обробка не принесе істотного поліпшення, складе 200 разів в обох випадках з різними ємностями приєднаних конденсаторів.

Визначити значення рН екстракту можливо за рівнянням:

$$y = e^{a + bx + cx^2},$$

де,  $y$  — значення рН, у.о .;  $x$  — кількість використаної енергії;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — коефіцієнти рівняння. Для кривої 1 застосовні коефіцієнти  $a = 1,73$ ;  $b = -0,001$ ;  $c = 3,8 \cdot 10^{-5}$ . Для кривої 2 коефіцієнти 1,7; -0,002;  $2,8 \cdot 10^{-6}$  відповідно. Довірчі коефіцієнти для цих кривих будуть наступні: 1 — 0,902; 2 — 0,885.

Експонентну залежність має оптична густина екстракту від кількості витраченої енергії в процесі електроіскрового екстрагування, що представлена на рисунку П.5.

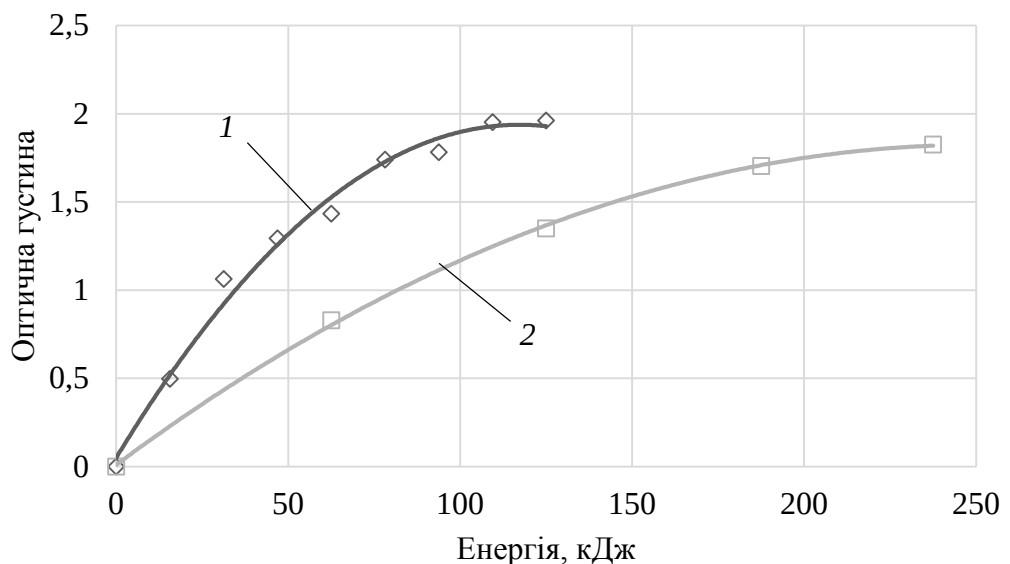


Рис. П.5. Зміна оптичної щільності екстракту при збільшенні загальної кількості підведеної енергії: 1) конденсатор 0,25 мкФ; 2) конденсатор 1,0 мкФ

Оптична густина екстракту визначається інтенсивністю його забарвлення, яку надає розчинна в етиловому спирті фракція смоли. Аналіз наведених даних з рисунку П.5 вказує, що досягнення максимальної інтенсивності забарвлення екстракту при заданому співвідношенні фаз можливий до значення 1,8 – 1,9 оптичної щільності. Однак використання конденсатора ємністю 0,25 мкФ в процесі електроіскрового екстрагування дозволить досягти високих результатів з меншими витратами енергії.

Отримані залежності мають експоненціальний характер і досить точно описуються рівнянням, що має довірчий коефіцієнт  $\sigma = 0,99$ :

$$y = a - b \cdot c^x$$

де,  $y$  — оптична щільність екстракту, у.о .;  $x$  — кількість використаної енергії;  
 $a, b, c$  — коефіцієнти рівняння. Для кривої 1 застосовні коефіцієнти  $a = 2,17$ ;  
 $b = 2,18$ ;  $c = 0,981$ . Для кривої 2 коефіцієнти 2,2; 2,2; 0,992 відповідно.

## Додаток Р

### Експериментальні дані віброекстрагування з попередньо обробленого бурштину електроіскровими розрядами

Представлений рисунок Р.1 ілюструє кінетику мінералізації екстракту в ході вібраційного екстрагування з контрольного та обробленого зразків бурштину.

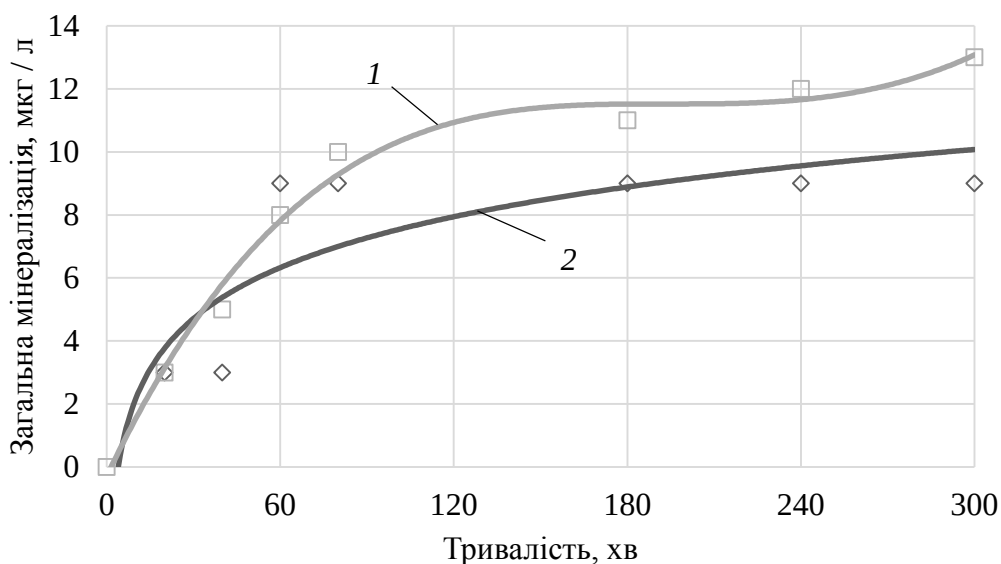


Рис. Р.1. Зміна загальної мінералізації екстракту в процесі екстрагування: 1 – оброблений бурштин; 2 – необроблений бурштин

З результатів видно, що зміна значення мінералізації екстракту, який отримувався з контрольного зразку, припинилася вже з другої години екстрагування. Тоді як екстракт з обробленого зразку поступово продовжував насичуватися солями бурштину навіть в останню годину процесу і дозволив отримати екстракт із більшим значенням загальної мінералізації.

Насиченість екстракту розчинними сухими речовинами в часі при переробці бурштину, який не підлягав попередній обробці та зразку, який у водному середовищі піддавався 200 електроіскровим розрядам з енергією розряду в 1250 Дж, представлено на Рис. Р.2.

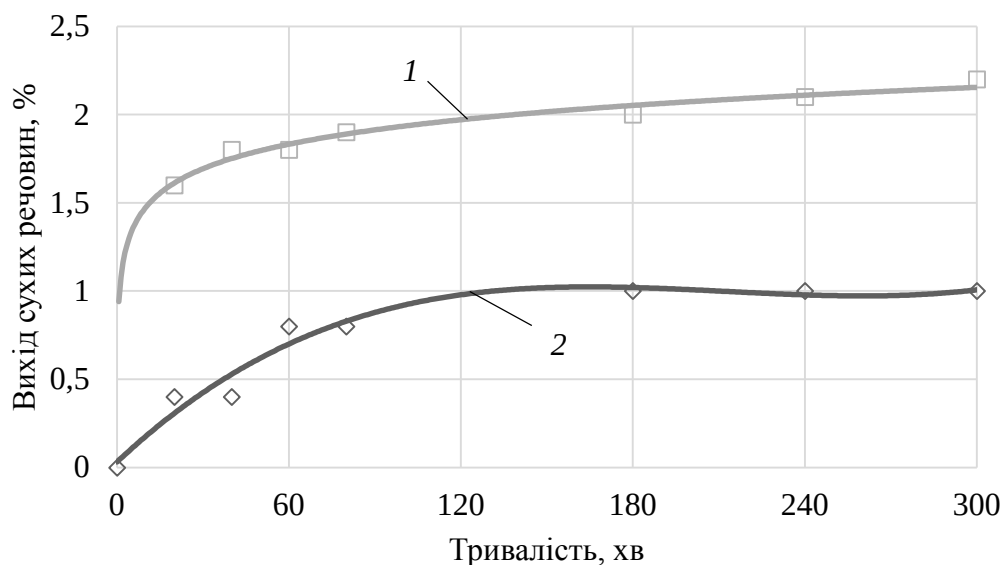


Рис. Р.2. Кінетика насичення екстракту сухими речовинами в процесі екстрагування: 1 – обробленого бурштину; 2 – необробленого бурштину.

При визначенні вмісту сухих речовин в пробах екстрактів, визначний результат мали зразки, сировина яких проходила обробку впливом електроіскрових розрядів та вже в перших відборах мала значно вищий вміст розчинених речовин в порівнянні з необробленими зразками. При екстрагуванні контрольного зразку, зміна вмісту сухих речовин в екстракті припинилася на 180 хв, що також відповідає результатам представленим на рисунку Р.2. Однак вихід сухих речовин з обробленого бурштину продовжувався весь час дослідження до припинення екстрагування. Це в свою чергу дозволило отримати кінцевий екстракт із вмістом сухих речовин, що вдвічі перевищував значення екстракту з необробленого бурштину.

Зміна показника загальної мінералізації екстрактів під час віброекстрагування попередньо оброблених зразків бурштину електроіскровими розрядами в спиртовому середовищі. Попередня обробка бурштину відбувалася за різної кількості та потужності розряду. При застосуванні розрядів з енергією 312,5 Дж, матеріал підлягав впливу 400 таких розрядів, а у випадку використання енергії одного розряду 1250 Дж, кількість розрядів в спиртовому середовищі була 190. Відповідно, до сировини була прикладена загальна енергія в 125 кДж та 237,5 кДж. До того ж, в процесі

електроіскрової обробки в спирт виділялась певна кількість екстрактивних речовин, що вже певним чином виснажило сировину перед її повторним екстрагуванням із застосування вібраційних технологій. Однак нам вдалося отримати кращі результати віброекстрагування з попередньо обробленого бурштину, що коментуються рисунком Р.3.

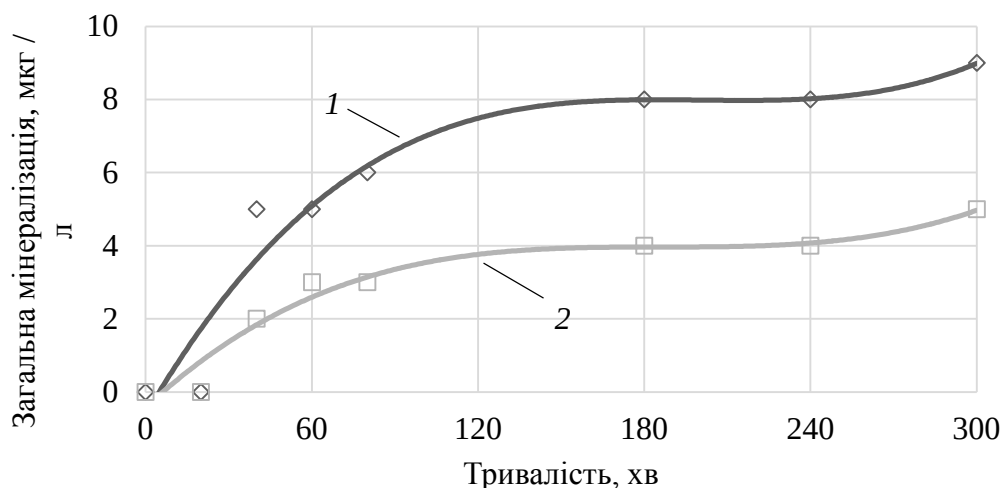


Рис. Р.3. Зміна загальної мінералізації екстракту в процесі екстрагування з бурштину: 1 – обробленого у спирті розрядами 312,5 Дж ; 2 – обробленого у спирті розрядами 1250 Дж.

Отримані результати у вигляді екстракційних кривих для показника мінералізації екстракту мають схожий між собою вигляд в кінетичній складовій процесу, однак насичення солями екстракту з бурштину обробленого розрядами меншої потужності дозволило отримати вище значення показника.

Позитивний ефект застосування попередньої обробки з розрядами меншої енергії на можливість отримання екстрактів із високими значеннями мінералізації може пояснюватися кількістю і частотою розрядів, які відбуваються в електроіскровій камері та певним чином діють на структуру матеріалу, що в свою чергу призводить до інтенсивнішого вилучення солей бурштину.

Вивчення перебігу процесу віброекстрагування з позиції кількісної характеристики, яку ми можемо визначити через вміст розчинених сухих

речовин в періодично відібраних пробах екстракту, дозволить сформувати рекомендації щодо оптимальної тривалості процесу. Кінетику вилучення сухих речовин з оброблених в спиртовому середовищі зразків бурштину представлено на рисунку Р.4.

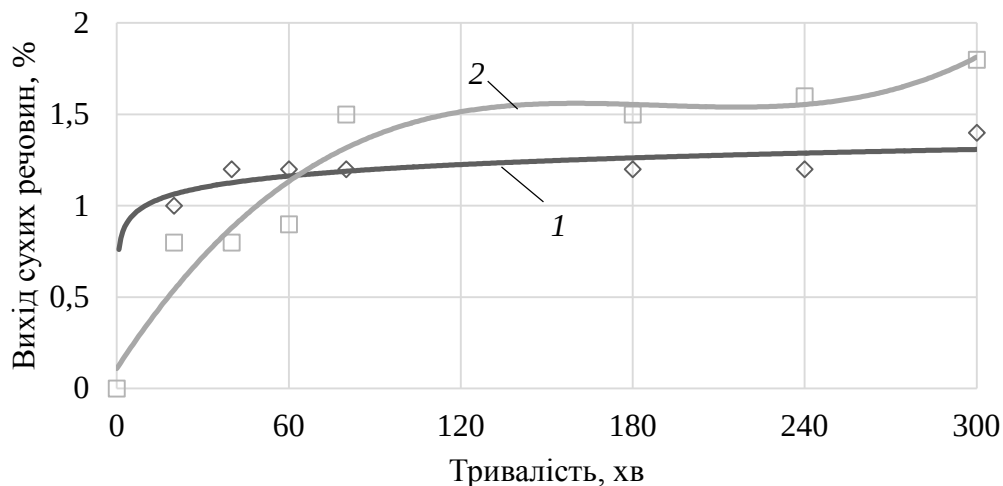


Рис. Р.4. Кінетика насичення екстракту сухими речовинами в процесі екстрагування з бурштину: 1 – обробленого у спирті розрядами 312,5 Дж ; 2 – обробленого у спирті розрядами 1250 Дж.

Вилучення сухих речовин з попередньо обробленого бурштину розрядами 312,5 Дж вже в кінці першої години екстрагування значно уповільнюється, а фіксування зміни показника відбувається лише на 300 хв, що свідчить про довгу ділянку з малим градієнтом концентрацій сухих речовин в твердій та рідкій фазі, при цьому процес вилучення продовжується, але повільно. Інтенсивна зміна показника в екстракті з попередньо обробленого бурштину розрядами 1250 Дж призупиняється на другій годині вилучення. Однак навіть при повільному вилученні сухих речовин, до закінчення процесу це значення зросло на 20 %, що дозволило отримати кращі результати в порівнянні із екстрагуванням бурштину, що оброблявся в спирті розрядами 312,5 Дж.

Кінцеві показники отриманих екстрактів в результаті віброекстрагування з необробленого та обробленого бурштину представлені на рисунку Р.5.

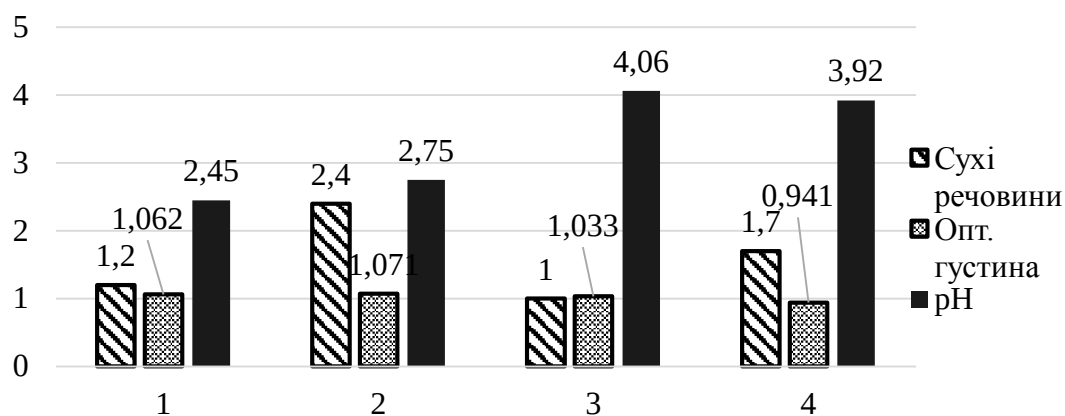


Рис. Р.5. Показники отриманих екстрактів: 1 – необробленого бурштину; 2 – обробленого у воді розрядами 1250 Дж; 3 – обробленого у спирті розрядами 312,5 Дж; 4 – обробленого у спирті розрядами 1250 Дж

Досягнути високих значень вилучення сухих речовин вдалося віброекстрагуванням з обробленого бурштину 200 розрядами у водному середовищі з енергією одного 1250 Дж. Навіть враховуючи кількість вилучених сухих речовин з сировини в момент електроіскрової обробки в спиртовому середовищі в додаток з подальшим віброекстрагуванням, їх загальна кількість буде меншою ніж при вищезгаданому способі. До того ж, зважаючи на зниження інтенсивності вилучення сухих речовин спиртом при можливому другому екстрагуванні з бурштину в 6 разів, середньозважена кількість сухих речовин послідовно отриманих двох екстрактів буде найвищою у випадку застосування попередньої електроіскрової обробки бурштину у водному середовищі з подальшим подвійним віброекстрагуванням спиртом і складатиме 1,4 %, тоді, як для екстрактів отриманих в результаті віброекстрагування з попередньою обробкою в спиртовому середовищі розрядами 312,5 Дж – 0,8 %, та розрядами 1250 Дж – 1,2 %, що на 75 і 17 % менше попереднього способу. Однак варто зазначити, що проведення подвійного віброекстрагування після електроіскрової обробки бурштину у водному середовищі, потребує додаткового проведення вібраційного вилучення з матеріалу.

Оптична густина, що характеризує інтенсивність забарвлення екстракту, а відповідно і кількість розчиненої в екстрагенті фракції смоли бурштину, для



екстрактів отриманих з необробленого та обробленого бурштину є схожою окрім екстракту з попередньо обробленого бурштину в спиртовому середовищі розрядами 1250 Дж, в якому цей показник є найнижчим.

Рівень рН отриманих екстрактів свідчить про характер кислотності розчину, відповідно він певним чином корелює із кількістю органічних речовин, що вилучаються з бурштину. Тому, чим нижчий рівень рН, тим більше екстракт несе в собі цільових компонентів притаманних досліджуваній сировині. Згідно з представлених результатів найкращим значенням рН володіє екстракт отриманий з необробленого бурштину, при цьому лише на 12 % гірший результат при екстрагуванні обробленого бурштину електроіскровими розрядами у водному середовищі.

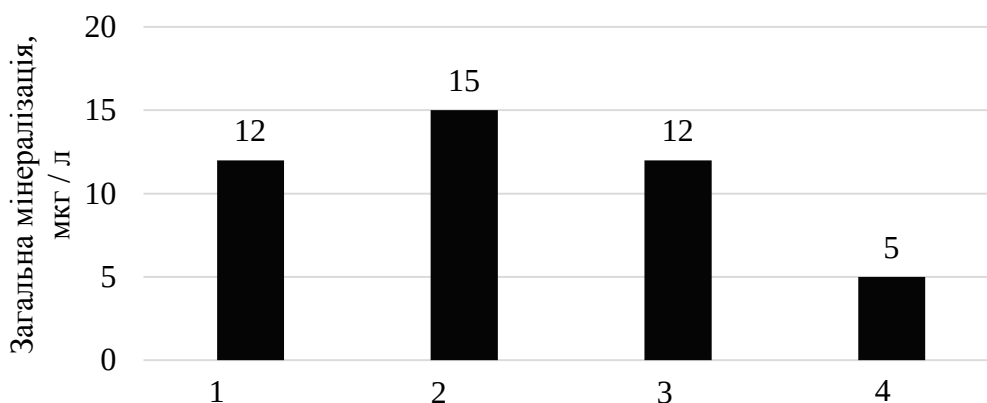


Рис. Р.6. Загальна мінералізація отриманих екстрактів:

1 – необробленого бурштину; 2 – обробленого у воді розрядами 1250 Дж;  
3 – обробленого у спирті розрядами 312,5 Дж 1; 4 – обробленого у спирті розрядами 1250 Дж

З рисунка Р.6 видно, що мінералізація екстракту солями бурштину найкраще відбувається при застосуванні попереднього електроіскрового оброблення у воді з подальшим віброекстрагуванням обробленого матеріалу. Однакові показники мінералізації спостерігаються при віброекстрагуванні з необробленого зразку та обробленого в спиртовому середовищі 400 розрядами з енергією 312,5 Дж. Найнижче значення загальної мінералізації виявилось в екстракті, що був одержаний з обробленого бурштину 190 розрядами енергією 1250 Дж. Навіть враховуючи насичення спирту солями, при обробці бурштину

розрядами (з результатів підрозділу 4.3), середньозважений показник мінералізації екстракту складатиме 5,5 мкг / л, що все рівно буде найнижчим серед інших способів обробки. Однак, якщо брати до уваги результати попередніх досліджень щодо виснаження сировини, отримані екстракти від другого екстрагування з бурштину за однакових умов мали значення загальної мінералізації щонайменше в 6 разів менше за перше. Грунтуючись на цьому можна з'ясувати, що у випадку віброекстрагування з обробленого бурштину розрядами 312,5 Дж, загальна мінералізація другого екстракту в порівнянні з отриманим в результаті електроіскрової обробки менша лише на 17 %, тоді як цей показник в другому екстракті після обробки розрядами 1250 Дж менший на 20 %. В такому випадку, середньозважений показник мінералізації екстрактів за результатом подвійного екстрагування буде вищий при застосуванні попередньої обробки електроіскровими розрядами 312,5 Дж в спиртовому середовищі з подальшим віброекстрагуванням обробленого матеріалу (13 мкг / л), ніж проводити подвійне віброекстрагування попередньо обробленого бурштину у водному середовищі з підведенням 200 розрядів енергією 1250 Дж (9 мкг / л), що на 40 % менше попереднього способу.

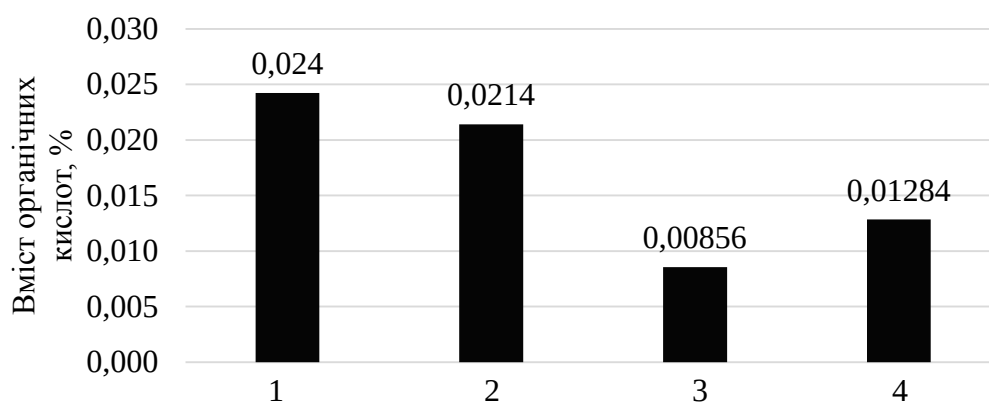


Рис. Р.7. Концентрація органічних кислот в отриманих екстрактах:

1 – необробленого бурштину; 2 – обробленого у воді 3 – обробленого у спирті розрядами 312,5 Дж 1; 4 – обробленого у спирті розрядами 1250 Дж

Як можна спостерігати з рисунка Р.7, попередня електроіскрова обробка бурштину у воді, сприяла переходу деякої частини органічних кислот в об'єм

рідини. На відміну від інших компонентів бурштину, які у воді не розчиняються, органічні кислоти здатні екстрагуватися водою, однак в порівнянні з електроіскровою обробкою в спиртовому середовищі, органічні кислоти бурштину в малій кількості розчиняються. Зважаючи на результати викладені в підрозділі 4.3, щодо вилучення органічних кислот безпосередньо під час проведення електроіскрової обробки в спирті, що вказують на їх вміст в кінцевому екстракті, відносна розбіжність вмісту складала 5 % на користь екстракту отриманого в результаті підведення сумарної енергії в 250 кДж. Тоді як в дослідях на екстрагування компонентів із бурштину після попередньої електроіскрової обробки, така відносна розбіжність вмісту органічних кислот складала 50% знову таки на користь обробки бурштину загальною енергією 250 кДж. Це вказує на те, що за результатом попередньої електроіскрової обробки бурштину в спиртовому середовищі та з подальшим віброекстрагуванням спиртом, сумарна кількість органічних кислот в двох отриманих екстрактах буде вища у випадку застосування обробки з використаною енергією в 250 кДж, на відміну від проведення електроіскрової обробки з енергією 125 кДж. Це різниця у сумарному вмісті органічних кислот в екстракті складає 10 %. Однак, якщо поглянути на кількість вилучених органічних кислот з сировини, беручи до уваги той факт, що при застосуванні 300 розрядів енергією 312,5 Дж, відбулось насичення екстрагенту органічними кислотами до концентрації 0,109 %, а після подальших розрядів ця концентрація почала знижуватися. Можна зважати на те, що загальне вилучення органічних кислот із сировини при електроіскровій обробці було більшим на 23 % у випадку застосування енергії розряду 312,5 Дж, що відповідно й вказує на менший вміст цих кислот в екстракті при подальшому віброекстрагуванні, через зменшення концентрації цього компоненту в сировині. Тому, якщо обробку бурштину завершити на 300 розрядах енергією 312,5 та направити матеріал на подальше віброекстрагування, за необхідності можна отримати екстракт із вищим вмістом органічних кислот ніж при проведенні обробки з 200 розрядами по 1250 Дж з різницею сумарного вмісту органічних кислот 16 % з

двох отриманих екстрактів. Представлені результати вмісту органічних кислот цілком співпадають з результатами визначення рівня рН цих екстрактів, що підтверджує наявність кореляції цих показників.



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 143982

(13) U

(51) МПК

B01D 11/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2020 01226

(22) Дата подання заявки: 25.02.2020

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: 25.08.2020(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: 25.08.2020, Бюл.№ 16

(72) Винахідник(и):

Зав'ялов Володимир Леонідович (UA),

Мисюра Тарас Григорович (UA),

Попова Наталія Вікторівна (UA),

Чорний Валентин Миколайович (UA)

(73) Власник(и):

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,

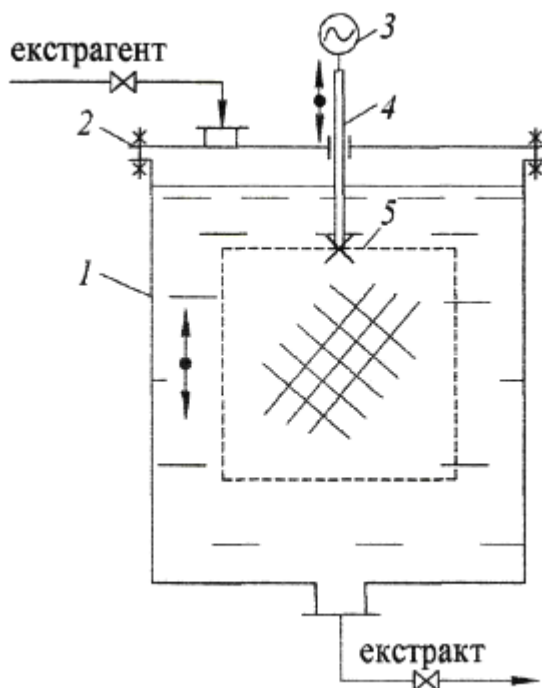
вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601

(UA)

## (54) ВІБРОЕКСТРАКТОР ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ З ЖОРСТКИМ КОНТЕЙНЕРОМ

## (57) Реферат:

Віброекстрактор періодичної дії з жорстким контейнером містить циліндричний корпус з кришкою та віброприводом, з'єднаним через вібруючий шток з проникним для екстрагенту контейнером, та штуцерами введення екстрагенту і відведення екстракту. Контейнер виготовлено із суцільного жорсткого матеріалу.



UA 143982 U

## Додаток С



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **143983**

(13) **U**

(51) МПК

**B01D 11/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

### (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                               |                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: <b>u 2020 01227</b>                                        | (72) Винахідник(и):<br><b>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA),<br/>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br/>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br/>Чорний Валентин Миколайович (UA)</b> |
| (22) Дата подання заявки: <b>25.02.2020</b>                                   |                                                                                                                                                                              |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права на корисну<br>модель: <b>25.08.2020</b>  |                                                                                                                                                                              |
| (46) Публікація відомостей<br>про видачу патенту: <b>25.08.2020, Бюл.№ 16</b> | (73) Власник(и):<br><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br/>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br/>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601<br/>(UA)</b>                                          |

### (54) ВІБРОЕКСТРАКТОР ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ

#### (57) Реферат:

Віброекстрактор періодичної дії містить циліндричний корпус з кришкою та віброприводом, з'єднаним через вібруючий шток з проникним для екстрагенту гнучким контейнером, та штуцери введення екстрагенту і виведення екстракту. Контейнер виконано у вигляді суцільної проникної для екстрагенту поверхні, закріпленої на верхньому фланці із вібруючим штоком.

**UA 143983 U**

# Додаток С



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146699

(13) U

(51) МПК

B01D 11/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                    |                      |                               |                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки:                                                 | u 2020 06911         | (72) Винахідник(и):           | Чорний Валентин Миколайович (UA),<br>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA) |
| (22) Дата подання заявки:                                          | 28.10.2020           | (73) Володілець (володільці): | НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601<br>(UA)                                       |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: | 11.03.2021           |                               |                                                                                                                                             |
| (46) Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію:          | 10.03.2021, Бюл.№ 10 |                               |                                                                                                                                             |

## (54) ВІБРОЕКСТРАКТОР ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ З НАДВИСОКОЧАСТОТНОЮ КАМЕРОЮ

### (57) Реферат:

Віброекстрактор періодичної дії з надвисокочастотною камерою містить циліндричний корпус з кришкою та віброприводом, з'єднаним через вібруючий шток з проникним для екстрагента та надвисокочастотних хвиль гнучким контейнером, та штуцерами введення екстрагента і відведення екстракту. При цьому корпус складається із двох секцій, розділених проникною для контейнера гнучкою перегородкою, верхня секція якого обладнана магнітроном для надвисокочастотної обробки сировини.

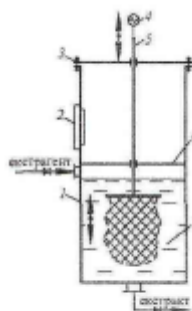


Fig. 1

UA 146699 U



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146700

(13) U

(51) МПК

B01D 11/02 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

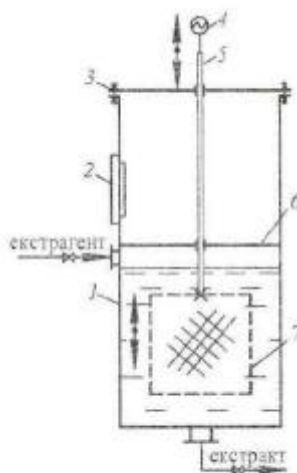
## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                    |                      |                               |                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки:                                                 | u 2020 06912         | (72) Винахідник(и):           | Чорний Валентин Миколайович (UA),<br>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA) |
| (22) Дата подання заявки:                                          | 28.10.2020           | (73) Володілець (володільці): | НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601<br>(UA)                                       |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: | 11.03.2021           |                               |                                                                                                                                             |
| (46) Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію:          | 10.03.2021, Бюл.№ 10 |                               |                                                                                                                                             |

## (54) ВІБРОЕКСТРАКТОР ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ З НВЧ КАМЕРОЮ

## (57) Реферат:

Віброекстрактор періодичної дії з надвисокочастотною камерою містить циліндричний корпус з кришкою та віброприводом, з'єднаним через вібруючий шток з проникним для екстрагента та надвисокочастотних хвиль контейнером, який виготовлено із суцільного жорсткого матеріалу, та штуцерами введення екстрагента і відведення екстракту, згідно з корисною моделлю корпус складається із двох секцій, розділених проникною для контейнера гнучкою перегородкою, верхня секція якого обладнана магнітроном для надвисокочастотної обробки сировини.



Фіг. 1



# Додаток С



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **146711** (13) **U**  
(51) МПК (2021.01)  
**C09F 1/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                                       |                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: <b>u 2020 07163</b>                                                | (72) Винахідник(и):<br><b>Чорний Валентин Миколайович (UA),<br/>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br/>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br/>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA)</b> |
| (22) Дата подання заявки: <b>09.11.2020</b>                                           |                                                                                                                                                                              |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: <b>11.03.2021</b>  |                                                                                                                                                                              |
| (46) Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію: <b>10.03.2021, Бюл.№ 10</b> | (73) Володілець (володільці):<br><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br/>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br/>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601<br/>(UA)</b>                             |

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СПИРТОВОГО ЕКСТРАКТУ З БУРШТИНУ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання спиртового екстракту з бурштину включає очищення і подрібнення сировини, заливання її екстрагентом, екстрагування бурштину при перемішуванні, зливання суміші та її фільтрацію для розділення шроту та екстракту. При цьому як екстрагент використовується спиртовий розчинник. Процес екстрагування проводять із застосуванням низькочастотних механічних коливань частотою 3-9 Гц протягом 40-80 хвилин за температури 50-75 °С, а гідромодуль розчинник:бурштин складає 4:1-10:1.

UA 146711 U

# Додаток С



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147221** (13) **U**  
(51) МПК (2021.01)  
**C09F 1/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) Номер заявки: <b>u 2020 07157</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>09.11.2020</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>22.04.2021</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>21.04.2021, Бюл.№ 16</b></p> | <p>(72) Винахідник(и):<br/><b>Чорний Валентин Миколайович (UA),<br/>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br/>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br/>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці):<br/><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br/>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br/>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</b></p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ВОДНОГО ЕКСТРАКТУ БУРШТИНУ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання водного екстракту бурштину включає очищення і подрібнення сировини, заливання її екстрагентом, екстрагування бурштину при перемішуванні, зливання суміші та її фільтрацію для розділення шроту та екстракту. Як екстрагент використовується малополярний розчинник. До отриманого екстракту бурштину додається вода з утворенням рідинної суміші та з подальшим вилученням малополярного розчинника із цієї суміші методом перегонки за температури кипіння розчинника 55-80 °С.

UA 147221 U

# Додаток С



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **147222** (13) **U**  
(51) МПК (2021.01)  
**C09F 1/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                                       |                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: <b>u 2020 07160</b>                                                | (72) Винахідник(и):<br><b>Чорний Валентин Миколайович (UA),<br/>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br/>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br/>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA)</b> |
| (22) Дата подання заявки: <b>09.11.2020</b>                                           |                                                                                                                                                                              |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: <b>22.04.2021</b>  |                                                                                                                                                                              |
| (46) Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію: <b>21.04.2021, Бюл.№ 16</b> | (73) Володілець (володільці):<br><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br/>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br/>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601<br/>(UA)</b>                             |

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПРОЗОРОГО ВОДНОГО ЕКСТРАКТУ БУРШТИНУ

### (57) Реферат:

Спосіб отримання прозорого водного екстракту бурштину включає очищення і подрібнення сировини, заливання її екстрагентом, екстрагування бурштину при перемішуванні, зливання суміші та її фільтрацію для розділення шроту та екстракту. Як екстрагент використовується малополярний розчинник. До отриманого екстракту бурштину додається вода з утворенням рідинної суміші та з подальшим вилученням малополярного розчинника із цієї суміші методом перегонки за температури кипіння розчинника 55-80 °С та очищенням отриманого розчину від колоїдних частинок шляхом мікрофільтрації із застосуванням фільтраційних мембран із розмірами пор 0,3-0,2 мкм.

**UA 147222 U**

## Додаток С



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **147220**

(13) **U**

(51) МПК

**B01D 11/02** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

### (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|                                                                                       |                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Номер заявки: <b>u 2020 07156</b>                                                | (72) Винахідник(и):<br><b>Чорний Валентин Миколайович (UA),<br/>Мисюра Тарас Григорович (UA),<br/>Попова Наталія Вікторівна (UA),<br/>Зав'ялов Володимир Леонідович (UA)</b> |
| (22) Дата подання заявки: <b>09.11.2020</b>                                           |                                                                                                                                                                              |
| (24) Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: <b>22.04.2021</b>  |                                                                                                                                                                              |
| (46) Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію: <b>21.04.2021, Бюл.№ 16</b> | (73) Володілець (володільці):<br><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ<br/>ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,<br/>вул. Володимирська, 68, м. Київ-33,<br/>01601 (UA)</b>                             |

### (54) ЛІНІЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОЗОРОГО ВОДНОГО ЕКСТРАКТУ БУРШТИНУ

#### (57) Реферат:

Лінія виробництва прозорого водного екстракту бурштину складається з послідовно встановлених екстрактора, фільтрпреса, випарної установки, двох купажних чанів. Додатково лінія оснащена дробаркою, збірником екстракту, реактором, підігрівачем екстракту, дистилятором, збірником водного екстракту, мембранним фільтром та збірником прозорого водного екстракту.

UA 147220 U

Генеральний директор,

ТОВ «Мігма»

Артем РОМАНЮК

(керівник організації, підприємства)

« 17 » лютого 2023 р.

## АКТ

## ВПРОВАДЖЕННЯ НАУКОВО-ДОСЛІДНОЇ РОБОТИ

Замовник Товариство з обмеженою відповідальністю «Мігма»  
(найменування організації)

Цим актом підтверджується, що результати роботи:

за напрямом «Інтенсифікація технологічних процесів в харчовій і мікробіологічній промисловості» Держбюджетної кафедральної тематики «Наукові та практичні аспекти забезпечення якості віброекстракційних процесів та систем в харчовій промисловості» (шифр держреєстрації 0117U003474 за кодом тематичної рубрики 65.04.17.0656 від 21.06.17) та «Наукове обґрунтування високоефективних віброекстракційних процесів та апаратів для раціонального перероблення рослинної сировини та її відходів в харчовій промисловості» (шифр держреєстрації 0122U200913 за кодом тематичної рубрики 65.13.23 від 22.09.22) виконаної на тему Наукове обґрунтування та апаратурне оформлення віброекстрагування цільових компонентів з бурштину виконані та готові до впровадження у виробництво на основі одержаних патентів України на корисну модель № 143982, 143983, 146711, 147220, 147221, 147222

(найменування теми, № держ. реєстрації)

кафедри процесів та апаратів харчових виробництв

(найменування кафедри)

вартістю безоплатно

(цифрами та прописом)

яка виконувалася з 01.09.2019 по 17.02.2023

(термін виконання)

впроваджені ТОВ «Мігма»

(найменування підприємства, де здійснювалось впровадження)

1. Вид впроваджених результатів технологія виробництва продукту

(експлуатація виробу, роботи, технології; виробництво виробу, роботи, технології, функціонування систем)

2. Характеристика масштабу впровадження унікальне

(унікальне, поодинокі, партія, масове, серійне)

3. Форма впровадження:

Методика (метод) внутрішнє впровадження технології виробництва екстрактів з бурштину та апаратурне оформлення процесу відповідно патенту України на винахід №147220 «Лінія виробництва прозорого водного екстракту бурштину» опубл. 22.04.2021 р.

4. Новизна результатів науково-дослідних робіт: якісно нові

(піонерське, принципово нові, якісно нові, модифікація старих розробок)

**5. Дослідно-промислова перевірка** після виготовлення промислового зразка передбачена промислова апробація в умовах виробництва ТОВ «Мігма»

(вказати номер і дату актів випробувань, найменування підприємства, період)

**6. Впроваджені:**

- в промислове виробництво

ні

(підрозділ, цех, процес)

- в проектні роботи

ТОВ «Мігма»

(вказати об'єкт, підприємство)

(%, цифрами, прописом)

**7. Соціальний і науково-технічний ефект** Поглиблене перероблення бурштинової сировини та її відходів у харчовій промисловості. Використання результатів НДР проектними організаціями. Використання в навчальному процесі при підготовці фахівців харчової промисловості.

(охорона навколишнього середовища, надр; оздоровлення та покращення умов праці, удосконалення структури управління

науково-технічних напрямків, спеціальні призначення і т.п.)

**ВІД НУХТ**

Керівник роботи  
доцент, к.т.н. кафедри процесів і апаратів харчових виробництв

підпис

Т.Г. Мисюра

ПІБ

Виконавець  
аспірант кафедри процесів і апаратів харчових виробництв

підпис

В.М. Чорний

ПІБ

**ВІД ПІДПРИЄМСТВА**

Генеральний директор, ТОВ «Мігма»

А.М. Романюк

ПІБ



підпис

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

ТОВ «Мігма»

ІДЕНТИФІКАЦІЙНИЙ КОД 41995069

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО з обмеженою відповідальністю

## Додаток У

### **Розрахунок орієнтовної економічної ефективності від впровадження у виробництво вібраційного екстрактора**

Традиційні промислові методи вилучення цільових компонентів мають свої обмеження, пов'язані з певними проблемами, які виникають у екстракторах. Зокрема, ці проблеми включають ефект екранування, байпасні та застійні зони, що зменшують активну поверхню фазової взаємодії. Усі ці проблеми спричиняють зменшення ефективності вилучення цільових компонентів. Однак, запропонована конструкція віброекстрактора періодичної дії з жорстким контейнером може подолати ці обмеження і поліпшити процес вилучення цільових компонентів.

Цей проект має на меті впровадження екстрактора з періодичною дією, що має вібраційну систему перемішування. Ця конструкція дозволяє забезпечити постійне оновлення поверхні фазового контакту між екстрагентом і сировиною у всьому робочому об'ємі пристрою. Як наслідок, це призводить до збільшення продуктивності екстрактора вилучення сухих речовин під час виробництва екстрактів. Крім того, такий екстрактор може бути використаний у малотонажних виробництвах. Розроблений екстрактор відноситься до технологічного обладнання, що застосовується в харчовій та фармацевтичній промисловості. Він здатний ефективно використовуватись у процесі виробництва екстрактів з бурштину. При русі контейнера у зворотно-поступальному напрямку відбувається створення турбулентних пульсуючих потоків. Ці потоки спрямовані як до периферії апарата, так і до його центральної частини. Вони допомагають усунути застійні зони і сприяють інтенсифікації процесу екстрагування на мікро– і макрорівні.

Оригінальна конструкція контейнера, а також можливість регулювання амплітуди та частоти коливань в достатньому діапазоні дозволяють обробляти структуру твердого тіла, таку як бурштин. Це значно підсилює процес екстрагування та скорочує його тривалість. Завдяки цим особливостям



екстрактора можливо досягти більш ефективного вилучення компонентів з бурштину та зменшити час, необхідний для проведення процесу.

У процесі екстрагування з використанням вібросистеми у вигляді жорсткого контейнера, створюються потужні турбулізуючі струмені, які забезпечують постійне оновлення поверхні контакту між рідкою і твердою фазами. Це також призводить до рівномірного розподілу енергії у всьому робочому об'ємі апарата. Використання такого екстрактора в процесі екстрагування з бурштину дозволяє досягти значного збільшення продуктивності виробництва екстрактів за рахунок вилучення більшої кількості цільових компонентів. Як зазначено в порівняльному аналізі способів екстрагування в цій дисертації, досягнути рівноважної концентрації системи при віброекстрагування вдається за 220 хв, тоді як традиційний перколяційний метод триває довше і становить 380 хв. Отже, з огляду на очевидну економічну доцільність та технічну можливість впровадження нового вібраційного екстрактора, використання його виробництвом екстрактів з бурштину є обґрунтованим рішенням. Крім того, проведення електроіскрового оброблення сировини перед екстрагуванням дозволить отримати вдвічі вищий вихід сухих речовин, що можна також розглядати як спосіб інтенсифікації процесу. При цьому відомо, що для оброблення 1 кг сировини необхідно витратити 1,4 кВт енергії. Економічна ефективність даної розробки може бути підтверджена подальшими розрахунками.

#### **Розрахунок одночасних капітальних витрат на впровадження заходів.**

Капітальні витрати або початкові інвестиції розраховуються за наступною формулою:

$$\Pi = B + M + T + 3C, \quad (1)$$

де  $B = 240\,000$  грн. – вартість обладнання, що встановлюється;



**Перелік обладнання, що підлягає встановленню**

| № з/п  | Найменування обладнання                     | Вартість обладнання, грн. |
|--------|---------------------------------------------|---------------------------|
| 1.     | Віброекстрактор                             | 210 000                   |
| 2.     | Допоміжне устаткування (насос, вакуумнасос) | 30 000                    |
| Всього |                                             | 240 000                   |

М – витрати на монтаж нового устаткування (8-10%  $V_M$ ), М = 24 000 грн.;

Т – транспортні витрати (4–5%  $V_M$ ), Т = 12 000 грн.; ЗС – заготівельно – складські роботи (1%  $V_M$ ), ЗС = 2 400 грн.;

$$\Pi = 240\,000 + 24\,000 + 12\,000 + 2\,400 = 278\,400 \text{ грн.}$$

Початкові інвестиції із врахуванням ПДВ будуть:  $\Pi_{\text{ПДВ}} = \Pi \cdot 1,2$ , (2)  
де 1,2 – коефіцієнт, що враховує ПДВ.

$$\Pi_{\text{ПДВ}} = 278\,400 \cdot 1,2 = 334\,080 \text{ грн.}$$

**Визначення зміни поточних витрат від впровадження  
віброекстрактора**

**Вихідні дані до розрахунку економічної ефективності від  
впровадження у виробництво вібраційного екстрактора**

| Показники                         | Одиниці виміру | Підстава |                          |
|-----------------------------------|----------------|----------|--------------------------|
| 1. Технічна продуктивність        | л/год.         | 30       | Дані технічного паспорту |
| 2. Тривалість зміни               | год.           | 8        | Дані заводу              |
| 3. Кількість змін                 | шт.            | 1        | Дані заводу              |
| 4. Вартість машини                | грн.           | 240000   | Дані заводу              |
| 5. Термін служби                  | роки           | 7        | Дані технічного паспорту |
| 6. Чисельність персоналу на зміну | ос.            | 1        | Дані заводу              |
| 7. Годинна тарифна ставка         | грн./год.      | 75       | Дані заводу              |

|                                              |                       |        |                          |
|----------------------------------------------|-----------------------|--------|--------------------------|
| 8. Відрахування у соціальні фонди            | % фонду зарплати      | 38,08  | Нормативні дані          |
| 9. Витрати на охорону праці                  | % фонду зарплати      | 8      | Дані заводу              |
| 10. Відрахування у фонд страхування майна    | % вартості обладнання | 0,17   | Нормативні дані          |
| 11. Вартість 1 кВт·год                       | грн.                  | 5,05   | Дані заводу              |
| 12. Річна норма амортизації                  | % вартості обладнання | 21,925 | Нормативні дані          |
| 13. Витрати на ремонт                        | % вартості обладнання | 5      | Дані заводу              |
| 14. Кількість робочих днів на рік            | дні                   | 220    | Дані заводу              |
| 15. Коефіцієнт експлуатаційної надійності    | ----                  | 0,95   | Дані технічного паспорту |
| 16. Потужність електродвигуна електроприводу | кВт                   | 1,5    | Дані технічного паспорту |
| Ставка дисконту річна                        | %                     | 18     | Нормативні дані          |

а) розрахунок зміни витрат за статтею „Паливо та енергія на технологічні цілі”:

$$B_E = \frac{P_{вст} \cdot K_{вик} \cdot K_{втр} \cdot K_{зав} \cdot T \cdot Ц}{\cos \varphi}, \quad (3)$$

де  $P_{вст}$  – встановлена потужність, кВт;

$K_{вик}$  – коефіцієнт використання потужності,  $K_{вик} = 0,92$ ;

$K_{втр}$  – коефіцієнт втрат в проводці,  $K_{втр} = 1,06$ ;

$K_{зав}$  – коефіцієнт завантаження у часі,  $K_{зав} = 0,65$ ;

$T$  – річний фонд часу розрахунковий,  $T = 1760$  год.;

$Ц$  - ціна однієї кВт·год, грн.;

$\cos \varphi$  – ККД двигунів.

$$\hat{A}_A = \frac{1,5 \cdot 1,06 \cdot 0,65 \cdot 1760 \cdot 0,38}{0,7} = 691,2 \text{ кВт·год} / \text{год.}$$

12 073 грн

б) розрахунок зміни витрат за статтею "Утримання та експлуатація обладнання" до якої входить:

- „Амортизація”:

$$B_A = C_M \cdot 0,21925, \quad (4)$$

де  $C_M = 240000$  грн. – ціна віброекстрактора;

0,21925 – коефіцієнт, що враховує річну норму амортизації.

$$B_A = 240000 \cdot 0,21925 = 52620 \text{ грн.}$$

- „Ремонт”:

$$B_P = C_M \cdot K_P, \quad (5)$$

$K_P = 5\%$  – коефіцієнт, що враховує витрати на ремонт.

$$B_P = 240000 \cdot 0,05 = 12000 \text{ грн.}$$

- „Відрахування у фонд страхування майна”:

$$B_{FC} = C_M \cdot 0,0017, \quad (6)$$

де 0,0017 – коефіцієнт, що враховує витрати на відрахування у фонд страхування майна.

$$B_{FC} = 240000 \cdot 0,0017 = 408 \text{ грн.}$$

в) розрахунок зміни витрат за статтею „Зарплата основних робітників”:

$$B_{ЗП} = Ч \cdot Т \cdot З \cdot Д \cdot С \cdot 1,35 \cdot 1,1, \quad (7)$$

де  $Ч = 1$  чел. – чисельність персоналу на зміну;

$Т = 8$  год. – тривалість однієї зміни;

$З = 1$  зміна – кількість змін за добу;

$Д = 220$  днів – кількість робочих днів на рік;

$С = 75$  грн./год. – годинна тарифна ставка робітника;

1,35 – коефіцієнт, що враховує витрати на премії;

1,1 – коефіцієнт, що враховує витрати на додаткові заробітні плати.

$$B_{ЗП} = 1 \cdot 8 \cdot 1 \cdot 220 \cdot 75 \cdot 1,35 \cdot 1,1 = 196020 \text{ грн.}$$

г) розрахунок зміни витрат за статтею „Відрахування у соціальні фонди”:

$$B_{CF} = B_{ЗП} \cdot 0,3808, \quad (8)$$

де  $V_{зп} = 196020$  грн. – відрахування на заробітну плату обслуговуючого персоналу; 0,3808 – коефіцієнт, що враховує витрати на відрахування у соціальні фонди.

$$V_{сф} = 196020 \cdot 0,3808 = 74644 \text{ грн.}$$

д) розрахунок зміни витрат за статтею „Охорона праці”:

$$V_{оп} = V_{зп} \cdot 0,08, \quad (9)$$

0,08 – коефіцієнт, що враховує витрати на відрахування на охорону праці.

$$V_{оп} = 196020 \cdot 0,08 = 15682 \text{ грн.}$$

е) розрахунок за статтею "Основна та допоміжна сировина":

1) Норма витрат бурштину становить 2 кг на одну годину при вартості 740 грн. за 1 кг.

2) Витрати етанолу з врахуванням його рекуперації та втрат становлять 0,5 л. на 1 годину при вартості 120 грн. за 1 л.

$$740 \cdot 2 + 120 \cdot 0,5 = 1480 + 60 = 1540 \text{ грн.}$$

На весь обсяг виробництва відповідно  $1540 \cdot 1760 = 2\,710\,400$  грн.

Розрахунок зведених поточних витрат подамо у вигляді таблиці 3.

*Таблиця У.3*

#### Статті калькуляції, що змінюються (на весь обсяг)

| Статті витрат                                      | Значення  |
|----------------------------------------------------|-----------|
|                                                    | грн.      |
| 1. Основна та допоміжна сировина                   | 2 710 400 |
| 2. Паливо та енергія на технологічні цілі          | 12 073    |
| 3. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання |           |
| - амортизація                                      | 52 620    |
| - ремонт                                           | 12 000    |
| - страхування                                      | 408       |
| 4. Зарплата основних робітників                    | 196 020   |
| 5. Відрахування до соціальних фондів               | 74 644    |

|                  |           |
|------------------|-----------|
| 6. Охорона праці | 15 682    |
| Всього           | 3 073 847 |

Прибуток становить:  $\Delta\Pi = 792\,000$  грн.

**Визначення основних і допоміжних показників економічної ефективності впровадження віброекстрактора, оцінка строку повернення інвестицій.**

Оцінку ефективності заходів, що впроваджуються проводимо за методом дисконтування.

а) чистий генерований грошовий потік:

$$\text{ЧГП} = (\Delta\Pi - \text{п}) + A = 0,75 \cdot \Delta\Pi + A, \quad (10)$$

де  $(0,75 \cdot \Delta\Pi)$  – чистий додатковий прибуток;  $A = 52\,620$  грн. – витрати на „Амортизацію”.

$$\text{ЧГП} = (\Delta\Pi - \text{п}) + A = 0,75 \cdot \Delta\Pi + A = 0,75 \cdot 792\,000 + 52\,620 = 844\,620 \text{ грн.}$$

б) тривалість життєвого циклу проекту:

$$T_{\text{ж.ц.}} = 100 / 21,925 = 4,75 \approx 5 \text{ років.}$$

в) чиста теперішня вартість проекту:

$$\text{ЧТВ} = \sum_{t=0}^5 \frac{\text{ЧГП}(t)}{(1+p)^t} - \text{ПІ}_{\text{ПДВ}}, \quad (11)$$

де  $\text{ЧГП} = 844\,620$  грн. – чистий генерований грошовий потік;  $p$  – ставка дисконту;  $\text{ПІ}_{\text{ПДВ}} = 334\,080$  грн. – початкові інвестиції з урахуванням ПДВ.

$$\text{ТВ}_1 = 844\,620 / (1 + 0,18)^1 = 715\,780 \text{ грн.}$$

$$\text{ТВ}_2 = 844\,620 / (1 + 0,18)^2 = 606\,593 \text{ грн.}$$

$$\text{ТВ}_3 = 844\,620 / (1 + 0,18)^3 = 514\,062 \text{ грн.}$$

$$\text{ТВ}_4 = 844\,620 / (1 + 0,18)^4 = 435\,663 \text{ грн.}$$

$$\text{ТВ}_5 = 844\,620 / (1 + 0,18)^5 = 369\,152 \text{ грн.}$$

$$\text{ТВ}_{\text{заг.}} = 2\,641\,220 \text{ грн.}$$

$$\text{ЧТВ} = 2\,641\,220 - 334\,080 = 2\,307\,140 \text{ грн.}$$

г) індекс доходності:

$$ID = TV_{\text{заг.}} / \Pi_{\text{ПДВ}}, \quad (12)$$

де  $TV_{\text{заг.}} = 2\,641\,220$  грн. – теперішня вартість проекту;

$$ID = 2\,641\,220 / 334\,080 = 7,9; \quad ID > 0$$

д) середньорічна теперішня вартість:

$$СТВ = TV_{\text{заг.}} / T_{\text{ж.ц.}}, \quad (13)$$

де  $T_{\text{ж.ц.}} = 5$  років – тривалість життєвого циклу проекту.

$$СТВ = 2\,641\,220 / 5 = 528\,244 \text{ грн.}$$

е) дисконтований гарантований термін повернення інвестиції:

$$T_{\text{дис}} = \Pi_{\text{ПДВ}} / СТВ, \quad (14)$$

$$T_{\text{дис}} = 334\,080 / 528\,244 = 0,6 \text{ р.}$$

є) недисконтований термін повернення інвестицій:

$$T_{\text{н}} = \Pi_{\text{ПДВ}} / \text{ЧГП}, \quad (15)$$

$$T_{\text{н}} = 334\,080 / 844\,620 = 0,4 \text{ року}$$

ж) індекс рентабельності:

$$I_p = \Delta\Pi \cdot 0,75 / \Pi_{\text{ПДВ}}, \quad (16)$$

де  $(0,75 \cdot \Delta\Pi)$  – чистий додатковий прибуток;

$$I_p = 0,75 \cdot \Delta\Pi / \Pi_{\text{ПДВ}} = 0,75 \cdot 792\,000 / 334\,080 = 1,78.$$

Виконане техніко-економічне обґрунтування та розрахунки економічної ефективності методом дисконтування свідчать про високу економічну доцільність даної розробки.

Так  $ID = 7,9$ , що означає, що сумарна дисконтована віддача проекту в 7,9 разів перевищує інвестиційні вкладання.

Чиста теперішня вартість проекту (ЧТВ) дорівнює 2 307 140 грн., інакше кажучи перекриття початкових інвестицій відбувається за рахунок віддачі у розмірі 2 307 140 грн.

Дисконтований період повернення інвестицій складає 0,6 року (не перевищує періоду життєвого циклу проекту - 5-ти років).

Розрахуємо основні показники діяльності підприємства:

1) Загальний обсяг виробництва продукції дорівнює:  $30 \cdot 1760 = 52\,800$  л.

2) Обсяг виробництва у вартісному виразі:

$$52\,800 \cdot 73,22 = 3\,865\,847 \text{ грн.}$$

3) Загальний приріст прибутку:

$$3\,865\,847 - 3\,073\,847 = 792\,000 \text{ грн.}$$

4) Приріст чистого прибутку становить:  $792\,000 \cdot 0,75 = 594\,000$  грн.

5) Продуктивність праці складає:

- у вартісному виразі:  $3\,865\,847 / 1 = 3\,865\,847$  грн./чол.

- у натуральному виразі:  $52\,800 / 1 = 52\,800$  л./чол.

Основні показники ефективності зведемо до таблиці 4.

*Таблиця У.4*

**Техніко-економічні показники проекту**

| №  | Показники                                                            | Одиниці виміру         | Проект              |
|----|----------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|
| 1  | Виробнича потужність                                                 | л/год                  | 30                  |
| 2  | Виробнича програма у натуральному виразі<br>вартісному виразі        | л/рік<br>тис.грн / рік | 52 800<br>3 865 847 |
| 3  | Чисельність робітників основного виробництва $\text{Ч}_{\text{пвп}}$ | чол.                   | 1                   |
| 4  | Приріст продуктивності праці                                         | л/чол.                 | 52 800              |
| 5  | Додаткові капітальні витрати                                         | грн.                   | 334 080             |
| 6  | Загальний прибуток                                                   | грн.                   | 792 000             |
| 7  | Чистий прибуток                                                      | грн.                   | 594 000             |
| 8  | Дисконтований термін окупності                                       | роки                   | 0,6                 |
| 9  | Індекс прибутковості                                                 | -                      | 1,78                |
| 10 | Індекс доходності.                                                   | -                      | 7,9                 |

|    |                                                        |      |           |
|----|--------------------------------------------------------|------|-----------|
| 11 | Період повернення інвестицій (звичайний)               | роки | 0,4       |
| 12 | Чистий приведений дохід (або чиста теперішня вартість) | грн. | 2 307 140 |

Після проведення розрахунків можна зробити висновок, що даний проект слід впроваджувати, він є економічно-ефективним. Про це свідчать такі показники, як:

- індекс доходності  $ID = 7,9$ ,  $7,9 > 1$
- індекс прибутковості  $IP = 1,78$ ,  $1,78 > 0$
- гарантовано проект окупається за 5 місяців.