

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут (факультет) Навчально-науковий інститут харчових технологій**

**Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів**

**«До захисту в ЕК»**

Директор інституту ННІХТ

Оксана КОЧУБЕЙ-ЛИТВИНЕНКО

(підпис)

(Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_» лютого 2024 р.

**«До захисту допущено»**

Завідувач кафедри ТЖХТ

Тамара НОСЕНКО

(підпис)

(Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_» лютого 2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної програми Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів

на тему: Розробка технології одержання харчового поліпшувача на основі осадженого фосфату

Виконав: здобувач(ка) 2 курсу, групи ХТ-2-14М

КРАМАРЕНКО Мирослава Олександрівна

(ПРІЗВИЩЕ, Ім'я, по батькові повністю)

(підпис)

Керівник ФЕСИЧ Ігор Володимирович

(ПРІЗВИЩЕ, ім'я та по батькові повністю)

(підпис)

Консультанти

(прізвище та ініціали)

(підпис)

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент НЕДІЛЬКО Сергій

(ПРІЗВИЩЕ Ім'я)

(підпис)

Я як здобувач(ка) Національного університету харчових технологій розумію і підтримую політику університету з академічної доброчесності. Я не надавав(-ла) і не одержував(-ла) незарядженої допомоги під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Здобувач(ка) \_\_\_\_\_ Мирослава КРАМАРЕНКО

(підпис)

Київ – 2024 р.

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Інститут Навчально-науковий інститут харчових технологій

Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія  
(код і назва)

Освітньо-професійна програма Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів  
(назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри ТЖХТ

Тамара НОСЕНКО

“06” листопада 2023 року

## З А В Д А Н Н Я

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Крамаренко Мирослави Олександрівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розробка технології одержання харчового поліпшувача на основі осадженого фосфату

керівник роботи Фесич Ігор Володимирович, к.х.н., доц.,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвержені наказом закладу вищої освіти від 06 листопада 2023 року № 906-кв

2. Строк подання здобувачем роботи 01.02.2024 р

3. Вихідні дані до роботи: Виробництво 1300 кг/добу готового продукту у вигляді суміші фосфатів кальцію, одержаних методом осадження з ортофосфатної кислоти і кальцію нітрату кальцію

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, аналітичний огляд науково-технічної літератури, об'єкти та методи досліджень, експериментальна частина, технологічна частина, розрахунок економічної ефективності, охорона навколишнього середовища, охорона праці, висновки, список використаної літератури

5. Перелік графічного матеріалу

Лист 1. Принципова-технологічна схема, формат аркушу А1

Лист 2. Апаратурно-технологічна схема, формат аркушу А1

## 6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	ВСТУП	06.11.2023	
2	РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	06.11.2023-09.11.2023	
3	РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	10.11.2023-17.11.2023	
4	РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	18.11.2023-29.11.2023	
5	РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	30.11.2023-07.12.2023	
6	РОЗДІЛ 5 РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ	08.12.2023-15.12.2023	
7	РОЗДІЛ 6 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	16.12.2023-21.12.2023	
8	РОЗДІЛ 7. ОХОРОНА ПРАЦІ	22.12.2023-29.12.2023	
9	ВИСНОВКИ	30.12.2023-05.01.2024	
10	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	06.11.2023-07.01.2024	
11	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ПРИНЦИПОВА-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА	10.11.2023-18.11.2023	
12	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА	10.11.2023-09.01.2024	
13	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ТЕХНІЧНИЙ ПРЕКТ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВІДДІЛЕНЬ З КОМПАНОВКОЮ ОБЛАДНАННЯ	10.11.2023-10.01.2024	
14	ПЕРЕДЗАХИСТ, ПЕРЕВІРКА НА АКАДЕМПЛАГІАТ, РЕЦЕНЗУВАННЯ КР	21.01.2024-31.01.2024	

**Здобувач** \_\_\_\_\_  
(підпис)

**Мирослава КРАМАРЕНКО**  
(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

**Керівник роботи** \_\_\_\_\_  
(підпис)

**Ігор ФЕСИЧ**  
(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

### **Крамаренко М.О. Розробка технології одержання харчового поліпшувача на основі осадженого фосфату**

Пояснювальна записка: 95 с., 18 рис., 10 табл. 60 літературних джерел.

Графічна частина: 2 креслення формату А-1.

Описано синтез гідроксиапатиту методом преципітації з використанням ортофосфатної кислоти і кальцієвої селітри. Дослідження, проведені методами рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії показали, що отриманий порошкоподібний матеріал у вигляді глобул мікронних розмірів (4-5  $\mu\text{m}$ ) є однофазним, термічно стабільним до 700 °С, морфологічно однорідним. Глобули складаються з нанокристалів із середніми розмірами близько 50 нм.

Обґрунтовано вибір оптимальної технології отримання гідрокальцій фосфату та розглянуто шляхи її удосконалення. Охарактеризовано фізико-хімічні властивості фосфати кальцію та сфери його застосування. Запропоновано принципово-технологічну схему технології отримання гідрофосфату кальцію. Розраховано матеріальний баланс, виробництва. Проведено підбір основного технологічного обладнання за всіма стадіями технологічного процесу.

Запропоновано заходи з організації контролю якості сироватки, заходи з охорони праці на виробництві та заходи з охорони довкілля та обґрунтовано екологічну безпеку запропонованої технології.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ФОСФАТ КАЛЬЦІЮ, ОСАДЖЕННЯ, ТЕХНОЛОГІЯ, ВИСУШУВАННЯ, МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС, ФОСФАТНІ ПОЛІПШУВАЧІ

## **ABSTRACT**

### **Kramarenko M.O. Development of a technology for obtaining a food improver based on precipitated phosphate**

Explanatory note: 95 p., 18 figures, 10 tables. 60 literary sources.

Graphic part: 2 drawings in A-1 format.

The master's thesis consists of an introduction, seven chapters, conclusions and a list of used literature. The total volume is 95 pages, 60 sources.

Describes the synthesis of hydroxyapatite by the precipitation method using orthophosphate acid and calcium nitrate. Studies conducted by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy showed that the obtained powdered material in the form of micron-sized globules (4-5  $\mu\text{m}$ ) is single-phase, thermally stable up to 700 °C, and morphologically homogeneous. Globules consist of nanocrystals with an average size of about 50 nm.

The choice of the optimal technology for obtaining hydrocalcium phosphate is substantiated and ways of its improvement are considered. The physico-chemical properties of calcium phosphate and its fields of application are characterized. A principle-technological scheme of the technology for obtaining calcium hydrogen phosphate is proposed. The material balance, production is calculated. Selection of the main technological equipment for all stages of the technological process was carried out.

Measures for the organization of serum quality control, measures for labor protection in production and measures for environmental protection are proposed, and the environmental safety of the proposed technology is substantiated.

**KEY WORDS: CALCIUM PHOSPHATE, PRECISION, TECHNOLOGY, DRYING, MATERIAL BALANCE, PHOSPHATE IMPROVERS**

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГАП – гідроксиапатит

$\alpha$ -ТКФ – трикальційфосфат

$\beta$ -ТКФ – трикальційфосфат

КФК – кальцій-фосфатна кераміка

РФА – рентгенофазний аналіз

МА – мікроаналіз

РД – рентгеноструктурна дифрактометрія

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	5
РОЗДІЛ 1 Аналітичний огляд науково-технічної літератури	
1.1 Фосфатні поліпшувачі в харчових технологіях.....	11
1.2 Властивості фосфатів кальцію .....	15
1.3 Хімічні властивості добавки.....	17
1.5 Застосування фосфотного поліпшувача.....	21
1.6 Аналіз існуючих технологій виробництва.....	21
1.6.1 Метод сумісного осадження.....	23
1.6.2 Твердофазний метод.....	25
РОЗДІЛ II ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1 Об'єкти дослідження.....	27
2.2 Методи та засоби дослідження.....	31
РОЗДІЛ III ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
3.1 Вивчення фазового складу нанокристалічного гідроксоапатиту.....	35
3.2 Визначення розміру кристалітів та деформації решітки гідроксоапатиту....	40
3.3 ІЧ спектроскопічні дослідження порошку гідроксоапатиту.....	43
3.4 Математичний опис проведеного дослідження.....	47
РОЗДІЛ IV ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	
4.1 Опис інноваційної апаратурно-технологічної схеми.....	47
4.2 Розрахунок матеріального балансу.....	53
4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання.....	59
4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва.....	65
4.5 Контроль якості готової продукції.....	68
РОЗДІЛ V РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ.....	72
Розділ VI ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	77
РОЗДІЛ VII ОХОРОНА ПРАЦІ	
7.1 Вимоги при роботі з фосфатом кальцію.....	86
7.2 Робота з їдкими хімічними речовинами.....	86
7.3 Безпека під час високотемпературних процесів.....	87
7.4 Безпека використання електрообладнання.....	88
7.5 Пожежна безпека.....	88
7.6 Долікарська допомога.....	89
ВИСНОВКИ.....	91
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	92

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Серед неорганічних сполук кальцію і фосфору ортофосфати кальцію становлять особливий інтерес через високу сумісність з кістковою тканиною. Практичне застосування ортофосфатів кальцію, окрім медицини, також включає харчову провисловість, оскільки фосфати є широко використовуваними харчовими добавками.

Кальцій відноситься до важко засвоюваних елементів. У складі харчових продуктів Кальцій знаходиться у вигляді погано розчинних або абсолютно нерозчинних у воді сполук. Тільки дія на них жовчних кислот, що супроводжується утворенням комплексних сполук, дозволяє перевести Кальцій в засвоюваний стан [1].

Оптимальним для засвоєння Кальцію його співвідношення до Фосфору має бути 1:1,5 для дорослих (за деякими даними 1:1), для дітей – 1,25:1, для грудних дітей – 1,5:1. Всмоктування Кальцію зменшується за вмісту в раціоні великої кількості жирів, фітинових кислот (злакові культури), щавлевої кислоти (щавель, шпинат).

Недостатнє надходження Кальцію в організм і навіть незначне зниження його рівня в крові призводить до посилення виділення гормонів паращитовидних залоз (паратгормону). Це посилює виділення Кальцію з кісток в кров, викликаючи демінералізацію кісток, розрідження кісткової тканини (остеопороз). Рекомендована норма споживання Кальцію складає (мг/доба) для дорослих – 800, осіб передпохилого і похилого віку – 1000, вагітних жінок – 300 додатково до норми.

Обмін Фосфору тісно пов'язаний з обміном Кальцію. Біологічна роль фосфатів надзвичайно велика: вони є структурними елементами кісткової тканини, забезпечують проходження обмінних процесів, приймаючи участь в перенесенні енергії (АТФ, АДФ, гуанінфосфати, креатинфосфати); за участю фосфорної кислоти в організмі здійснюється обмін вуглеводів. Фосфор приймає участь в синтезі білку, входячи до складу таких компонентів, як РНК і ДНК.

Найбільша кількість елемента Фосфору знаходиться в молочних продуктах, особливо в сирах, а також в яйцях і яєчних продуктах. М'ясо і риба є важливими джерелами елемента, великі кількості якого містять також ікра, шпроти і деякі інші рибні консерви. Найбільш багатими на солі Фосфору є хрін, капуста качанна, цибуля ріпчаста, морква, буряк. Однак жоден з них не містить одночасно обох макроелементів у сприятливому співвідношенні.

Зараз в Україні дозволені харчові добавки, які містять ортофосфатну кислоту (E 338), фосфати натрію (E 339), калію (E 340), кальцію (E341), амонію (E 342), пірофосфати (E 450), триполіфосфати (E 451) та інші поліфосфати (E 452). Оскільки в гідроксиапатиті кальцію вміст Фосфору до Кальцію становить 1:1,5, харчова добавка на його основі дозволить збагатити продукти фосфором і кальцієм в їх оптимальному співвідношенні і сприятиме покращенню збалансованості раціону харчування через кращу засвоюваність цих макроелементів. Наразі в Україні відсутнє виробництво харчових фосфатів, тому дослідження закономірностей їх синтезу є актуальним і важливим завданням для вітчизняної промисловості.

**Мета роботи** – розробити технологічний спосіб одержання кальцій фосфату у вигляді гідроксиапатиту, встановлення оптимальних умов осадження та вивчити можливість використання синтезованого фосфату в якості харчового поліпшувача в комплексі з органічними кислотами.

**Предмет дослідження** – харчовий поліпшувач на основі фосфату кальцію.

**Об'єкт дослідження** – технологія виробництва фосфату кальцію методом осадження.

**Завдання:**

- на основі аналізу науково–технічної літератури вивчити властивості та сфери застосування фосфатів кальцію, а саме преципітату, ознайомитися з областями застосування в різних галузях промисловості;
- розробити удосконалену принципову та апаратурно–технологічну схеми виробництва харчової добавки E 341;
- розрахувати матеріальний баланс його виробництва;

– здійснити підбір обладнання для виробництва гідрофосфату кальцію.

**Методи досліджень.** Одержання апатиту кальцію складу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  методом осадження. Вивчення фазового складу нанокристалічного гідроксоapatиту проводили за кімнатної температури на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 з використанням  $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). ІЧ-спектроскопічні дослідження проведено за допомогою інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer, США) в діапазоні  $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ . Експериментальний розділ виконано на основі результатів науково-дослідної роботи доцента кафедри неорганічної хімії Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет Фесича І.В. зі співавторами.

**Наукова новизна.** Запропоновано простий, надійний і недорогий технологічний спосіб синтезу харчового поліпшувача кальцію фосфату E 341. Новизною запропонованого підходу було використання ортофосфорної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (масова концентрація  $w = 85\%$ , густина  $\rho = 1,689 \text{ г/мл}$ , чистота «фарм») одночасно як джерела фосфору та осаджувача, що спрощує та здешевлює технологію.

**Практична цінність.** Запропоновано підхід синтезу фосфату кальцію шляхом поетапного приготування преципітату. Використання цього методу вимагає значно нижчих температур відпалу і забезпечує гомогенізацію на іонно-молекулярному рівні, дозволяючи одержувати матеріали з високим ступенем однорідності. Це дозволяє використовувати їх в якості харчових поліпшувачів хлібобулочної і кондитерської продукції без додаткового очищення.

**Апробація:** Скобленко Мирослава, Ігор Фесич. Ідентифікація фазового складу осаджених фосфатів методом рентгенівської дифракції. Матеріали 89-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» 3-7 квітня 2023. Київ: НУХТ. С. 237.

[https://conference.nuft.edu.ua/young/Books%20of%20abstracts/2023/Part\\_2.pdf](https://conference.nuft.edu.ua/young/Books%20of%20abstracts/2023/Part_2.pdf)

# РОЗДІЛ І

## АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Фосфатні поліпшувачі в харчових технологіях

Виробники пропонують все більше перероблених харчових продуктів з високим вмістом харчових добавок, щоб зменшити свої втрати від коротких термінів придатності цих продуктів. Але це призводить до нових ризиків вже для організму людини. Основне занепокоєння викликають фосфати.

Насьогодні немає даних щодо тривалого впливу цих речовин на організм в нетоксичних дозах. Зазвичай, лікарські засоби і хімічні речовини піддають дослідженням щодо хронічної токсичності не більше 24 місяців. Підвищене споживання сполук фосфору протягом десятків років ймовірно і призводить до остеопорозу і інших захворювань у літніх людей.

У харчовій промисловості дозволені такі сполуки фосфору у якості харчових добавок:

- фосфорна кислота (E338) – регулятор кислотності, синергіст антиокиснювачів;
- фосфати натрію (E339) – регулятор кислотності, емульгатор, текстуратор, воло- гоутримуючий агент, стабілізатор, комплексоутворювач;
- фосфат калію (E340) – регулятор кислотності, стабілізатор, емульгатор, волого- утримуючий агент, комплексоутворювач;
- фосфат кальцію (E341) – регулятор кислотності, поліпшувач борошна і хліба, стабілізатор, затверджувач, текстуратор, розпушувач, вологоутримуючий агент, до-бавка, що перешкоджає злежуванню і комкуванню;
- фосфат амонію (E342) – регулятор кислотності, поліпшувач борошна і хліба;
- пірофосфати натрію (E450) – емульгатор, стабілізатор, регулятор кислотності, ро-зпушувач, комплексоутворювач, вологоутримуючий агент;
- трифосфати (E451) – комплексоутворювач, регулятор кислотності, текстуратор;

– поліфосфати (E452) – емульгатор, стабілізатор, комплексоутворювач, текстура-тор, вологоутримуючий агент.

Поліфосфатна харчова добавка E452 включає в себе 5 видів поліфосфатів:

- поліфосфат натрію (E452 I) –  $(\text{NaPO}_3)_n$ ;
- поліфосфат калію (E452 II) –  $(\text{KPO}_3)_n$ ;
- поліфосфат кальцію-натрію (E452 III) –  $(\text{Ca, Na}) (\text{PO}_3)_n$ ;
- поліфосфат кальцію (E452 IV) –  $\text{Ca}_n\text{P}_n\text{O}(3n + 1)$ ;
- поліфосфат амонію (E452 V) –  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  [8].

Харчову добавку E339 використовують в якості регулятора кислотності, стабілізатора забарвлення, стабілізатора консистенції, емульгатора, комплексоутворювача, текстуратор і вологоутримуючий агент при виробництві хлібобулочних і борошняних кондитерських виробів, лікєро-горілочаних виробів, продукції м'ясної, рибної, масложирової, консервної і молочної промисловості [2].

Поліфосфати мають високу вологоутримуючу здатність, яка забезпечує відповідний «свіжий» споживчий вигляд продукції, і разом з тим збільшує вихід кінцевого продукту, наприклад, при використанні у якості харчової добавки для м'ясної та рибної продукції. Залежно від виду катіону та довжини молекулярного ланцюга фосфати здатні тривалий час утримувати рН на належному рівні, що уповільнює зростання мікробного забруднення.

На сьогоднішній день на вітчизняному ринку представлений великий асортимент фосфатних харчових добавок.

Об'єднаний комітет експертів ФАО/ВООЗ з харчових добавок вказує, що найнижчими рівнями фосфору, що викликають перші ознаки кальцифікації нирок, є 0,71 та 0,89% фосфору в їжі. Введення ж 0,9 та 1,3% фосфору з їжею не обумовлює значного ураження нирок. Виходячи з цього, Об'єднаний комітет експертів ФАО/ВООЗ з харчових добавок рекомендував використовувати для регламентування фосфатів у їжі найменший рівень фосфору, при якому виникає нефрокальциноз у щурів, – 1%. Шляхом екстраполяції розраховали мінімальну дозу, здатну викликати нефрокальциноз у людини при щоденному споживанні

харчових продуктів із загальною енергетичною цінністю 2800 ккал: вона дорівнює 6,6 г фосфору на день. Важливим є співвідношення кальцію і фосфору, що визначає роль останнього в їжі.

При токсикологічній оцінці поліфосфатів необхідно враховувати загальне надходження фосфатів в організм, тому що вони є природними компонентами основних харчових продуктів: м'яса, молока, яєць, зернових, овочів, фруктів. Тому рекомендована величина максимального надходження з їжею загальної кількості фосфатів та поліфосфатів, що зустрічаються в їжі, у тому числі у вигляді харчової добавки, що дорівнює 70 мг/кг маси тіла (у перекладі на фосфор). Цей рівень віднесено до раціону із достатнім вмістом кальцію. Якщо ж вміст кальцію в раціоні підвищено, то рівень фосфатів відповідно може бути збільшений. Для сирів, що містять значну кількість кальцію, рівень фосфатів може бути підвищений до 20 г/кг, а молочних продуктів – до 10 г/кг.

В нашій країні у виробництві плавлених сирів застосовуються солі-плавці у кількості 20-25 г/кг сировини, їх фосфати у перерахунку на фосфорний ангідрид — близько 9 р. У варені ковбаси дозволяється додавати суміш фосфатів у перерахунку на фосфорний ангідрид у кількості, не що перевищує 4 г/кг продукту [2].

Також полімери фосфорної кислоти у вигляді E452 додають у рибні і м'ясні продукти, концентрати супів і бульйонів, штучно мінералізовані напої та спеціалізовані напої для спортсменів, сухі і швидкорозчинні чаї, сіль і харчові приправи.

Сучасна харчова промисловість застосовує солі фосфорної кислоти буквально всюди, що в підсумку призводить до надлишку цих мінеральних речовин в організмі людини.

Фосфати, діфосфати і поліфосфати оцінювалися Об'єднаним комітетом експертів FAO / ВООЗ в харчових добавках в кількостях, які використовуються.

Максимально допустиме добове споживання (MTDI) 70 мг / кг маси тіла визначали на підставі найнижчої концентрації фосфору (6600 мг/день), яка викликає нефрокальциноз у щурів. «MTDI перераховується на вміст фосфору і

відноситься до кількості фосфатів, які природно присутні в їжі, і фосфатів, отриманих в результаті використання цих харчових добавок».

Було визнано недоречним встановлювати середньодобове споживання (ADI), оскільки фосфор (у вигляді фосфатів) є необхідною поживною речовиною і обов'язковим компонентом їжі [3].

Максимально допустимим добовим надходженням фосфатів, як затверджено в документі FAO/WHO – 70 мг/кг маси тіла, або 4,9 г/людину/добу [4]. Аналіз раціону сучасної людини з урахуванням продуктової корзини українця, показав, щона сьогоднішній день кожен з нас отримує дозу фосфатів, що перевищують допустиму норму в 7-10 разів. Особливо складно прогнозувати і нормувати фосфати, які містяться в фруктах і овочах, в зв'язку з масовим застосуванням фосфорних добрив. Для людини важливо, щоб фосфор надходив в організм в оптимальному співвідношенні для всмоктування і засвоєння кальцію, а саме 1: 1.

Надмірне надходження в організм фосфатів порушує регуляцію фосфатно-кальцієвого обміну. Надлишок фосфору (фосфатів) в організмі гальмує всмоктування кальцію, що впливає також на функціонування паращитоподібної залози. При надлишку фосфатів в організмі існує ризик виведення кальцію з кісткової тканини, ажно розвитку остеопорозу.

Адекватний баланс фосфору життєвоважливий для підтримки основних клітинних функцій, починаючи від енергетичного обміну до клітинної передачі сигналів. Надмірний рівень фосфатів у продуктах харчування суттєво порушує тонкий баланс фосфатно-кальцієвого обміну в організмі. Це ставить проблему необхідності оцінки реальної кількості вживання фосфатів при сучасному стані використання фосфатних харчових добавок та фосфатних добрив, оцінку ризику таких кількостей фосфатів для здоров'я людини, особливо для дітей та людей похилого віку. Разом з тим актуальним стає розробка методів оцінки наслідків для людини у довгостроковій перспективі тривалого впливу відповідних кількостей фосфатів, які вона споживає разом з продуктами харчування [2].

## 1.2 Властивості фосфатів кальцію

**Фосфатами кальцію** називають групу матеріалів і мінералів, що містять іони кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) разом з неорганічними фосфатними аніонами. Деякі так звані фосфати кальцію також містять оксид і гідроксид. Фосфати кальцію – це білі тверді речовини з поживною цінністю [9] та містяться в тканинах багатьох живих організмів, наприклад, у кістковій тканині і зубній емалі [10]. У молоці фосфати кальцію присутні в колоїдній формі в міцелах, в яких формують зв'язки білка казеїну з магнієм, цинком і цитратом, які разом називаються колоїдним фосфатом кальцію (КФК) [11]. У виробництві фосфорної кислоти і добрив використовуються різні мінерали фосфату кальцію. Надмірне використання певних форм фосфату кальцію може призвести до річкового стоку поживних речовин, і подальших несприятливих наслідків для водного середовища, таких як цвітіння водоростей і евтрофікація (надмірне збагачення поживними речовинами та мінералами).

В харчовій промисловості задіюється ряд сполук фосфору. Це харчові добавки, зосереджені, головним чином, під кодами E338-341 та E450-452. Насамперед, йдеться про сполуки з кальцієм, натрієм, калієм та магнієм, іноді – з амонієм. Як згадувалося, застосування індивідуальних фосфатів у сучасних технологічних процесах на харчових виробництвах здійснюється рідше, ніж задіяні фосфатні комплекси. Останнім характерні певні властивості, як то розчинність у холодній воді та сольових розчинах, значення рН та ін. Коли такі комплекси створюються самостійно, до уваги беруться індивідуальні харчові фосфати. Виділимо три основні групи харчових фосфатів, добре розчинних у воді та розчинах солей:

- Дифосфати/пірофосфати (E450, солі пірофосфорної кислоти з формулою  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Ця група включає дев'ять добавок з різними індексами як римських цифр. Найбільшого поширення набули пірофосфат натрію та пірофосфат калію. Вони добре розчиняються у воді, але не піддаються розчиненню у спирті. Мають властивості стабілізаторів, розпушувачів, регуляторів кислотності, емульгаторів та комплексоутворювачів. Добре утримують рідину. Особливого значення

пірофосфати мають при виготовленні ковбас, консервів, фаршу: в ході термообробки збільшують м'язові волокна, отже підвищують обсяги готової продукції, також роблять забарвлення більш апетитним і однорідним, покращують консистенцію і соковитість, уповільнюють окислення жирів (є потужними антиоксидантами). із збереженням смакових якостей. Різні технологічні завдання пояснюють потребу додавання пірофосфатів до різної їжі. Їх вводять до складу плавлених сирків та деяких інших молокопродуктів, морозива, кондитерки, концентрованих супів, соків та газованих напоїв. Завдяки їм продукти виходять смачнішими і довше залишаються свіжими.

E450 – це також: загусник для кондитерської глазури; емульгуюча сіль, що запобігає розшарування та зморщування сирів; вологоутримувач для борошняної та цукрової кондитерки; речовина, що зберігає консистенцію, що протистоїть висиханню і гальмує кристалізацію сахарози в концентрованих сиропях; текстуратор та гомогенізатор для рослинних вершків, бутербродних спредів, десертів на основі молока, соусів, рідкого тіста та ін; регулятор кислотності в сухому чаї, безалкоголках, фруктово-ягідній продукції; покращувач якості борошна та структури тіста для хлібобулочних та макаронних виробів; стабілізатор, що не дає осідати частинкам і розшаровуватися рідким складовим у шоколадних та ячмінних молочних напоях; добавка, що стоїть на варті потемніння та зберігає структуру в ході приготування замороженої картоплі; емульгатор для спортивного харчування, головним чином для протеїнових коктейлів. Найчастіше без E450 в оптимальних обсягах при виготовленні перерахованих вище категорій харчової продукції просто не обійтися. Без такого компонента багато продуктів виглядають непривабливо і псуються майже відразу.

■ Трифосфати (E451, солі триполіфосфорної кислоти, формула якої –  $H_3P_3O_{10}$ ). Яскравий представник – триполіфосфат натрію. Часто вводиться, знову ж таки, у ковбасні вироби підвищення маси готового продукту з допомогою додавання води. Такі завдання, як зберегти хорошу консистенцію та зафіксувати необхідне забарвлення, виконує при додаванні в борошно, хлібобулочні вироби,

сухе та стерилізоване молоко, вершкове масло, яєчний порошок, сіль, безалкогольні напої та спеціальні для спортсменів. Актуально повсюдне залучення при консервуванні ракоподібних, обробці свіжої та мороженої риби, випіканні різноманітних здоб, у т.ч. кексів та тортів. Добавка E451 найкраще допомагає жирам емульгуватися, служить стабілізатором, регулятором кислотності та антиоксидантом.

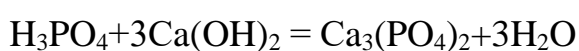
■ Поліфосфати (E452, сукупність солей лінійно конденсованих поліфосфорних к-лот). Добавки з таким маркуванням застосовуються трохи рідше, але і вони примітні багатьма позитивними властивостями при введенні в харчову продукцію. Насамперед, запобігають гниття і бродіння у готовій продукції, найчастіше – у молокопродуктах та плавлених сирах. Сповільнюючи різні хімічні реакції, вони продовжують термін придатності. Додаткові функції: стабілізація, емульгування, загущення. У м'ясній промисловості поліфосфати вигідні з огляду на утримання вологи та нормалізації консистенції. Часто не обходяться без них при консервуванні.

■ Трикальційфосфат E-341 ііі дозволений в харчовій промисловості України, а максимально допустима кількість для вживання всередину не повинно перевищувати 70 мг / кг на добу. Він регулює кислотність в продуктах, стабілізує їх колір і консистенцію, в тому числі ущільнює тканину овочів і фруктів, перешкоджає осушенню продуктів і появи в сухих сумішах грудок, покращує властивості борошна, діє як розпушувач. Фосфати кальцію застосовуються в багатьох молочних продуктах, в різноманітних сухих сумішах (сніданки, бульйони, концентрати), в борошняних і макаронних виробках, в продуктах з фруктів і картоплі, м'ясних і рибних продуктах, напоях, спортивне харчування та БАД [12].

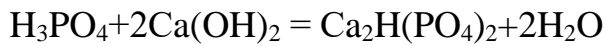
### **1.3 Хімічні властивості добавки**

$H_3PO_4$  утворює три ряди солей:

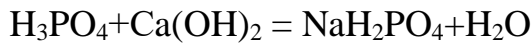
середні солі – фосфати:



кислі солі – гідрофосфати:



кислі солі – дигідрофосфати:



Як видно з наведених вище реакцій, та або інша сіль виходить в залежності від співвідношення молярних мас реагуючих кислот і лугів.

Середні солі фосфорної кислоти (фосфати) нерозчинні у воді, за винятком амонію та фосфатів лужних металів. Кислі солі, навпаки, добре розчиняються у воді, найкраще – дигідрофосфати.

Відмінною особливістю солей фосфорної кислоти є різний характер середовища, що утворюється у водних розчинах середніх і кислих солей в результаті їх гідролізу [13].

Приробною формою фосфатів кальцію є апатити загальної хімічної формули апатитів  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ .

Розрізняють три види апатитів:

гідроксіапатит –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

фторапатит –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$

хлорапатит –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$ .

За ваговим хімічним складом – вміст: оксид кальцію (CaO): 53-56%;  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 41%; фтор (F): до 3,8% (фторапатит); хлор (Cl): до 6,8% (хлорапатит); часто містить домішки марганцю, заліза, стронцію, алюмінію, торію, рідкісноземельних елементів, карбонату кальцію –  $\text{CaCO}_3$  (карбонат-апатит) та інші домішки.

#### **1.4 Застосування фосфатного поліпшувача**

Через подібність хімічного складу фосфатів кальцію мінеральному компоненту кісткової тканини, матеріали на їх основі знаходять все більш широке застосування в медицині при операціях з відновлення цілісності ушкодженої кістки. Зважаючи на особливості взаємодії КФК з кістковою тканиною, з утворенням прямого контакту та поступовим заміщенням регенератом, її ще називають біоактивною керамікою (БК). В залежності від умов

отримання КФК можна змінювати її біоактивність в досить широких межах і отримувати БК від майже біоінертної, до активно приймаючої участь в мінералізації кісткової тканини. Це стимулювало дослідження по взаємодії КФК з тканинами та рідинами організму для встановлення їх остеокондуктивності (інтеграції з кістковою тканиною та підтримкою регенеративних процесів по відновленню кісткової тканини).

Практичне застосування гідроксиапатиту, окрім медицини, також включає харчову промисловість, оскільки фосфати є широко використовуваними харчовими добавками.

### **В реконструктивно-відновлювальній хірургії кісткової тканини**

Через подібність хімічного складу фосфатів кальцію мінеральному компоненту кісткової тканини, матеріали на їх основі знаходять все більш широке застосування в медицині при операціях з відновлення цілісності ушкодженої кістки

#### **Зубна паста**

- для лікування та профілактики карієсу, адже гідроксиапатит є джерелом іонів кальцію й фосфору, внаслідок ремінералізації долаємо початковий карієс, пошкодження емалі, підвищену крихкість зубів, зубний камінь
- для відбілювання зубів, гідроксиапатит у складі таких засобів запобігає пошкодженню емалі, зменшує чутливість зубів

#### **Дієтична добавка**

Препарати на основі гідроксиапатиту використовуються для профілактики та лікування рахіту та остеопорозу, поповнюють запаси кальцію та фосфору в організмі, допомагають регулювати фосфорно-кальцієвий обмін, надають протизапальну та протиалергічну дію та поповнюють наш організм вітамінами.

#### **Ветеринарія**

Препарати для підтримки та захисту опорно-рухового апарату тварин, функціональні добавки комбікорму.

## **Косметологія**

Препарат на його основі гідроксиапатиту – ліфтинговий філер, для підтяжки шкіри, формування красивих, чітких контурів, збільшення та відновлення об'єму в окремих ділянках обличчя.

## **Композитні матеріали**

Отримання гранульованих матеріалів на основі гідроксиапатиту та біополімеру, що проявляють антибактеріальну активність, імплантований матеріал резорбується і на його місці формується нова тканина. Найбільша біосумісність та остеокондуктивність проявляються у матеріалах, що поєднують органічну та неорганічну складові. Оскільки кістка є матеріалом, в якому фібрили колагену поєднуються з кристалами гідроксиапатиту ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), композитні матеріали ГАП/колаген найбільш актуальні для заміщення кісткової тканини. Досить перспективними є гранульовані матеріали для контрольованого вивільнення лікарських засобів на основі ГАП завдяки його здатності адсорбувати різноманітні речовини та біосумісності. Мікро-частинки ГАП діють як неорганічні зв'язуючі компоненти в нанокompозитах, які зменшують рухливість полімерних ланцюгів натрію альгінату, змінюючи морфологію поверхні та зменшуючи їх набухання. Перевагами біополімерів є відсутність токсичності, біосумісність, здатність до біодеградації. Вихід лікарських засобів безпосередньо з ГАП є досить швидким, а полімерна оболонка сповільнює вихід лікарських засобів.

## **Дієтична добавка**

Кальцій та фосфор надзвичайно важливі для людського організму. Кальцій бере участь у формуванні кісткової тканини, мінералізації зубів, регуляції нервової провідності, м'язових і судинних скорочень і є компонентом системи згортання крові. Фосфор стимулює кровотворення, посилює зростання і розвиток кісткової тканини, покращує функцію нервової системи при захворюваннях, пов'язаних з нестачею фосфору в організмі, незамінний для роботи нервовою і м'язовою систем. Ці препарати використовуються для профілактики та лікування рахіту та остеопорозу, поповнюють запаси кальцію

та фосфору в організмі, допомагають регулювати фосфорно-кальцієвий обмін, надають протизапальну та протиалергічну дію та поповнюють наш організм вітамінами.

### **1.5 Аналіз існуючих технологій виробництва**

Фосфаткальцію синтезують з водних розчинів солей компонентів за допомогою твердофазних, осаджувальних, золь-гель, кріохімічних, розпилювально-сушильних або гідротермальних методів, післячого отриманий прекурсор піддають прожарюванню. У 1966 р. розпочато дослідження процесів дегідратації суперфосфатів та отримання конденсованих фосфатів кальцію з регульованою швидкістю розчинення у ґрунтах. Запропоновано новий спосіб отримання дегідратованих фосфорних добрив, при якому суттєво підвищується ступінь розкладання фосфатної сировини та концентрація поживних речовин. Вивчено склад, розчинність та гідролітичне розщеплення дегідратованих фосфатів кальцію, отриманих низькотемпературною дегідратацією одинарного та подвійного суперфосфатів. Цей спосіб захищений авторським свідченням та успішно пройшов випробування на Одеському суперфосфатному заводі.

Різноманітність методів підготовки призводить до отримання матеріалів різної кристалічності, морфології, стехіометрії з суттєвими відмінностями в фізико-хімічних характеристиках (фазовій стабільності та розчинності). Нанорозмірні матеріали ілюструють високу реакційну здатність у порівнянні з такими ж матеріалами мікронного та субмікронного рівня [14].

Спосіб передбачає подрібнення кальційвмісної сировини, в якості якого використовують вапняний камінь, змішування його з нагрітою до 80-85°С очищеною фосфорною кислотою з отриманням напівпродукту, витримку продукту до отримання готового продукту та подальше його подрібнення. Лінія виробництва включає розміщені в технологічній послідовності приймальний бункер, подрібнювач вапняного каменю, бункер-накопичувач вапняного пилу, горизонтальний лопатевий змішувач, внутрішній обсяг якого повідомлений з повітряною атмосферою, бункер-накопичувач для витримування отриманого

напівпродукту та подрібнювач готового продукту. Використання винаходу дозволить знизити енерговитрати на виробництво трикальційфосфату та збільшити його вміст у готовому кормовому продукті.

У промислових масштабах ортофосфат кальцію синтезують взаємодією ортофосфатної кислоти із суспензією гідроксиду кальцію (гашеного вапна) з подальшою фільтрацією, сушінням та розмелюванням:

За своїм складом кінцевий продукт є ближчим до гідроксифосфату  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , оскільки містить домішки вапна. Співвідношення Ca:P залежить від умов проведення нейтралізації і може змінюватися у діапазоні 1,3-2,0. Чистий ортофосфат кальцію (співвідношення 1,5 або 3:2) отримують після проведення кальцинації продукту за температури 900 °C [15].

Іншим методом отримання ортофосфату є взаємодія солей кальцію (хлориду або нітрату) із гідрофосфатами у присутності аміаку:

Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично: Mg – прямим титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим; Ca – зворотнім титруванням з еріохромом чорним Т.

Мета процесу гідротермічної переробки фосфатів – видалення фтору, що знаходиться в міцній кристалічній решітці фторапатиту, та отримання фосфатів кальцію у формі, що засвоюється тваринами та рослинами [16].

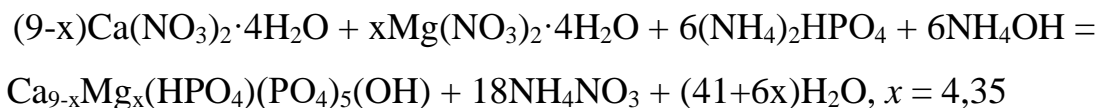
У зв'язку з цим [17] проводилися дослідження одержання фосфатів кальцію, багатих на оксид кальцію, шляхом твердофазної реакції при 900 °C у присутності водяної пари. Як вихідні матеріали використовувалися, 8-трикальційфосфат і хімічно чиста

Метод осадження розчинів застосовують, наприклад, для отримання фосфатів цинку. У разі кальцію при проведенні реакцій у водних розчинах важко підібрати умови, що повністю виключають утворення гідроксил-апатиту, сполуки непостійного складу, що негативно впливає на якість люмінофорів.

Гідроксилапатити ізоструктурні з галофосфатами (фтор-і хлорапатитами) і легко входять до їх кристалічних ґрат

### 1.5.1 Метод сумісного осадження

Аморфний фосфат кальцію в відношенні  $(Ca+Mg)/P=1,5$  отримували осадженням із розчинів кальцій нітрату, магній нітрату та амоній гідрофосфату за наступною реакцією:



Розчин 1М нітрату кальцію  $Ca(NO_3)_2$  змішували з 1М розчином нітрату магнію  $Mg(NO_3)_2$ , потім поступово по краплям давали 0,6М розчин амоній гідрофосфату  $(NH_4)_2HPO_4$  з ретельним перемішуванням на магнітному змішувачі впродовж 1,5 години. Під час синтезу величину рН підтримували в діапазоні 7 за допомогою 25% розчину аміаку. Синтез проводили за температури 20°C. Продукт реакції відстоювався впродовж 24 годин при кімнатній температурі. Осад аморфного фосфату кальцію відфільтровували за допомогою воронки Бюхнера та промивали дистильованою водою в співвідношенні  $V_{(води)}:V_{(осаду)} = 10:1$ . Для стабілізації аморфного фосфату кальцію та для запобігання гідролізу порошки висушували спочатку на повітрі (48 годин), а потім проходили термічну обробку в муфельній печі при температурі 70°C (4 години) зі швидкістю нагріву 5°/хв. Для встановлення впливу температури на процеси фазоутворення та фізико-хімічні властивості фосфату кальцію-магнію сумісно осаджену шихту піддавали прожарюванню при 600°C та 1000°C. Отримані порошки аморфного фосфату кальцію розчиняли в 2% водному розчині лимонної кислоти та розливали в тару по 10 мл.

Принципова технологічна схема одержання кальцій-магній фосфату методом сумісного осадження представлена на рисунку 1.1.

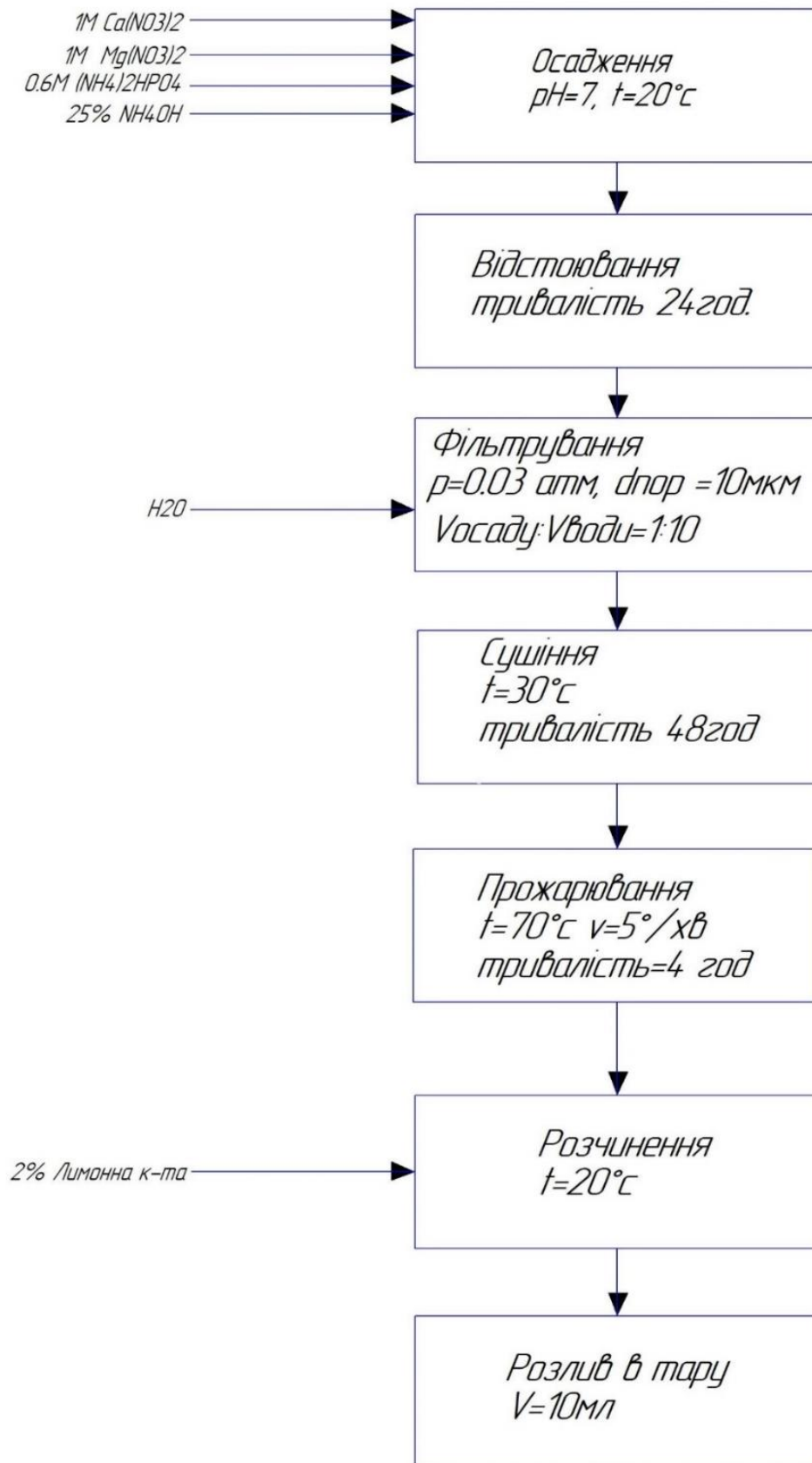
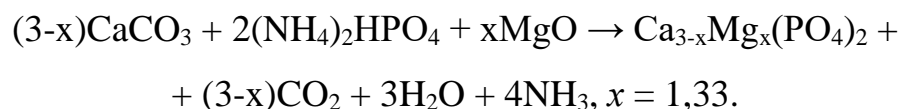


Рисунок 1.1 – Принципова технологічна схема держання кальцій-магній ортофосфату методом сумісного осадження

## 1.5.2 Твердофазний метод

Технологія даного методу [18] полягала у ретельному механічному перемішування вихідних речовин і відпалюванні з багаторазовим проміжним перетиранням та пресуванням. Для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідні, як правило, високі температури, тиск і тривала обробка для усунення небажаних домішок карбонатів. Недоліками керамічного синтезу є необхідність створення високих температур і тривалого часу механічної обробки, великою кількістю проміжних перетирань. Разом з тим, керамічний метод характеризується простотою, універсальністю

Порошок фосфату кальцію-магнію складу  $\text{Ca}_{1,67}\text{Mg}_{1,33}(\text{PO}_4)_2$  (із розрахунку, що масове співвідношення  $\text{Ca}:\text{P}:\text{Mg} = 1:1:0,5$ ) синтезований шляхом твердофазної реакції. Карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ , > 99,95 мас.%), двоосновний фосфат амонію ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , > 99,0 мас.%) та оксиду магнію ( $\text{MgO}$ , 98,8 мас.%) змішували в молярному співвідношенні  $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$ , що дорівнює 1,50. Потім суміш гомогенізували в агатовій ступці під шаром ізопропанолу впродовж 30 хвилин. Одержану шихту поміщали в алундовий тигель і повільно прожарювали (зі швидкістю  $3^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ) при температурах  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  з проміжним ретельним перетиранням при кожній температурі. Кінцевий продукт синтезували при  $1000^\circ\text{C}$  впродовж 10 годин (швидкість нагріву  $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ). Принципова технологічна схема одержання кальцій-магній фосфату твердофазним методом представлена на (рис. 1.2), а хімізм процесу можна представити наступним чином:



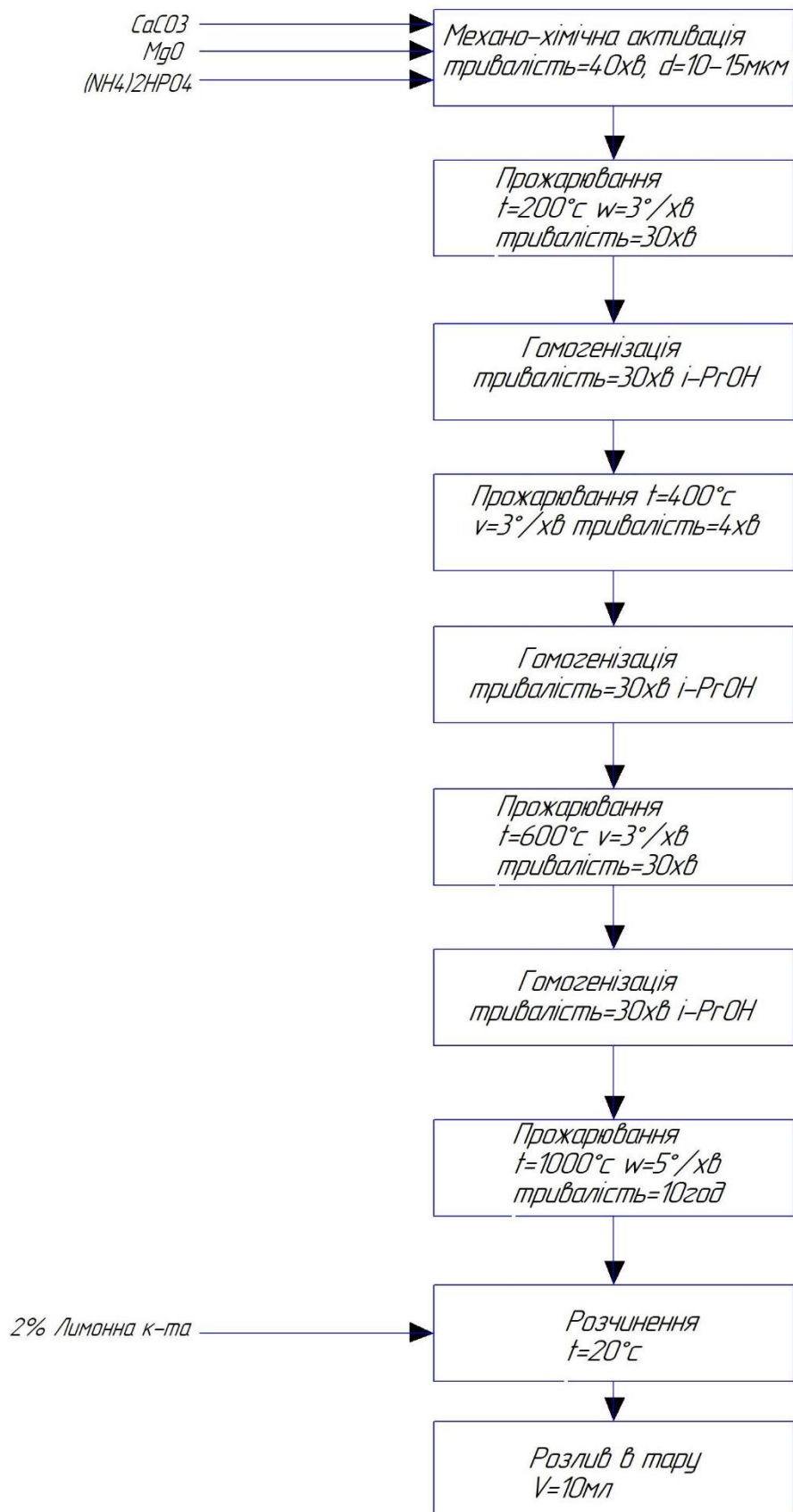


Рисунок 1.2 – Принципова-технологічна схема одержання кальцій-магній ортофосфату твердофазним методом

## РОЗДІЛ II

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Об'єкти дослідження

**Ортофосфат кальцію, фосфат кальцію** – неорганічна сполука, кальцієва сіль ортофосфорна кислота складу  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . На вигляд це біла порошкоподібна (зерниста) маса, що складається з кристалів. Запаху та смаку не має. Відмінно розчиняється в кислотах (хлороводневої, ортофосфорної, азотної); розчинення у воді слабке (0,02 г/100 мл при 20 °С), також погано розчиняється в оцтовій кислоті і зовсім не розчиняється в метилкарбінолі. Кристалізується з водяних розчинів,  $t$  яких перевищує 36 °С; якщо  $t$  нижче цієї позначки, формується кристалогідрат  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (кристали, що не мають кольору, щільність яких – 2,317 г/см<sup>3</sup>). Цій речовині характерна термічна нестійкість. При контакті з повітряними масами вбирає аміак; загалом, на повітрі стабільний. Молярна маса – 136,06 г/моль, густина – 2,929 г/см<sup>3</sup>,  $t$  розкладання – > 900 °С. Формула –  $\text{CaHPO}_4$  [19].

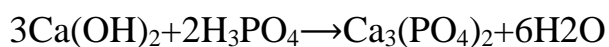


Рисунок 2.1 – Кальцію фосфат

Трикальційфосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ВР ЕР USP CAS 7758-87-4 є мінералом, який природним чином зустрічається в організмі людини, а також в деяких інших рослинних і тваринних джерелах.

*Отримання*

У промислових масштабах ортофосфат кальцію синтезують взаємодією ортофосфатної кислоти із суспензією гідроксиду кальцію (гашеного вапна) з подальшою фільтрацією, сушінням та розмелюванням:



За своїм складом кінцевий продукт є ближчим до гідроксифосфату  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , оскільки містить домішки вапна. Співвідношення Ca:P залежить від умов проведення нейтралізації і може змінюватися у діапазоні 1,3-2,0. Чистий ортофосфат кальцію (співвідношення 1,5 або 3:2) отримують після проведення кальцинації продукту за температури 900 °С.

Іншим методом отримання ортофосфату є взаємодія солей кальцію (хлориду або нітрату) із гідрофосфатами у присутності аміаку:

#### *Застосування:*

1. Ортофосфат кальцію застосовується в агрономії як фосфатне добриво та поширений під технічною назвою фосфоритне борошно. У разі отримання такого добрива способом розмелювання природних фосфатів, воно має низьку вартість. Добриво застосовується на кислих ґрунтах, його ефективність істотно підвищується під час використання разом із торфом і гною, а також фізіологічно кислими добривами.

2. Добавка ортофосфату кальцію в зубних пастах покращує їх полірувальні властивості.

3. Ортофосфат додається до харчових продуктів, зокрема, кухонної солі, цукру в кількості 1-2%. Його використання в харчовій промисловості регламентоване Продовольча і сільськогосподарською організацією ООН: ортофосфат кальцію зареєстрований як харчова добавка з порядковими номерами E341 та E542. Він має властивості харчового емульгатора, регулятора кислотності, поліпшувача тіста, розпушувача, вологотримача, антиспікаючого агента.

4. Ортофосфат застосовується у виробництві люмінесцентних матеріалів.

**Селітра** відома як: Кальцієва селітра / Нітрокальцит / Норвезька селітра / Вапнякова селітра / Кальцій азотнокислий / Нітрат кальцію – неорганічна сіль нітратної кислоти складу  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Являє собою білі кристали, сильно гігроскопічні, які легко утворюють кристалогідрати. Для уникнення цього речовину зберігають без доступу вологи. Широко використовується як добриво, а також у виготовленні бетону і вибухівки [20].

Хімічна формула:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Нітрат кальцію є високогігроскопічною сполукою, яка може утворювати кристалогідрати, зв'язуючи до чотирьох молекул води.

У чистому вигляді являє собою кристалічну тверда речовина білого кольору, без запаху. Кальцію нітрат та його кристалогідрати сильно гігроскопічні. Добре розчиняється у воді.

Гранульоване речовина є гранули сферичної форми білого, світло-сірого або світло-бежевого кольору.

Щільність  $2,36 \text{ г/см}^3$ . Температура плавлення  $561^\circ \text{C}$ , температура кипіння  $151^\circ \text{C}$ .



Рисунок 2.2 – Кальцієва селітра

Отримують кальцію нітрат дією  $\text{HNO}_3$  на вапняк або поглинанням нітрозних газів (в осн.  $\text{NO}_2$ ) вапняним молоком. Для отримання гранульованої кальцієвої селітри використовується спосіб низькотемпературної нейтралізації азотної кислоти природним вапняком або продуктами переробки вапняку.

**Ортофосфатна кислота**, виглядає як прозора безбарвна рідина або прозора кристалічна тверда речовина. Чиста тверда речовина ортофосфорної кислоти плавиться при  $42,35^{\circ}\text{C}$  має щільність  $1,834\text{ г/см}^3$ . Рідина ортофосфорної кислоти зазвичай є  $85\%$  водний розчин [21].



Рисунок 2.3 – Ортофосфатна кислота

У чистому вигляді речовина має кристалічну структуру, не має кольору та специфічного запаху. Температура плавлення речовини  $+42^{\circ}\text{C}$ , причому з кристалів воно переходить у густу рідину. Кристали також добре розчиняються у воді, наслідком цього є часте застосування розчину.

Хімічні властивості ортофосфорної кислоти:

- реагує на індикатори зміною кольору на червоний;
- при нагріванні перетворюється на пірофосфорну кислоту; у водних розчинах піддається тріступеневої дисоціації;
- при реакції із сильними кислотами утворює фосфорили – комплексні солі; утворює жовтий осад, взаємодіючи з нітратом срібла;
- термічно розкладається до дифосфорної кислоти.

Застосовується у сільському господарстві, тваринництві, будівництві, медицині та у побуті.

Основне застосування пов'язане з виробництвом фосфорних і комбінованих добрив: фосфорних солей амонію, натрію, кальцію, марганцю та алюмінію, а також для органічного синтезу, у виробництві активованого вугілля та кіноплівки, для виробництва вогнетривів, вогнетривких сполучних, кераміки,

скла, у медицині, в металообробній промисловості для очищення та полірування металів, у текстильній для вироблення тканин з вогнезахисним просоченням, нафтової, сірникової промисловості, для виробництва реактивної та харчової фосфорної кислоти.

Харчову ортофосфорну кислоту застосовують у харчовій промисловості як антиоксидант і регулятор кислотності (E338) у виробництві газованої води та для отримання солей, виготовлення печива, сухарів.

## 2.2 Методи та засоби дослідження

**Методика синтезу** нанокристалічного ГАП полягає у поетапному приготуванні преципітату.

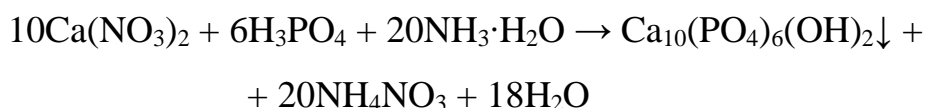
Використання цього методу вимагає значно нижчих температур відпалу і, забезпечує гомогенізацію на іонно-молекулярному рівні, дозволяючи одержувати матеріали з високим ступенем однорідності. Однак у деяких випадках швидкість осадження різних компонентів розчину змінюється під час осадження. Це може призвести до погіршення хімічної однорідності отриманого порошку і порушення стехіометричного складу зразка. Тому вибір осаджувача є одним з основних критеріїв в процесі осадження.

Як вихідні речовини було обрано розчин кальцій нітрату  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  з молярною концентрацією  $C_M = 1,08$  моль/л та 25% водний розчин аміаку  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для регулювання кислотності реакційного середовища. Новизною запропонованого підходу для одержання порошку апатиту було використання ортофосфорної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (масова концентрація  $w = 85\%$ , густина  $\rho = 1,689$  г/мл, чистота «фарм») одночасно як джерела фосфору та осаджувача. Вибір осаджувача обґрунтовано тим, що при осадженні іонів  $\text{Ca}^{2+}$  в присутності ортофосфорної кислоти на відмінну від фосфатів натрію та калію різного складу до реакційної системи не потрапляють сторонні іони і не відбувається їх сорбція на поверхні осаду з подальшим вбудовуванням  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  в структурний каркас кінцевого фосфату. Такий технологічний прийом дозволив синтезувати чистий без домішок гідроксоapatит.

Для приготування розчину (1) осаджувача 8,2 мл (13,8 г) концентрованої ортофосфорної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вливали в хімічний стакан ємністю 3000 мл та додавали приблизно 2000 мл дистильованої води з утворенням розбавленого розчину кислоти з концентрацією 7 г/л. Потім нагрівали його до 70...80°C додаємо 110 мл 25% розчину аміаку до величини  $\text{pH} = 9$ , ретельно перемішуючи при цьому на магнітному змішувачі для встановлення концентраційної рівноваги.

Одночасно з цим в хімічному стакані ємністю 800 мл до 184 мл вихідного розчину кальцій нітрату додаємо 360 мл дистильованою водою, перемішуємо та переливаємо утворений розчин (2) у воронку з тефлоновим краном.

Осадження нанокристалічного гідроксоапатиту масою 20 г проводилося з розбавлених розчинів при нагріванні. Розчин (2) нітрату кальцію приливали по каплям до нагрітого розчину (1) зі швидкістю 2 мл/хв. Відразу зафіксували випадання білого осаду. Після завершення процесу осадження реакційну ємність кип'ятили впродовж 2 годин та залишали на 48 год. для відстоювання та «старіння» осаду. Загалом, хімізм процесу осадження гідроксоапатиту можна зобразити наступною схемою:



Осад аморфного гідроксофосфату кальцію відфільтровували за допомогою воронки Бюнхера та промивали дистильованою водою в співвідношенні  $V_{(\text{води})}:V_{(\text{осаду})} = 10:1$ . Порошки висушували спочатку на повітрі (48 годин), а потім проводили термічну обробку в муфельній печі при температурі 200°C (ГАП200) та 700°C (ГАП700) впродовж 4 годин зі швидкістю нагріву 5°/хв.

**Рентгеноструктурні дослідження** синтезованих порошків модифікованої КФК, гранул для наплення та покриттів виконані на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія) при довжині хвилі  $\lambda \text{CuK}\alpha = 0,154187$  нм, за умовами фокусування по Бреґу-Брентано ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) ( $2\Theta$  – брегівський кут).

Зразки знімали в поетаповому режимі (крок – 0,01 °2 $\theta$ , експозиція – 1с) в діапазоні кутів 2 $\theta$  от 10 до 60 °. Струм і напруга на рентгенівській трубі мали значення 20 мА и 40 кВ відповідно. Дифрактограми реєструвалися і оброблялися персональним комп'ютером. Ідентифікація кристалічних фаз була виконана з посиланням на стандартні JCPDS картки. Отримані дані оброблялись у програмі «PowderCell 2.4».

**Дослідження морфології КФК** після відпалу та до і після обробки в розчині під дією ультразвуку свідчили про утворення наноструктури та її зміни під впливом розчинника. Растрова електронна мікроскопія з рентгенівським мікроаналізом була реалізована на приборі PEMMA102 (SELMІ, Україна). прибор дозволяє візуалізувати поверхню зразка в широкому діапазоні збільшень з розрішенням порядку 10 нм і одержувати данні про елементний склад з аналізу характеристичних рентгенівських спектрів, збуджених електронним зондом. Прискорена напруга для електронного пучка -20 кВ. Для запобігання накопичення поверхневого заряду при електронно-зондовому експерименті, зразки покривали тонкою плівкою (30-50 нм) срібла в вакуумній установці ВУП-5М (SELMІ, Україна). Обробка спектрометричної інформації, виконання необхідних калібровочних вимірів, розшифровка характеристичних рентгенівських спектрів і кількісний аналіз проводились за допомогою програмного забезпечення системи мікроаналізу. Процедура розрахунку складу зразка заснована на класичній схемі ZAF-корекції матричних ефектів, методом зовнішнього еталона. Стан кремнію та НЧ срібла на поверхні покриття з ГАП вивчали методами електронної мікроскопії (SEM). Мікроскоп було укомплектовано системою HKL CHANNEL 5 фірми OXFORD – для дифракції електронів із локальної ділянки з розміром понад 10 нм. Для визначення кремнезему в структурі КФК користувались ІЧ-спектроскопією. Дослідження проводили на Фур'є-спектрометрі ФСМ-1202 в області довжин хвиль 4000-400 см<sup>-1</sup>. Для вимірювань досліджувані зразки ретельно змішувалися з порошком КВг в співвідношенні (1: 300) мг і отриману суміш пресували в круглі прозорі таблетки діаметром 13 мм.

**Хімічний склад** дослідних зразків КФК наведено за даними [25], які визначали енергодисперсійним рентгенфлуоресцентним елементним аналізом з застосуванням експрес-аналізатору хімічного складу Expert 3L.

Використані методики досліджень сприяли визначенню правильного балансу утворених фаз в отриманих біоматеріалах і, таким чином, визначенню технологічних параметрів, дотримання яких забезпечує остеоіндуктивні властивості біоматеріалів.

## РОЗДІЛ III

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### Синтез та дослідження нанокристалічного гідроксоапатиту

##### 3.1 Вивчення фазового складу нанокристалічного гідроксоапатиту

Рентгенівські дослідження проводили за кімнатної температури на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 з використанням  $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Зйомка дифракційного спектру для фазового аналізу відбувалася за схемою  $\theta$ – $2\theta$ -сканування з фокусуванням за Бреггом-Брентано в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $5$  до  $70^\circ$  з кроком  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ . Час експозиції у кожній точці становив  $1$  секунду. Вимірювання проводили при напрузі в трубці  $35 \text{ кВ}$  і струмі  $30 \text{ мА}$ . При ідентифікації фазового складу зразка використовували програму Match (version 1.8a) та базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Параметри елементарних комірок гідроксоапатиту розраховували та уточнювали за допомогою програмного пакета FullProf Suite Program (version July 2017) із проведенням повнопрофільного аналізу дифракційної картини по методу Рітвельда. Структуру гексагонального гідроксиапатиту  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (JCPDS № 96-900-1234, просторова група  $P6_3/m$ ) було обрано як вихідну модельну структуру. Типова дифрактограма для синтезованого стехіометричного нанопорошку гідроксоапатиту представлено на рисунку 3.1. Положення та інтенсивності рефлексів на експериментальній дифрактограмі повністю співпадають із відповідними піками для теоретично розрахованої дифракційної картини чистого гексагонального кристалічного гідроксоапатиту (JCPDS картка № 96-900-1234). Це підтверджує однофазність одержаного апатиту.

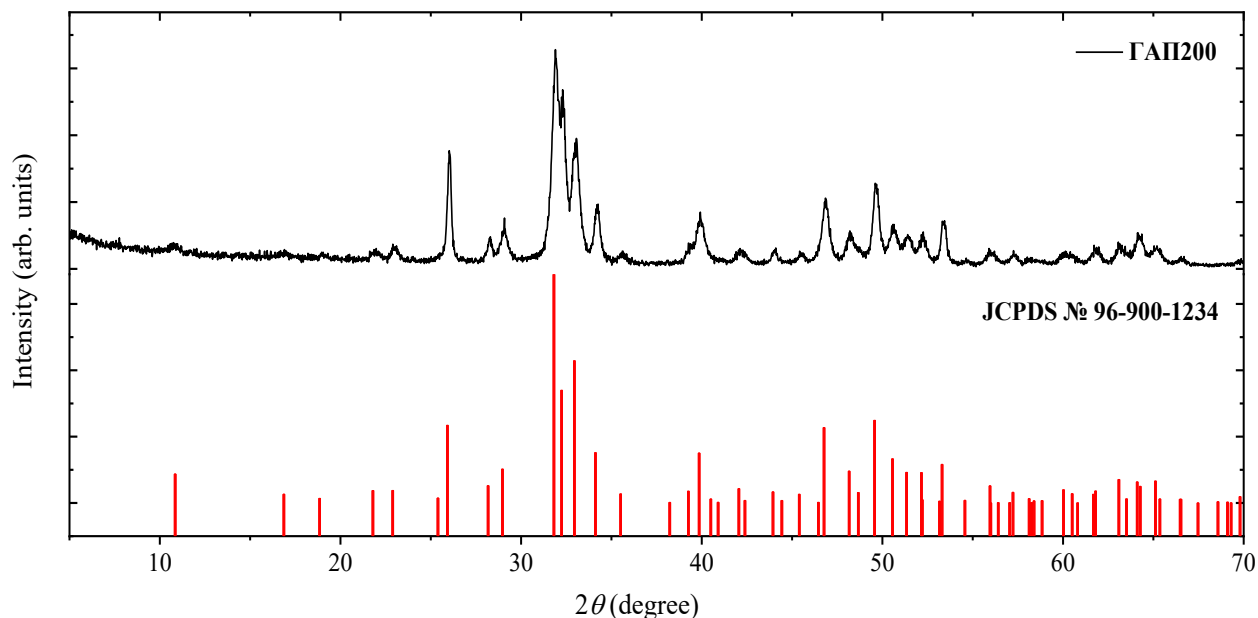


Рисунок 3.1 – Порівняння експериментальної дифрактограми ГАП, висушеного при 200°C (чорна крива), та стандартного зразка із бази порошкових дифракційних даних (червоні штрихи, JCPDS картка № 96-900-1234).

На рисунку 3.1 показано уточнену по методу Рітвельда дифрактограму нанопорошку *ГАП200*. В якості вхідних даних для уточнення слугували параметри елементарної комірки, координати атомів в гексагональній просторовій групі симетрії, величина зсуву зразка з осі гоніометра та нульове положення детектора. Як константи при розрахунках задано параметри експерименту – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, наявність в спектрі  $K_{\alpha}$  – дублету, співвідношення інтенсивностей ліній дублету та геометрія зйомки. Для опису фону було використано функцію полінома Чебишева, а для моделювання форм піків у всіх випадках застосовувалася функція псевдо-Фойгта.

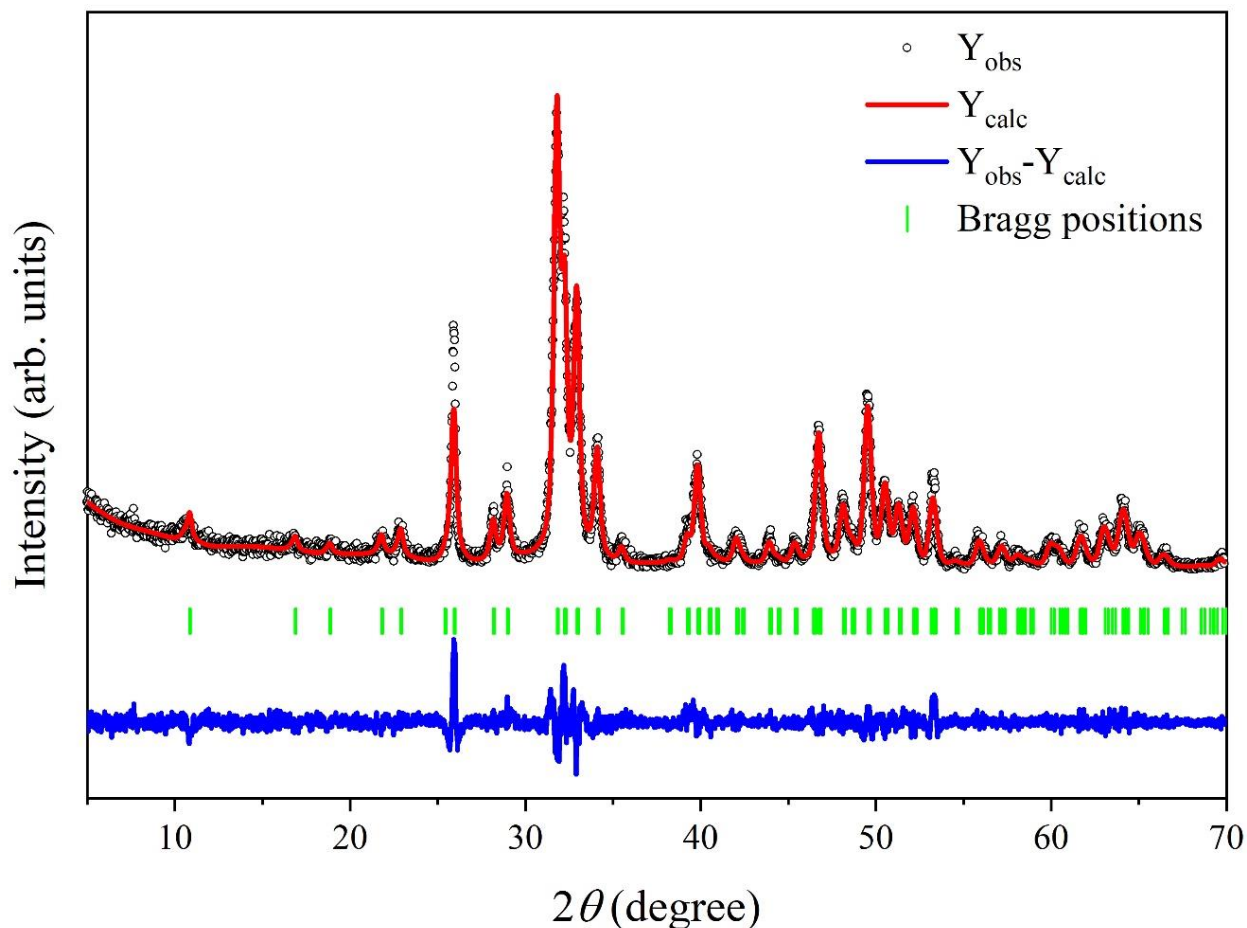


Рисунок 3.2 – Уточнена по методу Рітвельда дифрактограма порошку гідроксоапатиту, синтезованого методом осадження та термічно обробленого при 200°C впродовж 4 год. Експериментальні дані представлено у вигляді чорних кружечків ( $Y_{obs}$ ), червона лінія ( $Y_{calc}$ ) відповідає розрахованій дифрактограмі, а різницеву дифрактограму ( $Y_{obs}-Y_{calc}$ ) показано синім кольором. Вертикальні зелені смуги вказують на положення бреггівських кутів апатитової фази.

Добре узгодження між експериментальною і розрахованою дифракційними картинами, яке оцінено за значеннями трьох  $R$ -факторів:  $R_p = 11.3\%$ ,  $R_{wp} = 15.1\%$ ,  $R_{exp} = 11.9\%$  та параметру  $\chi^2 = 1.59$ , свідчить про правильність обраної моделі. Уточнені параметри решітки та об'єми елементарної комірки разом із відповідними похибками (в дужках) для досліджуваного зразку наведено в таблиці 3.1.

Розрахунок рентгенографічної густини  $D_x$  зразків здійснювали за даними порошкової рентгенівської дифракції за формулою:

$$D_x = \frac{Z \cdot M_r}{V \cdot N_A},$$

де  $Z$  – число формульних одиниць елементарної комірки ( $Z = 2$ );  $M_r$  – молекулярна маса гідроксиapatиту (г/моль);  $V$  – об’єм елементарної комірки ( $\text{см}^3$ );  $N_A$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ).

Таблиця 3.1 – Кристалографічні параметри нанопорошків **ГАП200** та **ГАП700**, уточнені по методу Рітвельда

Зразок	<b>ГАП200</b>	<b>ГАП700</b>	
Температура термообробки [°C]	200	700	
Фазовий склад	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (100%)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (96,7%)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3,3%)
Кристалічна система	гексагональна	гексагональна	ромбоедрична
Просторова група	<i>P6<sub>3</sub>/m (No. 176)</i>	<i>P6<sub>3</sub>/m (No. 176)</i>	<i>R3c (No. 161)</i>
Параметри елементарної комірки	$a = b = 9,4119(26) \text{ \AA};$ $c = 6,8697(19) \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = 9,4086(3) \text{ \AA};$ $c = 6,8732(3) \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = 10,4632(4) \text{ \AA};$ $c = 37,2634(99) \text{ \AA};$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$
Об’єм кристалічної ґратки $V [\text{Å}^3]$	527,02(25)	526,92(3)	3533,03(96)
Число формульних одиниць $Z$	1	1	21
Рентгенографічна густина $D_x [\text{г} \cdot \text{см}^{-3}]$	3,163	3,164	3,060
$R_p$ [%]	11,3	10,4	
$R_{wp}$ [%]	15,1	14,1	
$R_{exp}$ [%]	11,9	11,5	
$\chi^2$ [%]	1,6	1,5	

Згідно з даними рентгенодифракційних досліджень порошок гідроксиapatиту, термічно обробленого при 200°C впродовж 4 годин, має гексагональну сингонію (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/m*) з уточненими параметрами елементарної комірки  $a = b = 9.4119(26) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.8697(19) \text{ \AA}$  та об’ємом  $V = 527.02(25) \text{ \AA}^3$ , що добре узгоджується з літературними даними [22]. При підвищенні температури відпалу на дифрактограмі зразку **ГАП700** спостерігаються рефлекси, що відповідають домішковій фазі кальцій ортофосфату Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3,3%). Але все ж вміст основної фази гідроксиapatиту значно переважає і становить 96,7%.

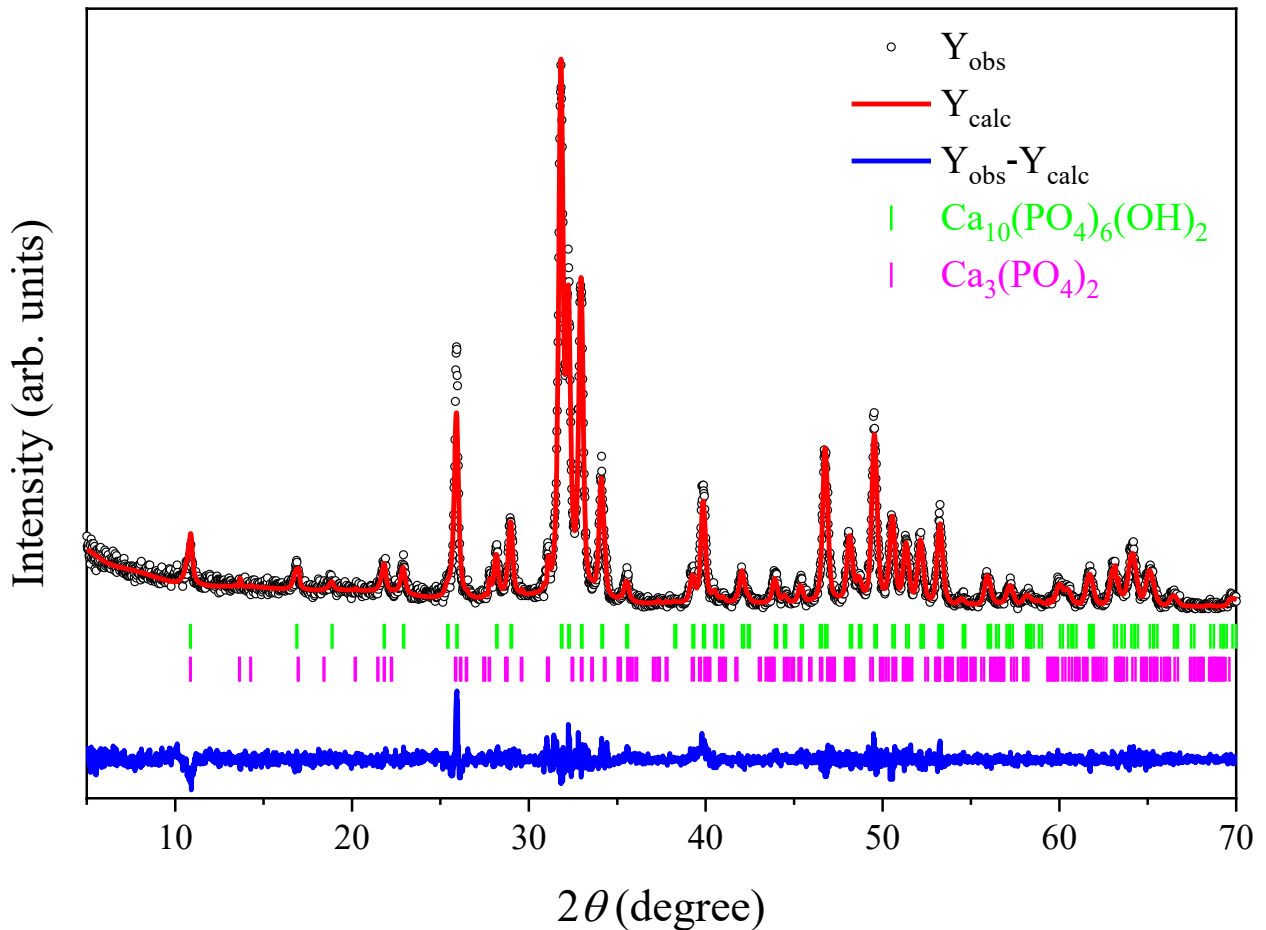


Рисунок 3.3 – Уточнена по методу Рітвельда дифрактограма порошку гідроксоapatиту, синтезованого методом осадження та термічно обробленого при  $700^\circ\text{C}$  впродовж 4 год. Експериментальні дані представлено у вигляді чорних кружечків ( $Y_{\text{obs}}$ ), червона лінія ( $Y_{\text{calc}}$ ) відповідає розрахованій дифрактограмі, а різницеву дифрактограму ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ) показано синім кольором. Вертикальні зелені смуги вказують на положення бреггівських кутів апатитової фази, а фіолетові смуги – фази кальцій ортофосфату.

Аналіз дифракційної картини методом Рітвельда дозволяє одержувати кількісний фазовий склад зразка, не використовуючи еталонних проб. В цьому відношенні він є безеталонним. Однак слід зауважити, що внаслідок ефекту мікропоглинання, одержані дані можна вважати коректними тільки у випадку близькості значень лінійного коефіцієнту поглинання рентгенівських променів в наявних фазових складових та геометричній співрозмірності частинок різних фаз.

Окрім зміни фазового складу зафіксовано також незначне зменшення параметру  $a$  та об'єму елементарної комірки  $V$  при прожарюванні гідроксоapatиту при  $700^{\circ}\text{C}$ , в той час як параметр  $c$  дещо збільшився. Також варто відмітити, що температура термообробки не впливає на рентгенографічну густину зразків, вона залишається практично незмінною.

Порошок гідроксоapatиту, прожарений при  $700^{\circ}\text{C}$  має фазову чистоту понад 95% мас. і є прийнятним для застосування при виробництві хірургічних імплантатів відповідно до стандартів (ASTM F 1185-03).

### 3.2 Визначення розміру кристалітів та деформації решітки гідроксоapatиту

Середній розмір  $\langle D_{hkl} \rangle$  областей когерентного розсіювання (ОКР) у нанопорошках гідроксоapatитів *ГАП200* та *ГАП700* визначали по уширенню дифракційних піків. У першому наближенні розмір ОКР розглядався як середній розмір частинок порошку.

Уширення рефлексів на дифракторах залежить від розміру частинок (розмірне уширення  $\beta_p$ ) та мікронапруг кристалічних ґраток, які обумовлені дефектами кристалічної структури, деформаціями та зміщеннями атомів через наявність дислокацій (деформаційне уширення  $\beta_d$ ).

Якщо форма дифракційного піку описується функцією Лоренца, то справжню інтегральну ширину можна представити як суму розмірного і деформаційного розширень, тобто  $\beta = \beta_p + \beta_d$ . У рентгенівському дифракційному експерименті це наближення цілком виправдане, оскільки зазвичай інтегральна ширина описується функцією псевдо-Фойгта з великим (до 90% і більше) внеском функції Лоренца.

Справжню інтегральну ширину піку обчислювали за такою формулою:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

де  $B$  – повна ширина піку вимірюваного зразка на половині максимальної інтенсивності (у радіанах);  $b$  – величина уширення дифракційної лінії, що визначається конструкцією приладу або інструментальне уширення (радіани) і

була визначена у спеціальному дифракційному експерименті на кубічному гексабориді лантану LaB<sub>6</sub> (NIST Standart Reference Powder 660a).

Середній розмір ОКР в нанопорошках, який зумовлений розмірним уширенням  $\beta_p$ , можна розрахувати за формулою Шеррера:

$$\langle D_{hkl} \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}.$$

А уширення  $\beta_d$ , обумовлене деформаціями решітки, визначають як  $\beta_d = 4\varepsilon \cdot \tan \theta$ , тоді

$$\beta_{hkl} = \beta_p + \beta_d = \frac{K \cdot \lambda}{\langle D_{hkl} \rangle \cdot \cos \theta_{hkl}} + 4\varepsilon \cdot \tan \theta_{hkl}$$

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\langle D_{hkl} \rangle} + 4\varepsilon \cdot \sin \theta_{hkl},$$

де  $\langle D_{hkl} \rangle$  – середній розмір кристалітів, що розсіюють рентгенівські промені вздовж напрямку, перпендикулярного до площини дифракції з індексами Міллера  $[hkl]$  (нм);  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ( $\lambda_{Cu} = 0,154178$  нм);  $K$  – константа Шеррера (залежить від способу, яким визначено уширення лінії та форми кристалів;  $K = 0,9$ );  $\beta_{hkl}$  – ширина кривої розподілу інтенсивності на половині висоти максимуму рефлексу, пов'язаного з площиною дифракції  $[hkl]$  (радіани);  $\theta_{hkl}$  – кут дифракції для кристалографічної площини  $[hkl]$  (градуси);  $\varepsilon$  – величина мікродеформації, усереднена по об'єму кристаліту.

Останнє рівняння є математичним представленням методу Вільямсона-Холла для визначення величини деформації ( $\varepsilon$ ), напруження ( $\sigma$ ) та анізотропної густини енергії ( $u$ ). Воно описує модель рівномірної деформації (*англ.* UDM) і передбачає, що деформація є рівномірною в усіх кристалографічних напрямках, а властивості матеріалу не залежать від напрямку, уздовж якого проводяться вимірювання. За експериментальними даними будуємо на координатній площині точки, відклавши на осі абсцис значення  $4s \sin \theta$ , а на осі ординат – значення  $\beta_{hkl} \cos \theta$ . За МНК проводять лінійну апроксимацію даних та визначають напруження ( $\varepsilon$ ) як тангенс кута нахилу, а з відрізка  $(K\lambda/D_{hkl})$ , який відсікає апроксимована пряма на осі  $y$ , – розмір кристалітів  $D_{hkl}$ .

Густину дислокацій ( $\delta$ ), яка представляє кількість дефектів у зразку, визначається як довжина ліній дислокацій на одиницю об'єму кристаліту і розраховується за допомогою рівняння:

$$\delta = 1/\langle D_{hkl} \rangle^2,$$

де  $\langle D_{hkl} \rangle$  – середній розмір кристаліту, розрахований за уширенням дифракційних ліній на дифрактограмі.

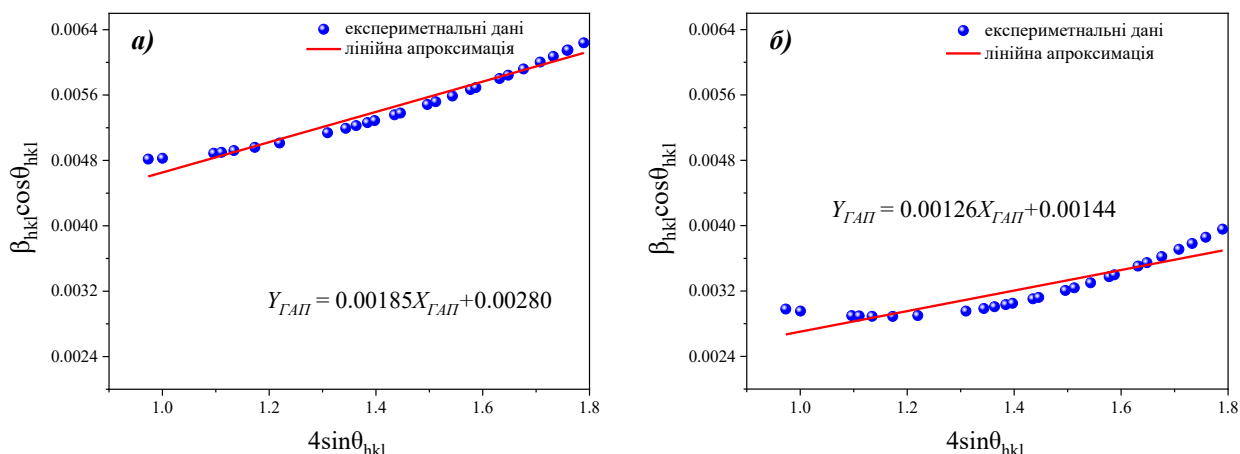


Рисунок 3.4 – Графічна залежність  $\beta_{hkl}\cos\theta$  від  $4\sin\theta$  для зразків **ГАП200** (а) та **ГАП700** (б) у відповідності з моделлю рівномірної деформації.

Таблиця 3.2 – Зміна середнього розміру кристалітів ( $\langle D_{hkl} \rangle$ ), деформації решітки ( $\varepsilon$ ) і густини дислокацій ( $\delta$ ) в залежності від температури термообробки

Зразок	Температура синтезу, °С	$\langle D_{hkl} \rangle$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^4$	$\delta \cdot 10^4$ , нм <sup>-2</sup>
<b>ГАП200</b>	200	49,5±1,7	18,5±0,6	4,1
<b>ГАП700</b>	700	96,3±10,2	12,6±1,2	1,1

Усереднені значення ОКР  $\langle D_{hkl} \rangle$  та величину деформація решітки  $\varepsilon$  знайдені шляхом апроксимації експериментальних даних лінійною функцією (рисунок 3.4) та розраховані значення густини дислокацій  $\delta$ , наведено в таблиці 3.2. Як бачимо з представлених в таблиці 3.2 даних, розмір кристалітів

збільшується пропорційно збільшенню температури відпалу зразків гідроксоапатитів.

Позитивний кут нахилу апроксимуючої прямої і, як наслідок, додатне значення деформації решітки вказують на те, що кристалічна решітка гідроксоапатиту перебуває під дією сил розтягування. Варто зазначити, що процес відпалу також зменшив напругу в кристалічній структурі. Наприклад, як видно з таблиці 3.1, деформація в синтезованому зразку *ГАП200* становила  $18,5 \cdot 10^{-4}$ . Але після відпалу деформація зразка *ГАП700* зменшується до  $12,6 \cdot 10^{-4}$ .

Густина дислокацій кількісно визначає кристалічність кристалів, а зменшення її значення передбачає підвищення кристалічності нанопорошку. *ГАП700* демонструє меншу густину дислокацій, що свідчить про вищий ступінь кристалічності порошку гідроксоапатиту. З іншого боку, зразок *ГАП200* має більше значення густини дислокацій для синтезованих наночастинок апатиту, що свідчить про незавершеність формування дальнього кристалічного порядку при низьких температурах термообробки.

### **3.3 ІЧ спектроскопічні дослідження порошку гідроксоапатиту**

Для підтвердження результатів фазового аналізу методом порошкової рентгенівської дифракції та з метою встановлення присутності в складі зразків фосфатних та гідроксо-груп, які є активними в інфрачервоному спектральному діапазоні, проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження в режимі пропускання. Інфрачервоні спектри готового порошку апатиту було отримано в діапазоні 400-4000  $\text{см}^{-1}$  за допомогою інфрачервоного спектрофотометра з Фур'є перетворенням Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer, США). Наважку досліджуваного порошку змішували з KBr кваліфікації «осч» у пропорції 1/100 (по масі) і пресували у напівпрозорі таблетки за допомогою ручного пресу. ІЧ спектри записували з роздільною здатністю 2  $\text{см}^{-1}$  і накопиченням сигналу 32 сканів.

На рисунку 3.5 наведено ІЧ-Фур'є-спектр гідроксофосфату кальцію зі структурою апатиту, термічно обробленого при 200°C та 700°C. Інфрачервоний спектр можна умовно поділити на кілька областей, залежно від того, коливання яких груп там спостерігаються: область валентних коливань E–H (3700 – 2500  $\text{cm}^{-1}$ ), область потрійних зв'язків (2500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ ), область подвійних зв'язків (1900 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), область «відбитків пальців» (менше 1500  $\text{cm}^{-1}$ ), далека ІЧ область (400 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ). Проте слід розуміти, що ці межі є досить умовними.

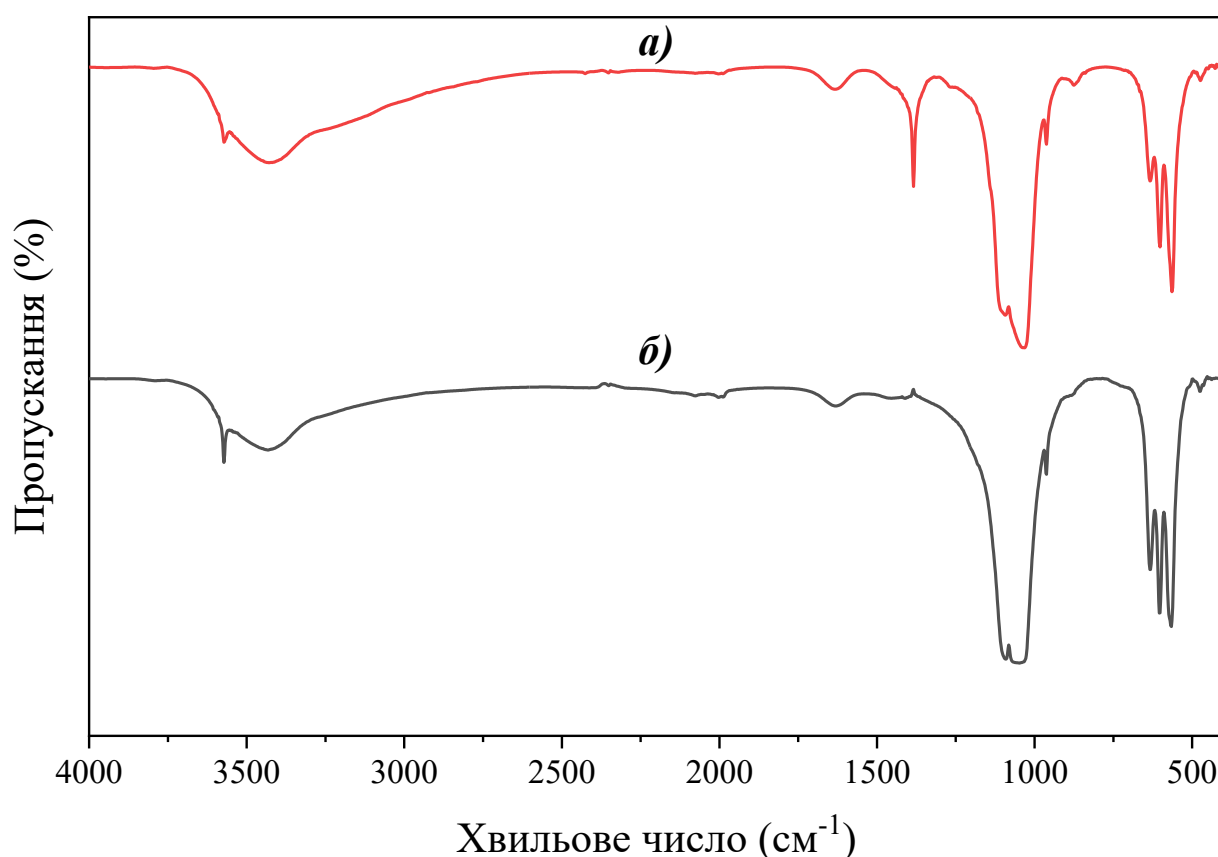


Рисунок 3.5 – ІЧ спектр з Фур'є перетворенням для гідроксоapatитів *ГАП200* (а) та *ГАП700* (б).

Симетричні та асиметричні валентні коливання O–H груп (коливання, при яких головним чином змінюється довжина зв'язку) знаходяться в інтервалі 3000 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Характерною особливістю цих груп є їх схильність до утворення водневих зв'язків. Молекули води, які беруть участь в утворенні міцних водневих зв'язків, як правило, дають широкі смуги валентних коливань  $\nu(\text{OH})$

близько  $3400\text{ см}^{-1}$ . Тобто, як видно з рисунка 3.5, широка смуга з частотою  $3430\text{ см}^{-1}$  та  $3230\text{ см}^{-1}$  можна віднести до асиметричних та симетричних валентних коливань О-Н зв'язку молекул води  $\text{H}_2\text{O}$ , відповідно, які адсорбувались на поверхні гідроксоапатиту. Частота плоских деформаційних  $\delta(\text{HOH})$  коливань знаходиться близько  $1633\text{ см}^{-1}$  і свідчать про наявність в обох зразках молекул адсорбованої води.

Смуга валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  для *ГАП200* та *ГАП700* розташована в області більше ніж  $3400\text{ см}^{-1}$ , а саме при  $3573\text{ см}^{-1}$  та  $3571\text{ см}^{-1}$ , відповідно. Вона є помітно вузкою порівняно з коливаннями зв'язку О-Н в молекулі води, оскільки ОН-групи в гідроксоапатитах не схильні до утворення водневих зв'язків. Лібраційні моди коливань гідроксильних груп спостерігаються на спектрі при  $632\text{ см}^{-1}$ .

Досить інтенсивна та вузька смуга поглинання при  $1384\text{ см}^{-1}$  пов'язана з антисиметричними коливаннями нітратних груп, які можуть співосаджуватися із розчину на високо розвинутій поверхні осаду гідроксофосфату кальцію і не повністю видаляються в процесі промивання та висушування навіть при  $200^\circ\text{C}$ . Однак при більш високій температурі прожарювання апатиту  $[\text{NO}_3^-]$  групи розкладаються і на ІЧ спектрі *ГАП700* вони відсутні.

Жодних смуг поглинання при  $873$ ,  $1420$  і  $1455\text{ см}^{-1}$ , що відповідають присутності карбонатних іонів, які можуть виникати в результаті реакції між вуглекислим газом у повітрі та розчином прекурсорів з високим значенням рН [23], не було виявлено у високотемпературній фазі гідроксоапатиту *ГАП700* порівняно з низькотемпературною фазою *ГАП200*. Встановлено, що людська кістка або синтетичний гідроксоапатит при нагріванні вище  $700^\circ\text{C}$  легко втрачають свої карбонатні іони [24]. Відсутність карбонатних смуг у зразку, відпаленому при  $700^\circ\text{C}$  у нашому дослідженні, також пов'язана з втратою карбонатних іонів під час нагрівання на повітрі.

В частотному інтервалі  $400 - 1100\text{ см}^{-1}$  спостерігаються коливання тетраедричної фосфатної групи. Чітко виражене розщеплення в дублет характеристичної смуги антисиметричного розтягування Р-О ( $\nu_3\text{ PO}_4$ ) поблизу

1040 і 1090  $\text{cm}^{-1}$  зумовлено низькою кристалічністю та малим розмірним ефектом частинок *ГАП200* [25]. Наявність різкої смуги симетричних валентних коливань Р-О зв'язку ( $\nu_1 \text{PO}_4$ ) при 962  $\text{cm}^{-1}$  вказує на досить високий ступінь кристалічності одержаних зразків. В області 500-620  $\text{cm}^{-1}$  деформаційна коливальна мода  $\text{PO}_4$  ( $\nu_4 \text{PO}_4$ ) складається з двох смуг. Відомо, аморфний гідроксофосфат кальцію дає широку єдину смугу в цій області через структурні спотворення в решітці. Якщо ГАП стає більш кристалічним, стає очевидною гексагональна структура, а, отже, вібрація  $\text{PO}_4$  в цій області стає чіткою, і спостерігається дублетний пік. Таким чином, це розщеплення деформаційного  $\text{PO}_4$  коливання також може бути мірою кристалічності. Малоінтенсивна слабка смуга при 475  $\text{cm}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням О-Р-О в  $\text{PO}_4$ -тетраедрі ( $\nu_2 \text{PO}_4$ ). Варто звернути увагу, що вирівнювання по інтенсивності смуг коливань тетраедрів  $\text{PO}_4$  в частотному діапазоні 500-620  $\text{cm}^{-1}$  та 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про утворення незначної кількості кальцій ортофосфату в процесі прожарювання апатиту при 700°C (рис. 5б), що підтверджує дані рентгенофазового аналізу.

### 3.4 Математичний опис проведеного дослідження

Введення плану експерименту в матрицю

$$\underline{\text{ORIGIN}} := 1$$

$$y := \begin{pmatrix} 4.65 & 0.61 & 186 & 1 \\ 4.35 & 0.34 & 104 & 0.5 \\ 6 & 0.61 & 186 & 1 \end{pmatrix} \quad x := \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\underline{N} := 2^2 = 4$$

$$w := \text{cols}(y) = 4$$

$$\underline{e} := \text{cols}(x) = 4 \quad q := \text{rows}(y) = 3$$

$$j := \text{ORIGIN}..w$$

$$i := \text{ORIGIN}..q$$

$$k := \text{ORIGIN}..e$$

Знаходження середніх значень та похибок

$$\underline{ys}_i := \frac{(y_{i,1} + y_{i,2})}{2} \quad ys = \begin{pmatrix} 2.63 \\ 2.345 \\ 3.305 \end{pmatrix}$$

$$y = \begin{pmatrix} 4.65 & 0.61 & 186 & 1 & 2.63 \\ 4.35 & 0.34 & 104 & 0.5 & 2.345 \\ 6 & 0.61 & 186 & 1 & 3.305 \end{pmatrix}$$

$$\text{Sodn}_i := \frac{\sum_{j=1}^w (y_{i,j} - y_{si})^2}{w-1} \quad \text{Sodn} = \begin{pmatrix} 1.121 \times 10^4 \\ 3.448 \times 10^3 \\ 1.113 \times 10^4 \end{pmatrix}$$

$$\text{Sum\_Sodn} := \sum_{i=1}^q \text{Sodn}_i = 2.579 \times 10^4$$

### Критерій Кохрена та помилка досліду

$$G_p := \frac{\max(\text{Sodn})}{\text{Sum\_Sodn}} = 0.125 \quad \text{Svid} := \frac{\text{Sum\_Sodn}}{q} = 2$$

### Знаходження коефіцієнтів рівняння регресії

$$b_0 := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,1})}{q} = 14.625$$

$$b_1 := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,2})}{q} = -1.197$$

$$b_2 := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,3})}{q} = -1.375$$

$$b_3 := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,4})}{q} = -0.875 \quad b_{12} := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3})}{q} = 0.125$$

$$b_{13} := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,4})}{q}$$

$$b_{23} := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4})}{q} = 0.125$$

$$b_{123} := \frac{\sum_{i=1}^q (y_{si} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4})}{q}$$

$$Tst := 2.31 \quad S_k := \sqrt{\frac{S_{vid}}{q}} = 0.5 \quad tb_0 := \frac{|b_0|}{S_k} = 29.25 \quad S_{k2} := S_k^2 = 0.25$$

$$y_{pi} := b_0 + b_1 \cdot x_{i,2} + b_2 \cdot x_{i,3} + b_3 \cdot x_{i,4} + b_{12} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} + b_{13} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,4} + b_{23} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4} + b_{123} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4}$$

$$tb_1 := \frac{|b_1|}{S_k} = 1.75 \quad tb_2 := \frac{|b_2|}{S_k} = 2.75 \quad tb_3 := \frac{|b_3|}{S_k} = 1.75$$

$$tb_{12} := \frac{|b_{12}|}{S_k} = 0.25 \quad tb_{13} := \frac{|b_{13}|}{S_k} = 0.25 \quad tb_{23} := \frac{|b_{23}|}{S_k} = 0.25$$

$$tb_{123} := \frac{|b_{123}|}{S_k} = 0.25$$

$$b_1 := 0 \quad b_3 := 0 \quad b_{12} := 0 \quad b_{13} := 0 \\ b_{23} := 0 \quad b_{123} := 0$$

$$y_{pi} := b_0 + b_1 \cdot x_{i,2} + b_2 \cdot x_{i,3} + b_3 \cdot x_{i,4} + b_{12} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} + b_{13} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,4} + b_{23} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4} + b_{123} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4}$$

Дисперсія адекватності та критерій Фішера

$$S_{ad} := \left[ \sum_i (y_{si} - y_{pi})^2 \right] \cdot \frac{1}{N-L} = 0.031 \quad F_{ww} := \frac{S_{ad}}{S_{vid}} = 0.016$$

$$y_p = \begin{pmatrix} 13.06667 \\ 5.88667 \\ 13.06667 \end{pmatrix} \quad y_s = \begin{pmatrix} 2.63 \\ 2.345 \\ 3.305 \end{pmatrix}$$

$$y_{pi} := b_0 + b_2 \cdot x_{i,3} + b_{13} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,4} + b_{123} \cdot x_{i,2} \cdot x_{i,3} \cdot x_{i,4}$$

Рівняння в натуральній формі

$$x_{1n} := 1 \quad x_{1b} := 1.5 \quad x_{2n} := 24 \quad x_{2b} := 48 \quad x_{3n} := 17 \quad x_{3b} := 19$$

$$x_{10} := \frac{x_{1b} + x_{1n}}{2} = 1.25$$

$$x_{20} := \frac{x_{2b} + x_{2n}}{2} = 36$$

$$x_{30} := \frac{x_{3b} + x_{3n}}{2} = 18$$

$$\Delta_1 := \frac{x_{1b} - x_{1n}}{2} = 0.25$$

$$\Delta_2 := \frac{x_{2b} - x_{2n}}{2} = 12$$

$$\Delta_3 := \frac{x_{3b} - x_{3n}}{2} = 1$$

$$x_1(X_1) := \frac{X_1 - x_{10}}{\Delta_1}$$

$$x_2(X_2) := \frac{X_2 - x_{20}}{\Delta_2}$$

$$x_3(X_3) := \frac{X_3 - x_{30}}{\Delta_3}$$

## РОЗДІЛ ІV

### ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

#### 4.1 Опис інноваційної принципової технологічної схеми

Розроблено удосконалену принципову технологічну схему одержання дикальційфосфату яка наведена на рисунку 4.1.

##### *Підготовка сировини*

Полягає в приготуванні насиченого розчину нітрату кальцію, дозуванні ортофосфатної кислоти та аміаку.

Обладнання для дозування: бак-дозатор.

Обладнання для приготування розчину: напірний бак з мішалкою.

Подібнений нітрат кальцію надходить з баку-дозатору. З баку подібної конструкції подається також ретур.

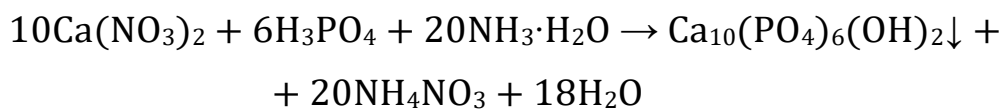
##### *Осадження*

Мета: ретельне перемішування вихідних речовин та повне прореагування компонентів. Утворення продукту шляхом преципітування (осадження).

Обладнання: горизонтальний стерилізатор.

Принцип роботи: в горизонтальний стерилізатор насосом з повільною швидкістю подається фосфорна кислота концентрацією 85%. Разом з термізованою фосфорною кислотою завантажуються селітра. 25%-й розчину аміаку подають до рН = 10. Як показує практика селітри та фосфорної кислоти може виявитись не достатньо. Для початку реакції при змішуванні додається ретур. Ретур – невелика кількість готового продукту дрібної фракції, яка додається для прискорення взаємодії в хімічній реакції. Після подачі всіх реагентів в горизонтальний стерилізатор відбувається преципітація. Преципітація – це реакція формування продуктів та осаження речовин у вигляді осаду.

Процес можна описати за рівняннями:



За рахунок подачі гарячої води у сорочку горизонтального стерилізатора в ньому витримується температура 90 - 95°C. При цій температурі та завдяки паралельному перемішуванню вдається досягти рівномірного змішування та повного преципітування реагентів. Процес осадження відбувається впродовж 40 хв.

#### *Стадія вистоювання*

Необхідна для завершення процесу осадження під дією сили тяжіння. Відбувається при виключеній мішалці протягом 24 годин. Контроль – за ступенем прозорості надосадової рідини.

Після завершення процесу утворений дикальцій фосфат за допомогою насоса направляється до збірника для накопичення потрібної маси (800 кг).

#### *Стадія центрифугування*

Мета: видалення поверхневої вологи і зниження вологості осаду від 18 до 8%.

Обладнання: горизонтальна центрифуга.

#### *Стадія висушування*

Мета: видалення міцно зв'язаної вологи та отримання продукту у вигляді порошку.

Обладнання: стрічкова сушарка.

Температура теплоносія 40 - 45 °C. Продукт висушують за допомогою нагрітого при повільному русі стрічки сушарки. Процес сушіння відбувається у продовж 2 годин.

#### *Подрібнення*

Мета: подрібнення продукту до частинок розміром 1мм.

Обладнання: молоткова дробарка потужністю 1000 кг/год.

Висушений гідрофосфат кальцію зі стадії висушування шнеком для сухих речовин подається на подрібнення до розміру частинок 1 мм. Одразу після подрібнення продукт подається на стадію просіювання.

#### *Просіювання*

Мета: калібрування продукту за розміром фракцій.

Обладнання: Вібраційний просіювач.

Принцип роботи: подрібнений продукт у вигляді суміші дрібної і крупної фракцій подається на вібросито, яке завдяки своїм магнітним поступально-коливальним рухам просіює продукт. Частинки розміром 1мм або менше відправляються на фасування, а частинки розміром більше 1 мм відправляється на повторне подрібнення. На фасування надходить фракція розміром строго 1 мм.

#### *Фасування*

Мета: фасування харчової добавки Е-341 іі у чотирьохшарові крафт-целюлозні мішки місткістю 40 кг.

Обладнання: фасувальний апарат для сипкої продукції.

Після стадії просіювання продукт за допомогою шнекового конвеєра рівномірно подається до фасувального апарату, де гідрофосфат кальцію упаковують в чотирьохшарові крафт-целюлозні мішки, проклеєні гарпіусом, місткістю 40 кг. Готова харчовадобавка Е 341 надходить на склад для подальшого зберігання та реалізації.

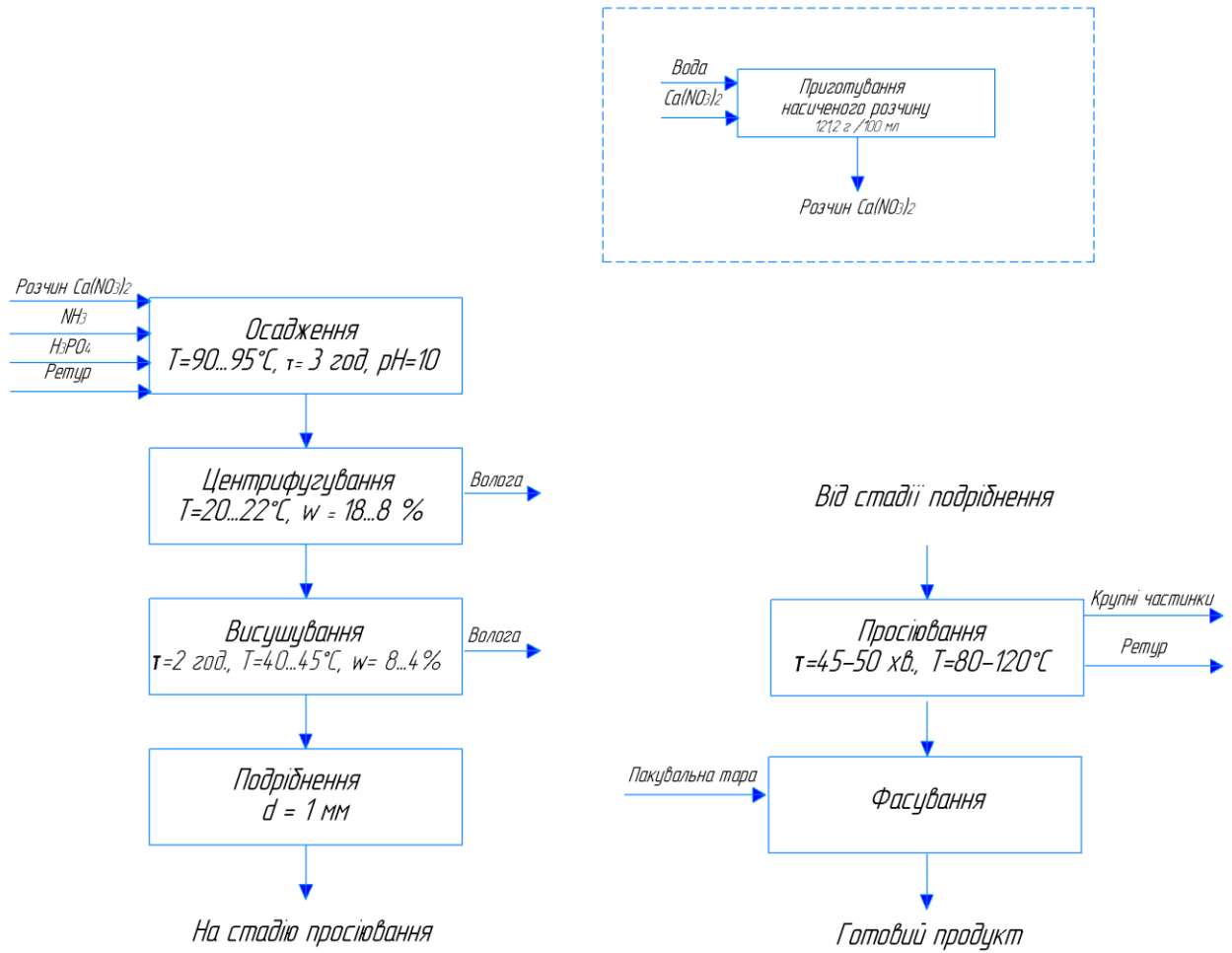


Рисунок 4.1 – Принципова технологічна схема осадження фосфату кальцію

## 4.2 Розрахунок матеріального балансу

Даний розрахунок проводиться на 1300 кг/добу готового продукту у вигляді суміші фосфатів кальцію, одержаних методом осадження з ортофосфатної кислоти і кальцію нітрату. Згідно рівняння реакції міжмолекулярної взаємодії, маса фосфорної кислоти складає 913,7 кг, селітри – 962,5 кг.

Втрати на стадії підготовка сировини відсутні.

Для розрахунку балансу стадії осадження потрібно розрахувати молярну масу та кількість речовини ретуру, щоб знайти масу, необхідну для розрахунку матеріального балансу стадії, враховуючи, що відношення молей ретуру до молей готового продукту складає 0,58:1 [26]:

$$M(\text{ретур}) = 136 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{дикальцій фосфат}) = 172 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{дикальцій фосфат}) = 1600/172 = 9,3 \text{ моль}; n(\text{ретур}) = 9,3 \cdot 0,7 = 5,36 \text{ моль};$$

$$m(\text{ретур}) = 5,36 \cdot 136 = 729,24 \text{ кг}.$$

Для знаходження маси утворених продуктів необхідно брати до уваги, що 80% утвореної суміші являється дикальцій фосфатом, 15% – вода, 5% – діоксид азоту [27]:

$$m(\text{дикальцій фосфат}) = 2695,44 \cdot 0,8 = 2084,35 \text{ кг}; \quad (4.1)$$

$$m(\text{вода}) = 2695,44 \cdot 0,15 = 390,82 \text{ кг}; \quad (4.2)$$

$$m(\text{аміак}) = 2695,44 \cdot 0,05 = 130,27 \text{ кг}. \quad (4.3)$$

На стадії осадження потрібно брати до уваги, що дикальцій фосфат на 6% складається з монокальцій фосфату, 21% води, 10% домішок та гідрофосфату кальцію [35].

$$m(\text{монокальцій фосфат}) = 2084,35 \cdot 0,06 = 125,06 \text{ кг}; \quad (4.4)$$

$$m(\text{домішки}) = 2084,35 \cdot 0,1 = 208,44 \text{ кг}; \quad (2.5) \quad (4.5)$$

$$m(\text{вода}) = 2084,35 \cdot 0,21 = 437,71 \text{ кг}; \quad (4.6)$$

$$m(\text{гідрофосфат кальцію}) = 2695,44 - 125,06 - 208,44 - 437,71 = 1313,14 \text{ кг} \quad (2.7)$$

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс стадії осадження

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса, кг	Речовина	Маса, кг
Фосфорна кислота	913,7	Дикальцій фосфат	2084,35
Селітра	962,5	в т.ч.:	
Ретур	729,24	монокальційфосфат	125,06
Вода	390,82	домішки	208,44
		гідрофосфат кальцію	1313,14
		вода	437,71
		Вода	390,82
Аміак	130,27	Аміак	130,27
<b>Всього</b>	<b>2695,44</b>	<b>Всього</b>	<b>2695,44</b>

Втрати на стадії відстоювання відсутні.

При розрахунку висушування необхідно врахувати, що залишкова волога в продукті становить 3%, а монокальцій фосфат містить 18% води, а втрати складають 2%:

$$m(\text{монокальцій фосфат чистий}) = 125,06 \cdot 0,82 = 102,55 \text{ кг}; \quad (4.8)$$

$$m(\text{вода}) = 834,02 \cdot 0,18 = 24,52 \text{ кг} \quad (4.9)$$

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс стадії висушування

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса, кг	Речовина	Маса, кг
Монокальцій фосфат в т.ч.:	125,06	Вода в т.ч.:	834,02
чистий		залишкова волога	24,52
монокальційфосфат	102,55	випарена вода	793,31
вода	24,52		
Домішки	208,44	Гідрофосфат кальцію	1286,88
Вода з кристалогідрату	437,71	Чистий монокальцій фосфат	100,50
Гідрофосфат кальцію	1313,14	Домішки	204,27
Вода	355,60	Втрати	49,50
<b>Всього</b>	<b>2475,17</b>	<b>Всього</b>	<b>2475,17</b>

Втрати на стадії подрібнення складають 1%

Таблиця 4.3 – Матеріальний баланс стадії подрібнення

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса, кг	Речовина	Маса, кг
Гідрофосфат кальцію	1286,88	Гідрофосфат кальцію	1274,01
Чистий кальцій монофосфат	100,50	Чистий кальцій монофосфат	99,49
Домішки	204,27	Домішки	204,22
Вода	24,52	Вода	24,27
<b>Всього</b>	<b>1616,16</b>	<b>Всього</b>	<b>1616,16</b>

Втрати на стадії просіювання складають 0,5%.

Таблиця 4.4 – Матеріальний баланс стадії просіювання

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса, кг	Речовина	Маса, кг
Гідрофосфат кальцію	1274,01	Гідрофосфат кальцію	1267,64
Чистий кальцій монофосфат	99,49	Чистий кальцій монофосфат	99,00
Домішки	204,22	Домішки	201,21
Вода	24,27	Вода	24,15
		Втрати	8,00
<b>Всього</b>	<b>1616,16</b>	<b>Всього</b>	<b>1616,16</b>

Таблиця 4.5 – Зведений баланс виробництва кальцію гідрофосфату

Стаття приходу		Стаття витрат	
Речовина	Маса, кг	Речовина	Маса, кг
Ортофосфатна кислота	913,70	Кальцію гідрофосфат	1267,64
Кальцію нітрат	962,50	Чистий монокальцій фосфат	99,00
Ретур	729,24	Вода	834,02
		Домішки	201,21
		Діоксид азоту	130,27
		Втрати	73,66
<b>Всього</b>	<b>2605,44</b>	<b>Всього</b>	<b>2605,44</b>

## Розрахунок матеріального балансу застосування харчового поліпшувача

За традиційною технологією в 100 кг борошна першого гатунку міститься 115 г фосфору, а в 100 г дріжджів міститься 3 г фосфору (або в 1 кг – 30 г). Згідно з рецептурою в 110 кг тіста міститься  $115+30 = 145$  г фосфору. Розраховуємо вміст фосфору в одній хлібині масою 0,4 кг за пропорцією:

$$145 \text{ г (фосфору)} - 110 \text{ кг (тіста)}$$

$$X \text{ г (фосфору)} - 0,4 \text{ кг (маса одного виробу)}$$

$$X = 0,52 \text{ г.}$$

Вміст фосфору в 100 г хліба становитиме  $0,52/4 = 0,13$  г або 130 мг.

Попередньо встановлено, що в 100 мл 2% водного розчину лимонної кислоти розчиняється 3 г синтезованої добавки. Молярна маса фосфату становить 1043 г/моль.

Розраховуємо вміст Ca, Mg, P в 3 г добавки.

$$1043 \text{ г фосфату} - 186 \text{ г P, Ca}$$

$$3 \text{ г фосфату} - x$$

$$X = 186 \cdot 3 / 1043 = 0,535 \text{ г P, Ca}$$

$$1043 \text{ г фосфату} - 104,4 \text{ г Mg}$$

$$3 \text{ г фосфату} - x$$

$$X = 104,4 \cdot 3 / 1043 = 0,3 \text{ г Mg}$$

Комплексна харчова добавка являє собою фосфат масою 3 г розчинений в 100 мл 2% лимонної кислоти. В 3 г фосфату маса Ca 0,535 г, P 0,535 г та Mg 0,3 г. За допомогою додавання добавки збільшуємо вміст фосфору з 130 мг до 150 мг в 100 г готового виробу. Тоді вміст фосфору в тісті має бути  $0,15 \cdot 4 \cdot 110 / 0,4 = 165$  г в 110 кг тіста. В 100 кг борошна 115 г фосфору та 30 г фосфору в 1 кг дріжджів. 20 г фосфору, що залишився вводимо в якості кальцій-магній фосфату.

$$3 \text{ г добавки} - 0,535 \text{ г P}$$

$$X \text{ г добавки} - 20 \text{ г P}$$

$$X = 112 \text{ г фосфоровмісної добавки потрібно додати до 100 кг борошна.}$$

Щоб розчинити 112 г фосфату потрібно 2% розчину лимонної кислоти  $(112/3) \cdot 100 = 3,73$  л, який містить 74,67 г лимонної кислоти (безводної) та 3,66 л води.

Таким чином, додавання фосфоровмісного поліпшувача до рецептури батону дозволяє збільшити вміст фосфору в борошні першого гатунку на 17 % (з 115 мг до 135 мг на 100 г борошна), а також магнію і кальцію – на 25 % (з 44 мг до 55 мг на 100 г борошна) та 83 % (з 24 мг до 44 мг на 100 г борошна), відповідно.

Розрахунок пофазної рецептури для Батона, масою 0,4 кг. Батон , масою 0,4 кг готують на густій опарі. Тривалість бродіння тіста перед розробкою 30-60 хв.; маса борошна в опару 50 %; вологість опари 47 %. Густина розчину солі 1,2 кг/л, а його концентрація, 26 %. Співвідношення сухих речовин та вологи представленні в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Співвідношення сухих речовин і вологи в сировині

Сировина	Маса, кг	Масова частка вологи, %	Маса сухих речовин, кг
Борошно пшеничне I сорту	100,0	14,5	85,5
Дріжджі хлібопекарські пресовані	1,0	75,0	0,25
Сіль кухонна харчова	1,5	-	1,5
Цукор	4,0	-	-
Маргарин	3,5	17,0	2,9
Разом	110,0	-	90,15

Дріжджова суспензія готується у співвідношенні дріжджі та вода 1:3.

Таблиця 4.7 – Співвідношення сухих речовин і вологи в сировині для опари

Сировина	Маса, кг	Масова частка вологи, %	Маса сухих речовин, кг
Борошно пшеничне I сорту	50,0	14,5	42,75
Дріжджі	1,0	75,0	0,25
Разом	51,0	-	43,0

Таблиця 4.7 – Виробнича рецептура приготування батона, масою 0,4 кг

Сировина і напівфабрикати	В опару на один заміс, кг	В тісто, кг
Борошно пшеничне I сорту	37,5	52,5
Дріжджова суспензія	3,0	-
Сольовий розчин	-	6,09
Цукор	-	8,4
Маргарин	-	3,7
Вода	20,32	7,4
Опара	-	85,15
Разом	60,82	163,24

Годинні витрати борошна,  $G_{\text{б}}^{\text{год}}$ , кг/год за формулою (4.10):

$$G_{\text{б}}^{\text{год}} = \frac{628,0 \cdot 100}{136,9} = 458,73 \text{ кг} / \text{год} \quad (4.10)$$

Добові витрати борошна пшеничного I сорту,  $G_{\text{г.а./н}}^{\text{доб}}$  кг, за формулою (4.11):

$$G_{\text{н/с.}}^{\text{доб}} = 458,73 \cdot 23 = 10550,79 \text{ кг} / \text{доб} \quad (4.11)$$

Годинні витрати дріжджів,  $G_{\text{др.}}^{\text{год}}$  кг, за формулою (4.12):

$$G_{\text{др.}}^{\text{год}} = \frac{458,73 \cdot 1,0}{100} = 4,59 \text{ кг} / \text{год} \quad (4.12)$$

Добові витрати дріжджів,  $G_{\text{др.}}^{\text{доб}}$  кг, за формулою (4.13):

$$G_{\text{др.}}^{\text{доб}} = 4,59 \cdot 23 = 105,57 \text{ кг} / \text{доб} \quad (4.13)$$

Годинні витрат солі,  $G_{\text{с.}}^{\text{год}}$  кг, за формулою (4.14):

$$G_{\text{с.}}^{\text{год}} = \frac{458,73 \cdot 1,5}{100} = 6,88 \text{ кг} / \text{год} \quad (4.14)$$

Добові витрат солі,  $G_{\text{с.}}^{\text{доб}}$  кг, за формулою (4.37):

$$G_{\text{с.}}^{\text{доб}} = 6,88 \cdot 23 = 158,24 \text{ кг} / \text{доб} \quad (4.37)$$

Годинні витрати цукру,  $G_{\text{ц}}^{\text{год}}$  кг, за формулою (4.15):

$$G_{\text{ц}}^{\text{год}} = \frac{458,73 \cdot 4,0}{100} = 18,35 \text{ кг} / \text{год} \quad (4.15)$$

Добові витрати цукру,  $G_{\text{ц}}^{\text{доб}}$  кг, за формулою (4.16):

$$G_{\text{ц}}^{\text{доб}} = 18,35 \cdot 23 = 422,05 \text{ кг} / \text{доб} \quad (4.16)$$

### 4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання

Вібросито універсальне ВС900 застосовується для просіювання та поділу на фракції сухих сипких сумішей, у тому числі важкосипучих, липких, вологих.

Вібропросіювач ВС900 також може застосовуватися для роботи з рідкими продуктами. Використання вібросита ВС 900 дозволяє покращити якість сировини видаливши з неї змішуванні грудки, спресовані при зберіганні частинки або недоподрібнених частинки після дроблення.

Сфера застосування:

Просіювання харчових сипучих компонентів (спецій, приправ, харчових смакоароматичних добавок, харчових концентратів, борошна, кондитерських та хліб сумішей, спортивного харчування, БАДів

Просіювання фармацевтичних препаратів (таблетмас, фітопрепаратів, лікарських трав)

Просіювання хімічних препаратів (побутової хімії, протипаразитарних засобів, сумішей на основі ПВХ, ПВХ крихти, декор-гранулятив, фарби);

Технічні характеристики:

Діаметр полотна, що просіває, мм	900
Матеріал, що контактує з продуктом	н/ж сталь AISI304
Матеріал сит	н/ж сталь AISI304
Встановлена потужність, кВт	до 1
Підключення до мережі, кВт	380

Принцип роботи:

Просіювання сировини відбувається за рахунок вібрації, яку створює двигун. Продукт завантажується в приймальний бункер сита і під впливом вібрації дрібніша фракція прокидається через встановлене сито. Фракція, яка не проходить через сито, виводиться назовні через спеціальний патрубок.

Кількість фракцій калібрування (ярусів) уточнюється під час замовлення.

Вібросито ВС900 додатково може комплектуватися системою очищення сітки, яка перешкоджає забиванню сит і дозволяє проводити просівання липких, важкосипучих, вологих компонентів.

Продуктивність вібросита ВС900 визначають властивості сировини, розмір осередків використовуваної сітки, а також відсоткове співвідношення відсіву самого продукту.

Вібросито ВС900 оснащено системою швидкознімних замків, які дозволяють проводити швидке чищення та заміну сит. За рахунок особливостей конструкції та налаштування сили створюваної вібрації вібропросіювачі мають можливість роботи з широким спектром сухих та рідких компонентів.

Вібропросіювач ВС900 може працювати як окрема одиниця, так і вбудовуватися в автоматизовані лінії.

Додаткова комплектація:

- Магнітний уловлювач
- Приймальний бункер
- Змінні сита
- Додаткові яруси
- Система очищення [28].



Рисунок 4.2 – Вібросито універсальне ВС900

*Стрічкова сушарка.* Висушування матеріалу проводиться безперервно при атмосферному тиску. У камері 1 сушарки (рис. 4.3.) шар висушуваного матеріалу рухається по стрічці 2, натягнутій між провідними 3 і відомим 4 барабанами.

Вологий матеріал подається на один кінець стрічки, а підсушений видаляється з другого кінця. Сушка забезпечується гарячим повітрям або топочними газами, які рухаються протитоком або перекрестним током для направлення руху матеріалу.

В однострічкових сушарках із сплошною стрічкою зазвичай спостерігається нерівномірне висушування матеріалу: у внутрішній частині шару, зверненої до стрічки, кінцева вологість вище, ніж у його зовнішній частині, яка омивається газами чи повітрям.

Більш ефективно застосування багатострічкових сушарок з стрічками з металевої сітки. В них сушильний агент рухається перпендикулярно площині стрічки скрізь шар матеріалу, що знаходиться на її поверхні, т.е. перекрестним током. При пересипанні матеріалу зі стрічки на стрічки збільшується поверхня його стикання із сушильним агентом, що сприяє підвищенню швидкості та рівномірності сушки [29].

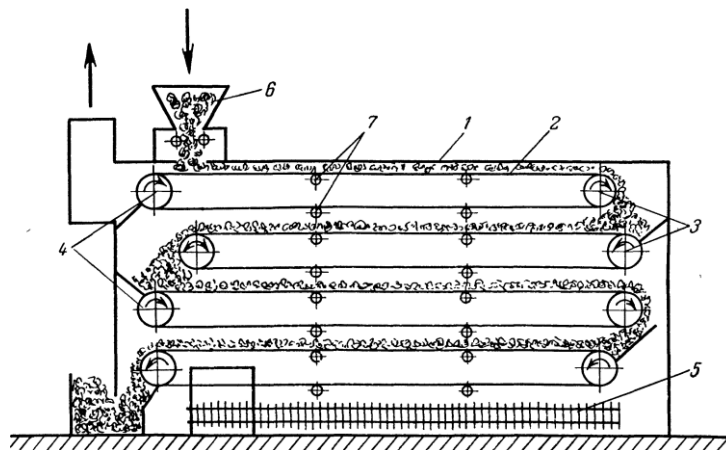


Рисунок 4.3 – Стрічкова сушарка

До подрібнювального обладнання ударної дії відносяться дробарки, робочими органами яких є молотки, штифти, фігурні пальці та ін.

В них подрібнення продукту проходить в результаті ударів по ньому сталених молотків, ударів частинок до кожуха дробарки і протиранням крізь штамповане сито, яке є основною частиною кожуха дробарки.

*Молоткова дробарка* (рис. 4.4.) має наступну будову. На роторі 2 радіально закріплені на вісях 4 молотки 3. Ротор поміщено в середину корпусу 1, верхня частина якого являє собою рифлену напівкруглу поверхню 5, яка називається

відбійною плитою, яка закінчується розвантажувальним патрубком, у нижній частині, закріплена металева сітка 11, з отворами діаметром 0,5 мм. Матеріал подається через боковий патрубок подаючим механізмом 6, який являє собою шнек, що приводиться в рух черв'ячною передачею [29].

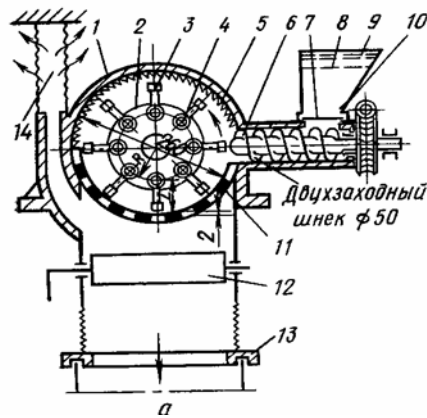


Рисунок 4.4 – Схема молоткової дробарки

Центрифугування – поділ фаз у полі відцентрових сил. Принцип роботи центрифуги полягає в тому, що зневоднення осадів відбувається в горизонтальному циліндричному барабані, зі шнековим конвеєром. Вихідний осад подається в барабан через стаціонарну трубу, що подає і плавно розганяється вхідним ротором.

Відцентрові сили призводять до осадження твердих частинок на стінці барабана. Конвеєр обертається в тому ж напрямку, що й барабан, але з іншою швидкістю, таким чином переміщуючи тверді частинки в конічну частину барабана, де за рахунок створення великого гідравлічного тиску відбувається повніше зневоднення осаду, який вивантажується з центрифуги. Поділ відбувається по всій довжині циліндричної частини барабана, а очищена рідина виходить з барабана, перетікаючи через зливні вікна, що регулюються [30].

Принцип роботи:

*Подача/розвантаження.* Продукт, що розділяється, подається в приймальну камеру шнека і прискорюється в щадному режимі. Вивантаження твердої речовини відбувається через розвантажувальні втулки (отвори на конічній частині барабана).

*Барабан центрифуги.* Продукт, що розділяється, досягає в барабані центрифуги максимальної відцентрової швидкості, в результаті чого відбувається осадження твердих речовин на внутрішній поверхні барабана. Характерною особливістю барабана є його циліндрично-конічна форма.

*Шнек центрифуги.* Шнек є пристроєм центрифуги, що подає. Він обертається зі швидкістю, що відрізняється від швидкості барабана, і подає тверду речовину, що осіла, в напрямку конічної частини барабана.

*Матеріали.* Конструктивні елементи центрифуги, безпосередньо стикаються з продуктом, що переробляється (наприклад, барабан, шнек), виготовляються виключно з високоякісних кислотостійких сортів нержавіючої сталі.

*Захист від зносу.* Різні сфери застосування центрифуги зумовлюють і різні вимоги до них. Для забезпечення бездоганної роботи потрібний високоякісний захист від зношування.

*Висота шару рідини (глибина «ставка»).* Висота шару рідини визначає час знаходження твердої фази в барабані та може бути налаштована для кожного конкретного випадку.

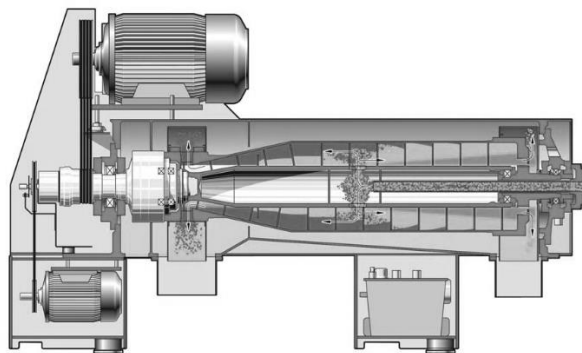


Рисунок 4.5 – Центрифуга FLOTTWEG

*Автомат для пакування сипких продуктів.* АФ-8 – це сучасна і надійна пакувальна машина. Дана модель вертикально-пакувальних автоматів дозволяє виготовляти два типи упаковок, таких як: «подушка» і «стоячий пакет», що формуються автоматично з рулону плівки.

АФ-8 може використовуватися як самостійна машина для упаковки різних видів сипучої продукції, а так само у складі у складі автоматизованих ліній для

фасування і упаковки (сипки продуктів, гранул, пелет, піску, щебеню, солі, добрива, круп, ґрунту тощо), з використанням різних типів дозаторів (об'ємний, ваговий).

Переваги АФ-8:

- Всі налаштування (дозатора і пакувального автомата), виробляються з одного блоку управління;
- Пам'ять вагового (з стрічковим або вібраційним живильником) дозатора на 14 видів продукції;
- Використовуються для роботи поліетиленові (ПЕ) одношарові-слойні і миксованые плівки;
- Можливість формування 3-х шовного упаковки у формі «подушка»/«стоячий пакет», а так само формувати у верхній частині пакета ручку у вигляді 3-х отворів;
- Всі вузли, що контактують з продукцією, виготовлені з нержавіючої харчової сталі 304;
- Електронний блок керування з можливістю відстеження аварійних і позаштатних ситуацій (кінець плівки, заземлення продукції, немає продукту в бункері тощо);

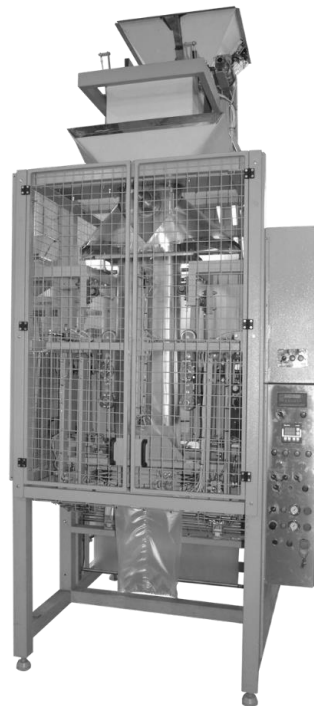


Рисунок 4.6 – Автомат для пакування сипких продуктів

#### 4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва

Рідка фосфорна кислота подається у збірник для фосфорної кислоти *1*. Далі відцентровим насосом *2* подається у напірний бак *3*. Ортофосфатна кислота концентрацією 85% з баку *7* самопливом повільно подається до горизонтального стерилізатора *5*, куди також надходить насичений розчин нітрату кальцію, приготований з висушеної селітри в баці з мішалкою *3* та ретур з баку-дозатору *8*. Для створення необхідної кислотності реакційного середовища, до стерилізатора подають 25%-й розчин аміаку з баку-дозатора *6*. Подачу припиняють після досягнення рН=10.

За рахунок подачі гарячої води в сорочку стерилізатора в ньому підтримується температура 90-95°C. Після преціпування вологий (вологість близько 18%) гідроксоапатит шнеком *9* подають на центрифугу *10* для видалення зайвої вологи перед наступною стадією висушування. Фільтрат проходить через сито ротора і виводиться з кожуха. Шар осаду, що утворився на поверхні сит ротора, при русі штовхача вперед переміщається на величину його ходу. При зворотному русі штовхача нова порція суспензії поступає на ділянку сит, що звільнилась, заповнюючи її осадом. Таким чином, здійснюється пульсуючий рух, поступово переміщаючи осад уздовж ротора, і вивантажує його невеликими порціями в приймач. Під час руху осаду до передньої частини ротора, рідина безперервно віджимається. При промиванні осаду струмінь рідини подається в ротор перед регулювальним кільцем.

Далі кристали з вологістю близько 8%) шнеком *11* направляються на висушування при температурі 40-45°C в стрічковій сушарці *12*.

Висушений продукт шнеком *13* подають на дробарку *14*, яка подрібнює продукт до розміру частинок 1 мм. Після подрібнення кристали гідрофосфату кальцію шнеком *15* подають на просіювання у вібросито *16*, частинки з розміром більше 1 мм повертаються на подрібнення, а частинки з розміром 1мм або менше поставляють на фасування.

На стадії фасування продукт шнеком *17* спочатку подається до збірника *18* Збірник слугує яка проміжний апарат для накопичення гідрофосфату кальцію. Зі

збірника харчова добавка Е-341 за допомогою шнекового транспортера **19** (шнековий транспортер забезпечує рівномірну подачу продукту до бункера фасувального апарату) подається до фасувального апарату **20**. У фасувальному апараті гідрофосфат кальцію упаковують в чотирьохшарові крафтцелюлозні мішки, проклеєні гарпіусом.

Отриманий продукт повинен містити не менше 47%  $P_2O_5$ , розчинного в 0,4% -й  $HCl$ , не більше 37%  $CaO$ , 3%  $H_2O$ , 0,08%  $Pb$  і  $As$  і 0,2%  $F$ .

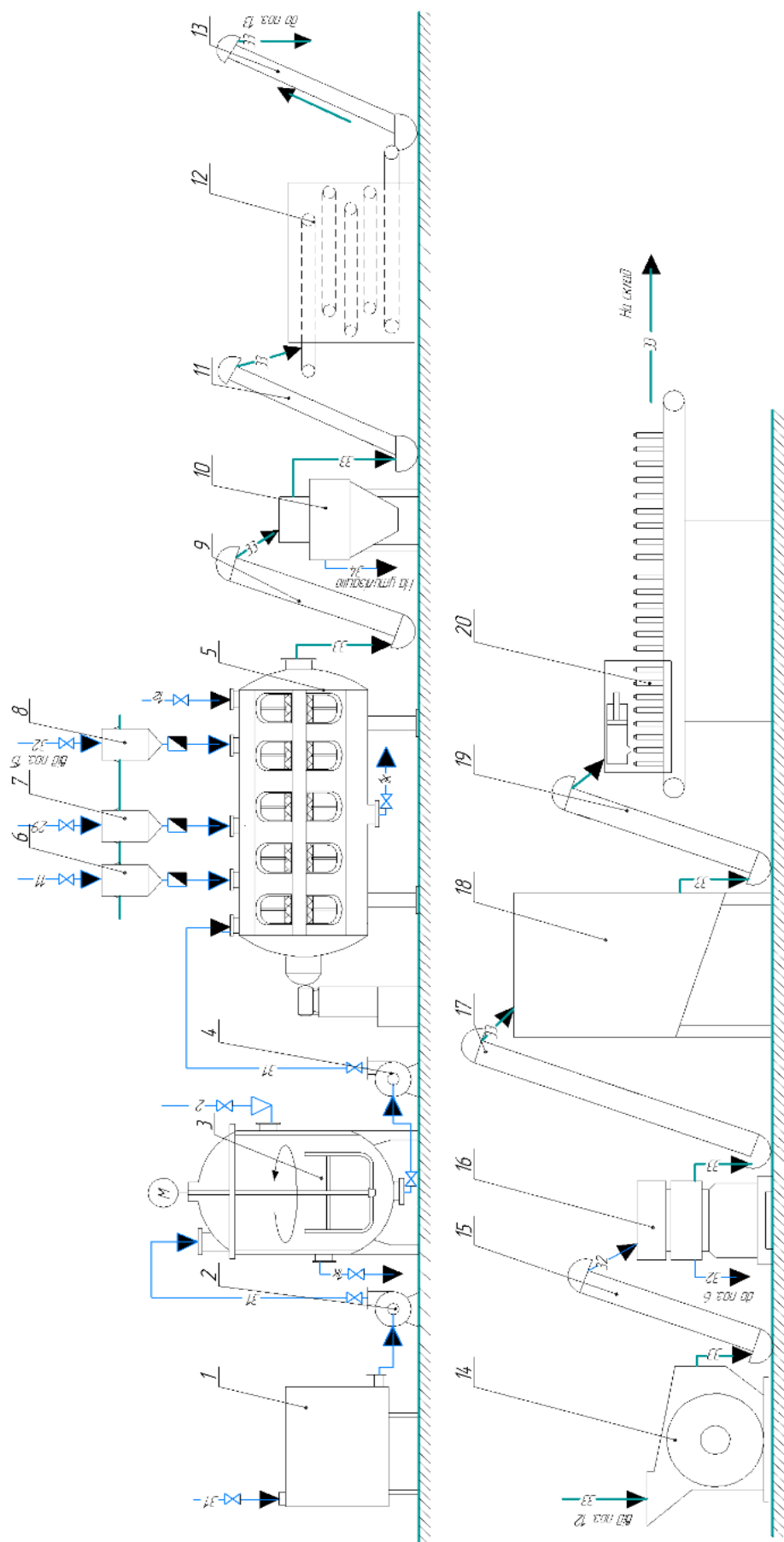


Рисунок 4.7 – Апаратурно-технологічна схема одержання фосфату кальцію методом осадження

#### 4.5 Контроль якості готової продукції

Фосфат кальцію має бути виготовлений відповідно до вимог ГОСТ 23999-80 «Кальция фосфат пищевой. Технические условия» за технологічним регламентом, затвердженим у встановленому порядку.

Залежно від виду сировини, складу та призначення фосфат кальцію випускається трьох марок:

- монокальційфосфат;
- дикальційфосфат (преципітат);
- трикальційфосфат.

За фізико-хімічними показниками фосфат кальцію повинен відповідати вимогам та нормам, зазначеним у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Технічні вимоги якості

Найменування показника	Норма				
	Монокальційфосфат		Дикальційфосфат	Трикальційфосфат	
	1-й сорт	2-й сорт		Вищий сорт	1-й сорт
Масова частка фосфора, розчинного в 0,4 %-ному розчині соляної кислоти, %: в перерахунку на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в перерахунку на P, не менше	55-56	50-51	46-47	41-42	28-29
	24	22	20	18	12
Масова частка кальцію, %, не менше не більше	-	-	24	34	30
	18	18	-	-	-
Показник активності водневих іонів, од. рН, не менше	3	3	Не нормується		
Масова частка води, %, не більше	4	4	1	1	1
Масова частка фтору, %, не більше	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Масова частка миш'яку, %, не більше	0,005			0,0002	0,0001
Масова частка свинцю, %, не більше	0,002				

Продовження таблиці 4.2

1	2	4	4
Вміст частинок металоманітної домішки розміром, мг/кг, до 2 мм включно, не більше більше 2 мм	- -	- -	100 відсутність
Величина: -залишок на ситі з отворами діаметром 5 мм, %, не більше	0	0	не нормується не нормується
-залишок на ситі з отворами діаметром 3 мм, %, не більше	80	80	0
-залишок на ситі з отворами діаметром 2 мм, %, не більше	не нормується	не нормується	5 0 0
-залишок на ситі з отворами діаметром 1 мм, %, не більше	не нормується	не нормується	1 1
Масова частка золи, нерозчинної в соляній кислоті, %, не більше		10	25

Примітка:

1. Допускається масова частка свинцю не більше 0,003% для монокальційфосфату та 1-го сорту трикальційфосфату, що виробляються з фосфоритів Каратау.
2. Допускається перевищення верхньої межі  $P_2O_5$  всіх марок продукту.
3. Для монокальційфосфату, призначеного для комбікормової промисловості, залишок на ситі з отворами діаметром 3 мм не повинен перевищувати 10%.

### Правила приймання

Фосфат кальцію приймають партіями.

Партією вважають кількість продукту масою не більше 140 т, однорідного за своїми показниками якості та супроводжуваного одним документом про якість.

Документ про якість має містити:

- найменування підприємства-виробника;
- найменування продукту, марку та сорт;
- номер партії та дату виготовлення;
- позначення стандарту;
- результати проведених аналізів або підтвердження відповідності продукту вимогам стандарту;
- масу нетто;
- номер залізничного вагона чи автомобіля;
- штамп технічного контролю.

Для контролю якості упакованого продукту відбирають 2% мішків або два контейнери від кожної партії. Для контролю за якістю продукту, що у русі, відбирають щонайменше 0,2 кг від кожних 4 - 5 т продукту.

Визначення масової частки свинцю у фосфаті кальцію, а також масової частки води в дикальційфосфаті та трикальційфосфаті виробник проводить не рідше одного разу на місяць.

Визначення масової частки кальцію у фосфаті кальцію, а також золи, нерозчинної в соляній кислоті, виробник проводить не рідше одного разу на квартал.

При отриманні незадовільних результатів періодичних випробувань переводять випробування в приймально-здавальні до отримання задовільних результатів на двох партіях.

При отриманні незадовільних результатів аналізу хоча б за одним із показників проводять повторний аналіз проб, відібраних від подвоєної кількості одиниць продукції тієї ж партії.

Результати повторного аналізу поширюються всю партію.

### **Пакування, маркування, транспортування**

Фосфат кальцію упаковують у поліетиленові мішки згідно з ГОСТ 17811 марок: М 6-0,220, М 7-0,220, М 8-0,220, М 9-0,220, М 10-0,220, М 12-0,220, М 13-0,220 або в інші поліетиленові мішки з нормативно-технічної документації, що забезпечують збереження продукту. Кормовий фосфат кальцію упаковують також у чотири- або п'ятишарові паперові мішки по ГОСТ 2226; монокальційфосфат – у паперові мішки марок ПМ БМП, ВМП; дикальційфосфат – у паперові мішки марки БМ; трикальційфосфат - у паперові мішки марок НМ, БМ.

Допускається при пакуванні монокальційфосфату вкладати поліетиленові мішки, виготовлені за ГОСТ 17811, в мішки з льоно-джуто-кенафних тканин ГОСТ 30090.

Маса мішків нетто не більше 50 кг – для п'ятишарових та 40 кг – для чотиришарових мішків з відхиленнями +2 %. Маса кожного мішка з продуктом однієї партії має бути однаковою.

Паперові мішки з відкритою горловиною мають бути зашиті машинним способом, поліетиленові мішки з відкритою горловиною заварені.

Допускається упаковка фосфату кальцію в спеціалізовані м'які контейнери разового використання для сипучих продуктів типорозмірів МКР-1,0 М та МКР-1,0 С з поліетиленовим мішком-вкладишем (монокальційфосфат упаковують у зазначені контейнери за погодженням із споживачем).

Температура продукту при упаковці в поліетиленові мішки та контейнери не повинна бути вище за 55 °С; температура монокальційфосфату при упаковці в паперові мішки не повинна бути вище 50 °С, дикальційфосфату і трикальційфосфату – не вище 65 °С. Температура трикальційфосфату при транспортуванні насипом не повинна перевищувати 65 °С.

Транспортне маркування має містити такі дані, що характеризують продукцію: найменування підприємства-виробника та його товарний знак; найменування продукту, марку та сорт; номер партії та дату виготовлення (місяць та рік); масу нетто; вміст фосфору та кальцію за стандартом; гарантійний термін зберігання товару; позначення стандарту; вказівку щодо застосування фосфату кальцію для сільськогосподарських тварин.

Поліетиленові мішки маркують фарбою, що не змивається водою. Допускається на поліетиленовий мішок наносити номер партії та дату виготовлення (місяць, рік) гарячим тисненням. На паперові мішки приклеюють ярлики або маркування наноситься печаткою. При упаковці продукту в контейнери ярлик з маркуванням вкладають у його кишеню, приклеюють за допомогою поліетиленової стрічки з липким шаром або дані маркування наносять безпосередньо на контейнер.

Фосфат кальцію транспортують залізничним, автомобільним, морським та річковим транспортом відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на транспорті зазначених видів.

## РОЗДІЛ V

### РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

Витрати, пов'язані з виробництвом і збутом (реалізацією) продукції групуються за статтями.

#### *1. Розраховуємо витрати по статті «Сировина та основні матеріали»*

До статті калькуляції “Сировина та матеріали” включається вартість сировини та матеріалів, що використовується в процесі виробництва продукції для забезпечення нормального технологічного процесу. Ці витрати включаються безпосередньо до собівартості окремих видів продукції.

Таблиця 5.1 – Сировина та матеріали

Найменування компонентів	Норма витрат на 100 кг продукції, кг	Ціна 1 кг сировини, грн. / кг	Вартість сировини та основних матеріалів, грн
Фосфорна кислота	913,70	430,00	39289,00
Селітра	962,50	9,16	8822,92
Всього			48111,92

Розраховуємо транспортні витрати по доставці сировини та основних матеріалів. Транспортні витрати по доставці сировини та основних матеріалів приймаємо у розмірі 5% від їх вартості:  $48111,92 \times 0,05 = 2405,59$  грн/100 кг

Всього витрат по статті:  $48111,92 + 2405,59 = 50517,52$  грн/100 кг

*2. Розраховуємо витрати по статті «Напівфабрикати власного виробництва».* Відсутні

*3. Розраховуємо витрати по статті «Допоміжні та таропакувальні матеріали».*

До статті «Допоміжні і таропакувальні матеріали» відносять вартість матеріалів, які, не будучи складовою частиною продукції, що виробляється, присутні в її виготовленні або використовуються в процесі виробництва готової продукції для забезпечення нормального технологічного процесу.

Таблиця 5.2 – Допоміжні та таропакувальні матеріали

№ п/п	Таропакувальні матеріали	Од. вим.	Норми витрат на 100 кг продукції	Вартість матеріалів, грн.	Вартість таропакувальних матеріалів, грн
1	Мішок паперовий 4-х шаровий	шт.	50	25,00	750,00
2	Етикетка ламінована з маркуванням	шт.	50	10,00	500,00
3	Коробка картонна	шт.	10	22,00	220,00
4	Клейка стрічка	м	10	10,00	100,00
	Всього				1570,00

Розраховуємо транспортні витрати по доставці допоміжних та таропакувальних матеріалів:  $1570,00 \times 0,05 = 78,50$  грн

Всього витрат по статті:  $1570,00 + 78,50 = 1648,50$  грн

4. *Розраховуємо витрати по статті «Покупні напівфабрикати, роботи і послуги виробничого характеру сторонніх організацій».* Відсутні.

5. *Розраховуємо витрати по статті «Паливо та енергія на технологічні потреби».* До статті «Паливо та енергія на технологічні потреби» відносяться витрати на всі види палива і енергії (як одержані від сторонніх підприємств та організацій, так і виготовлені самим підприємством), які використовуються безпосередньо в процесі виробництва продукції.

Кількість та вартість палива на технологічні цілі визначаються на основі об'єму виробництва, норм витрат умовного палива на одиницю продукції і цін на паливо.

Таблиця 5.3 – Паливо та енергія на технологічні потреби

№ п/п	Назва енергоносія	Од. вим.	Норми витрат енергоносія на 100 кг продукції	Вартість одиниці енергоносія, грн	Вартість енергоносіїв на 100 кг продукції, грн.
1	Пара	Гкал	90	140,00	12600,00
2	Вода	м <sup>3</sup>	45	32,00	1440,00
3	Електроенергія	кВт	230	2,64	607,30
	Всього				14647,30

Всього витрат по статті: 14647,30 грн

6. Розрахуємо витрати по статті «Зворотні відходи».

Таблиця 5.4 – Розрахунок по статті «Зворотні відходи»

№ п/п	Назва енергоносія	Од. вим.	Вихід зі 100 кг продукції	Вартість, грн	Вартість на 100 кг продукції, грн.
1	Діоксид азоту	л	130,27	162,00	21103,74
	Всього				21103,74

7. Розрахуємо витрати по статті «Основна заробітна плата робітників».

До статті «Основна заробітна плата» відносяться витрати на виплату основної заробітної плати, обчисленої згідно з прийнятими підприємством системи оплати праці, у вигляді тарифних ставок (окладів) і відрядних розцінок для робітників, зайнятих виробництвом продукції.

Для цього розраховуємо ефективний річний фонд робочого часу одного робітника.

Розрахунок річного ефективного фонду робочого часу одного робітника(дні)

Календарний фонд	365
Святкові дні	10
Вхідні дні	104
Номінальний фонд робочого часу	251
Втрати робочого часу	
Поточні відпустки	24
Неявки за хвороб	3
Декретна відпустка	2
Відпустки у зв'язку з навчанням	1
Неявки з дозволу адміністрації	0,5
Прогули	0,1
Виконання громадських та державних обов'язків	0,1
Ефективний фонд робочого часу	220
Тривалість робочої зміни	8
Річний фонд робочого часу одного робітника	1760

Тривалість зміни 8 годин робочого часу.

Річний ефективний фонд робочого часу одного робітника – 1760 год/рік.

Розрахунки витрат по статті 7 «Основна заробітна плата робітників» зводимо до таблиці.

Розрахована чисельність робітників складає 4 робітника за зміну для виробництва запланованого асортименту продукції

Таблиця 5.5 – Основна заробітна плата робітників

Посада робітника	Розряд	Кількість робітників	Годинна тарифна ставка, грн.	Ефективний фонд робочого часу, год.	Річний тарифний фонд заробітної плати, грн.
Хімік-технолог	5	1	34,00	1760	59840,00
Лаборант	4	2	30,50	1760	53680,00
Наладчик-електромонтер	2	3	26,00	1760	457600,00
Всього		4			571120,00

Розраховуємо основну заробітну плату робітників за 100 кг готової продукції.

Робітники працюють в одну зміну.

Продуктивність підприємства 100 кг/добу, річна продуктивність :

Визначаємо річний обсяг виробництва:

$$220 \times 100 = 22000 \text{ кг/рік}$$

Витрати по статті 7 «Основна заробітна плата робітників» на 100 кг готової продукції складають:  $\frac{571120,00}{22000} = 25,96 \text{ грн./ 100кг}$

8. *Розрахуємо витрати по статті «Додаткова заробітна плата робітників».* До статті калькуляції відносяться витрати на виплати виробничому персоналу підприємства додаткової заробітної плати, нарахованої за працю понад встановлені норми, за трудові успіхи та винахідливість, за особливі умови праці. Вона включає в себе доплати, надбавки, гарантійні та компенсаційні виплати, передбачені законодавством, премії, пов'язані з виконанням виробничих завдань і функцій.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 25-40 % від фонду основної заробітної плати:  $25,96 \times 0,30 = 7,78 \text{ грн./ 100кг}$

9. *Розрахуємо витрати по статті «Відрахування на соціальне страхування».* До статті входять відрахування на обов'язкове державне

соціальне страхування, відрахування на державне (обов'язкове) пенсійне страхування (до Пенсійного фонду), відрахування до Фонду на обов'язкове соціальне страхування на випадок безробіття та до інших Фондів згідно Законодавства України.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 41,42% від суми основної та додаткової заробітних плат:  $(25,96 + 7,78) \times 0,4142 = 13,83$  грн./ 100кг

*10. Розрахуємо витрати по статті «Витрати пов'язані з підготовкою і освоєнням нових видів продукції».* До даної статті калькуляції належать підвищені витрати на виробництво нових видів продукції в період їх освоєння, а також витрати, пов'язані з підготовкою та освоєнням виробництва продукції, не призначеної для серійного та масового виробництва, на освоєння нового обладнання, на винахідництво і раціоналізацію.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 5 % від фонду основної заробітної плати:  $25,96 \times 0,05 = 1,29$  грн./ 100кг

*11. Розрахуємо витрати по статті «Витрати на утримання та експлуатацію обладнання»*

До статті калькуляції "Витрати на утримання й експлуатацію машин та обладнання" належать витрати на утримання і ремонт виробничого обладнання і робочих місць, засобів цехового транспорту, амортизацію обладнання й транспортних засобів та інше. Витрати на утримання й експлуатацію машин та обладнання в кожному цеху стосуються тільки тих видів продукції (робіт, послуг), які виготовляються в цьому цеху й розподіляються за видами продукції (робіт, послуг) пропорційно до суми основної заробітної плати основних робітників.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 140 -160 % від фонду основної заробітної плати:  $25,96 \times 1,40 = 36,34$  грн./ 100кг

*12. Розрахуємо витрати по статті «Загальновиробничі витрати».*

До статті калькуляції «Загальновиробничі витрати» належать витрати на обслуговування цехів і управління ними. Загальна величина витрат на утримання

й експлуатацію машин та обладнання, а також загальновиробничих витрат підприємства в цілому є сумою відповідних витрат цехів основного виробництва. Ці самі витрати допоміжних цехів включаються до собівартості продукції підприємства через собівартість робіт і послуг, що виконуються допоміжними цехами для основного виробництва.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 200 % від фонду основної заробітної плати. Витрати по цій статті складають:  $25,96 \times 2,00 = 51,92$  грн./100кг

**Цехова собівартість:**  $50517,52+1648,50+14647,30-21103,74+25,96+7,78+13,83+1,29+36,34+51,92 = 45846,70$  грн/100 кг

*13. Розрахуємо витрати по статті «Адміністративні витрати»*

До статті калькуляції «Адміністративні витрати» належать витрати на загальне обслуговування і управління підприємством. Адміністративні витрати складаються загалом по підприємству.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 300% від фонду основної заробітної плати. Витрати по цій статті складають:  $25,96 \times 3,00 = 77,88$  грн./100кг

*14. Розрахунок витрат по статті «Попутна продукція» Відсутні.*

*15. Розрахуємо витрати по статті «Витрати на збут»*

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 2,4 % від виробничої собівартості:  $45846,70 \times 0,24 = 11003,21$  грн/100 кг

*16. Розрахуємо витрати по статті «Інші операційні витрати»*

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 0,5% від виробничої собівартості:  $45846,70 \times 0,05 = 2292,34$  грн/100 кг

**Повна собівартість:**  $45846,70+77,88+11003,21+2292,34= 59220,13$  грн/100 кг.

Таблиця 5.6 – Розрахунок собівартості виробництва 100кг продукції

№ п/п	Стаття собівартості	Сума витрат, грн./100 кг
1	Сировина і основні матеріали	50517,52
2	Напівфабрикати власного виробництва	-
3	Допоміжні та таропакувальні матеріали	1648,50
4	Покупні напівфабрикати, роботи та послуги виробничого характеру сторонніх виробництв та організацій	-
5	Паливо та енергія на технологічні потреби	14647,30
6	Зворотні відходи	- 21103,74
7	Основна заробітна плата робітників	25,96
8	Додаткова заробітна плата робітників	7,78
9	Відрахування на соціальне страхування	13,83
10	Витрати пов'язані з підготовкою і освоєнням нових видів продукції	1,29
11	Витрати на утримання та експлуатацію обладнання	36,34
12	Загальновиробничі витрати	51,92
	<i>Цехова собівартість</i>	45846,70
13	Адміністративні витрати	77,88
14	Попутна продукція	-
15	Витрати на збут	11003,21
16	Інші витрати	2292,34
17	<i>Повна собівартість</i>	59220,13

Вартість споживчого пакування масою нетто 1 кг становить 592,20 грн.

## Розділ VI

### ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Погіршення екологічної ситуації в Україні, посилення процесів деградації ґрунтів, проблеми з виробництвом безпечних для здоров'я населення продуктів харчування, зумовлюють необхідність зміни сучасної стратегії землеробства. Шлях подальшої інтенсифікації землеробства на умовах, що домінують зараз, економічно та екологічно небезпечний. Водночас, набула нагальності потреба в екологізації та біологізації землеробства [35].

На теперішній час земельний фонд України становить 60,35 млн га. Найбільш цінними землями в Україні є сільськогосподарські угіддя, які займають досить велику частку загальної площі країни. Наша держава має один із найвищих у світі показників забезпеченості сільськогосподарськими угіддями і ріллею на душу населення, що складає 61 га на 100 чоловік. У складі земельних угідь України станом на 01.01.2016 р. сільськогосподарські угіддя становлять 42,7 млн га (70,8 %) усієї площі, з них орні землі займають 53,9 %. Такий розподіл земельних угідь характеризує високу розораність і сільськогосподарську освоєність території України. Водночас, інтенсифікація землеробства, збільшення техногенного навантаження на земельні ресурси, безконтрольне застосування засобів хімізації в умовах низької технологічної культури й інші впливи призводять до погіршення якості ґрунтів та зниження їх родючості. Сучасна система землеробства ще не повною мірою відповідає новим екологічно-технологічним вимогам, оскільки вона не відповідає потребам рослин у співвідношенні елементів живлення мінеральних добрив, так як вносяться переважно азотні добрива [36]. Хоча для більшості сільськогосподарських культур співвідношення N:P:K повинно бути на рівні 1:1:1 але не нижче 1:0,5:0,7 (рекомендації) і повинно регулюватись у відповідності до закону повернення речовин у ґрунт, відкритий у 1840 році Ю. Лібихом: у ґрунт треба повертати в повних обсягах поживні речовини, винесені з урожаєм або втрачені в результаті інших причин. Із законом повернення тісно пов'язаний закон мінімуму, оптимуму і максимуму, або закон повернення

обмежувальних факторів, – продуктивність рослин залежить від того фактора або елемента живлення, який знаходиться в мінімумі [37]. Оскільки з урожаєм основних сільськогосподарських культур, таких як соняшник, рапс, соя, ячмінь, пшениця щорічно з українських ґрунтів виноситься більше 2 млн тонн (азоту, фосфору, калію) поживних речовин [38], то застосування мінеральних добрив тільки у сбалансованих співвідношеннях є одним із найбільш діючих факторів підвищення врожаїв сільськогосподарських культур та родючості ґрунтів і не збільшить екологічну небезпеку від надмірного нагромадження нітратів азотних добрив в сільськогосподарській продукції.

Антропогенне забруднення біосфери є причиною багатьох деградаційних процесів у природних екосистемах. З усіх геофізичних середовищ особливе місце в біосфері займає ґрунт, який забезпечує її біологічну продуктивність і зазнає найбільшого антропогенного впливу, бо є однією з ланок циркуляції забруднювальних речовин [43, 44]. ВМ є одним із найбільш токсичних забруднювачів антропогенного походження. Небезпека надходження у довкілля ВМ визначається тим, що на відміну від органічних забруднювачів, вони не руйнуються, а переходять з однієї форми у іншу, зокрема включаються у склад солей, оксидів, металоорганічних сполук [1]. Розподіл ВМ у ґрунтах значною мірою визначений джерелами забруднення. У техногенному відношенні розглядають два типи розсіювання: 1 – техногенний; 2 – агрогенний, внаслідок використання добрив. До техногенного типу слід віднести відходи металообробної промисловості, виробничі викиди в атмосферне повітря підприємств важкої промисловості, продукти згоряння палива та автомобільні вихлопні гази. До другого типу розсіювання належить зрошення землеробських угідь стічними водами і внесення їх осадів у ґрунт в якості добрив та використання мінеральних і органічних добрив [1]. Стан забруднення ґрунтів України представлений на рисунку 6.1.

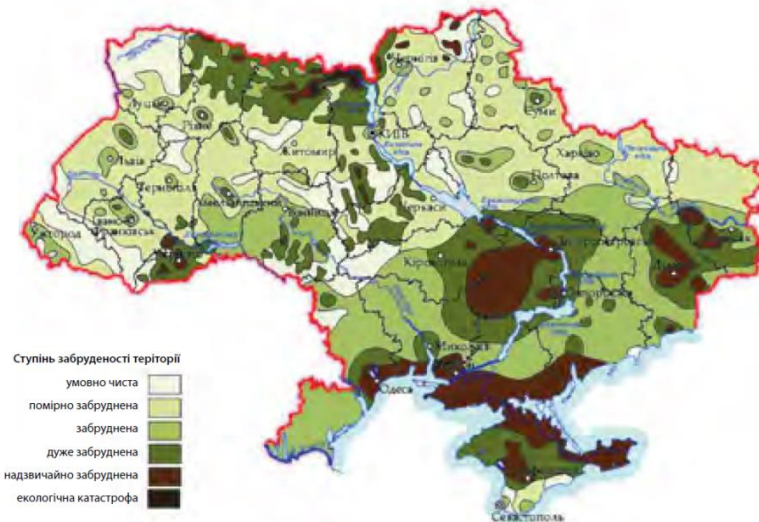


Рисунок 6.1 – Карта забруднення ґрунтів України [53]

Отже джерелом надходження ВМ до навколишнього середовища є відходи практично всіх галузей народного господарства. Найбільш токсичними є іони металів – Cu, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg, Fe, Se, Sn. [1]. ВМ, що потрапляють у ґрунт у вигляді різних хімічних сполук, у малих концентраціях як мікроелементи необхідні для нормальної життєдіяльності організмів. За літературними даними 2003 року фоновий вміст кларків хімічних елементів для ґрунтів степової зони України становив: Zn – 62 мг/кг з межами від 33 мг/кг до 100мг/кг; Mn – 670 мг/кг (200 – 600) мг/кг; Cu – 27 мг/кг (10 – 64) мг/кг; Fe – 19974 мг/кг (12·103 – 40·103) мг/кг; Pb – 13 мг/кг (10 – 15) мг/кг; та Ni – 25 мг/кг (19 – 40) мг/кг; для Cd регіональний кларк не встановлено [45]. Разом з тим агрохімічними дослідженнями встановлено, що при внесенні агрохімічно обґрунтованої кількості NPK-добрив перевищення ГДК у ґрунті за вмістом валових форм ВМ не спостерігалось, але кількість плумбуму у 1,4 – 1,9 рази, кадмію – 3,6 – 4,4 рази перевищувала фон, установлений для ґрунтів України [46]. У високих концентраціях ВМ негативно впливають на структуру і функції природних екосистем, змінюють ґрунтовий біоценоз, функціонування якого підтримує родючість ґрунту. Період їх напіввидалення складає тривалий час: для Zn від 70 років до 510 років, для Cd – від 13 років до 110 років, для Cu від 310 років до 1500 років, для Pb – від 740 років до 5900 років [47]. Під впливом ВМ

відбуваються порушення в структурі комплексу ґрунтових мікроорганізмів, пригнічення їх біохімічної діяльності, інгібування активності цілого ряду ферментів – фосфатаз, протеаз, дегідрогеназ, інвертаз тощо [47]. Слід зазначити, що вміст рухомих форм ВМ у ґрунтах техногенно забруднених територій підвищується у порівнянні з ґрунтами «умовно чистих» територій, що є одним із критеріїв визначення зон екологічного ризику [48].

У розвинених країнах світу цілеспрямовано вивчаються питання, що пов'язані з ВМ у добривах та інших речовинах, які вносяться в ґрунт, включаючи тверді осадки стічних вод, макроелементи (NPK), промислові відходи, компости, матеріали для підлушення ґрунту та мікроелементні джерела, які мають призначення для «органічного» сільськогосподарського виробництва. Аналіз результатів розподілу речовин, які вносяться в ґрунт і можуть бути небезпечними для здоров'я людини й оточуючого середовища, по класах небезпечності, показав, що більшість речовин мають невелику небезпеку з точки зору навантаження на ґрунт ВМ. Природні фосфати, біологічні тверді відходи, деякі відходи тваринництва, головним чином – послід домашньої птиці з великомасштабних бройлерних господарств і мікроелементні добрива є найбільш вірогідним і вагомим джерелом токсичних речовин – ВМ, які вносяться в ґрунт. Тому більшість цих джерел заборонено для використання в органічному сільськогосподарському виробництві, в той час як природні фосфати, відходи тваринництва і мікроелементи використовуються у традиційному сільськогосподарському виробництві та вони можуть бути забруднені кадмієм, плумбумом, арсеном та ін. [5]. Вашкулат М. П. [49] звертає увагу на необхідність контролю якості органічних добрив, які зараз доволі часто виготовляються в напіввиробничих та індивідуальних умовах. Адже при застосуванні органо-мінеральної системи удобрення у ґрунт з органічними добривами може надходити до 86 % токсичних елементів від їх загальної кількості. Співвідношення між надходженнями кадмію з фосфатними і органічними добривами становить близько 1:2 [50].

Розглядаючи шляхи надходження кадмію та інших токсикантів в ґрунти сільськогосподарських угідь, автори відмічають, що від 30 % до 60 % вмісту кадмію в посіви надходить безпосередньо з атмосфери та 40 % – 70 % з ґрунту, при цьому більше 76 % надходжень кадмію в ґрунт дає кольорова металургія [51].

Об'єднана комісія ФАО та ВООЗ включила в харчовий кодекс 8 хімічних елементів (Ртуть, Кадмій, Плюмбум, Арсен, Купрум, Стронцій, Цинк, Ферум), вміст яких контролюється при міжнародній торгівлі продуктами харчування [50]. ГОСТ 17.4.02 – 83 визначає ті хімічні елементи, які характеризуються високою токсичністю для біологічних об'єктів: Арсен, Кадмій, Ртуть, Плюмбум, Цинк, Флуор, Селен [52], а ряд дослідників для оцінки негативного впливу ВМ звужують їх кількість до Цинку, Плюмбуму, Кадмію та Хрому [53]. І практично всі віддають «перевагу» одному з найтоксичніших – Кадмію [54, 55], оскільки даний елемент належить до першого класу екологічної небезпеки [48]. Кадмій у природі в чистому вигляді зустрічається дуже рідко.

У невеликій кількості зустрічається у вулканічних породах, пісках, вапняках фосфоритах [3]. Природний вміст Кадмію в ґрунтах коливається в значних межах – від 0,01 мг/кг до 15 мг/кг. Глобальне надходження Кадмію з природних джерел складає біля  $8,4 \cdot 10^5$  кг/рік. Допустима концентрація Кадмію в питній воді 1 мкг/л, в річній – 10 мкг/л, у ґрунті – 1 мг/кг [51]. У кожній європейській державі встановлено свої норми вмісту Кадмію в фосфатних добривах, які діють тільки для цих держав [2]:

- Бельгія – 90 мг Cd/(1 кг  $P_2O_5$ );
- Німеччина – 90 мг Cd/(1 кг  $P_2O_5$ );
- Данія – 66 мг Cd/(1 кг  $P_2O_5$ );
- Норвегія – 44 мг Cd/(1 кг  $P_2O_5$ );
- Швейцарія – 44 мг Cd/(1 кг  $P_2O_5$ ).

У Північній Америці обґрунтування вмісту ВМ у ґрунті базується на таких підходах:

- адаптація стандартів, розроблених Агенцією по охороні оточуючого середовища США для твердих відходів стічних вод для мінеральних добрив;
- оцінювання ризику ВМ для здоров'я людини та оточуючого середовища;
- кумулятивне навантаження ґрунту ВМ. Використовуючи аналіз ризику, група Інституту добрив ВООЗ та Агенції по охороні оточуючого середовища США зробили висновок про те, що майже в усіх випадках вміст ВМ у добривах є значно нижчим, ніж це впливає з аналізу ризику. Їх скринінгові рівні базуються на експозиції за рахунок поглинання, введення з їжею, або абсорбції крізь шкіру; найбільші ризики у цьому відношенні створюються для сільськогосподарських працівників та їх сімей.

Розрахунки показали, що значна доля ВМ зменшується за рахунок вилуговування, поглинання рослинами, ерозій ґрунту і т. ін.; відсутня суттєва прибавка у навантаженні на ґрунт у порівнянні з фоновими рівнями ВМ за період близько 100 років.

У РФ оцінюють вміст ВМ у добриві показником гранично допустимої концентрації (ГДКґрунт) певного металу у ґрунті і порівнянні її з максимальною кількістю металу, привнесеною у ґрунт за нормою витрат добрива на одиницю маси ґрунту (кг). Результатом такого оцінювання є співвідношення ГДКґрунт та щорічного навантаження на ґрунт певного ВМ; критерієм щорічного навантаження є термін часу, за який досягається ГДКґрунт [5].

Вітчизняні норми щодо вмісту кадмію у фосфатних добривах відповідають вимогам EFNA (Європейська асоціація виробників мінеральних добрив), яка запропонувала Європейській Комісії обмежити на рівні 60 мг Cd/1 кг у перерахунку на 100 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Вміст кадмію в мінеральних добривах залежить від виду кислоти, яка використовується при розкладі фосфатів. Так, наприклад, при застосуванні нітратної кислоти утворюється нітрат кадмію Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, який розчинний у воді, тобто при таких умовах розкладу фосфоритів весь кадмій переходить у розчин і у відходах він відсутній [2]. Навпаки, при розкладі фосфоритів сульфатною кислотою частина кадмію переходить в гіпс, причому кількість

кадмію залежить від розчинності сполук, які кадмій утворює з фосфором. В основному ця кількість, за результатами власних досліджень, складає близько 50 % від загального вмісту кадмію, що знаходився у фосфоритах. Стан кадмію в ґрунті визначається здатністю до утворення важкорозчинних і комплексних солей. У водних розчинах добре розчинні хлориди, нітрати й сульфати кадмію. В той же час сполуки його з карбонатами, фосфатами й сульфідами відзначаються низькою розчинністю. Отже, у випадку застосування фосфатних добрив можна очікувати зниження рухомості кадмію, що є позитивною ознакою для живлення рослин. В дослідях Інституту ґрунтів УААН при внесенні в ґрунт із фосфатними добривами 1 мг кадмію на 1 кг ґрунту не спостерігалось зниження приросту маси зернових культур, навіть на початкових фазах розвитку, коли рослини дуже чутливі до підвищених концентрацій токсичних елементів. У складі амофосу кадмій знаходиться у вигляді фосфатів кадмію і масова частка водорозчинних форм не перевищує 25 % – 30 % від загального вмісту кадмію в добриві, в суперфосфаті – 50 % [56]. Для природного середовища актуальним питанням токсичних металів є їх властивість акумуляції [57]. У ґрунті, де проходить хімічна деградація, відбувається поступове накопичення ВМ.

Їх підвищена концентрація у порівнянні з природним вмістом є для живого організму ризиковою. Перевищення концентрації того чи іншого ВМ веде до підвищеного вмісту його в рослинному середовищі, і тим самим є небезпечним для здоров'я. На інтеграцію ВМ із ґрунту впливає ряд факторів, із них важливу роль відіграє рН, вміст органічних сполук, глинистих матеріалів, водний, повітряний і тепловий режими. Так авторами [51, 58] зроблено висновок, що поєднання загального вмісту органічної речовини ґрунту з доволі високим значенням рН (> 7) сприяє сорбції Cd і запобігає його вимиванню в нижні шари ґрунту. А мінімальне надходження ВМ у рослини відбувається при рН = 6,5.

## **РОЗДІЛ VII ОХОРОНА ПРАЦІ**

### **7.1 Вимоги при роботі з фосфатом кальцію**

Фосфат кальцію нетоксичний, пожежо- та вибухобезпечний. Відповідно до ГОСТ 12.1.007 належить до 3-го класу небезпеки. Гранично допустима концентрація пилу кормового фосфату кальцію у повітрі робочої зони – 6 мг/м<sup>3</sup>.

Контроль за вмістом шкідливих речовин у повітрі робочої зони та вимоги до методик та засобів їх вимірювання – за ГОСТ 12.1.005.

Загальні вимоги безпеки – за ГОСТ 12.1.007.

Вдихання пилу фосфату кальцію здатне надавати загальну дратівливу дію на слизові оболонки дихальних шляхів.

Виробничі приміщення, де спостерігається забруднення повітря пилом фосфату кальцію, повинні бути оснащені припливно-витяжною вентиляцією; робочі місця, пов'язані з найбільш інтенсивним виділенням пилу повинні бути обладнані захисними парасольками з витяжною вентиляцією.

Працюючі з фосфатами кальцію забезпечуються засобами індивідуального захисту відповідно до ГОСТ 12.4.103 та галузевих норм.

Для захисту органів дихання використовують респіратори типу «Пелюсток» та «УК-2».

Виробництво фосфатів кальцію – безвідходне. Фосфати кальцію не утворюють токсичних сполук при приготуванні підживлення, в повітряному середовищі та стічних водах.

Фосфати кальцію необхідно зберігати та транспортувати окремо від добрив та отрутохімікатів [59].

### **7.2 Робота з їдкими хімічними речовинами**

Мінеральні та сильні органічні кислоти під час потрапляння на шкіру і слизові оболонки викликають хімічні опіки. Потрапляння кислот, лугів та їх розчинів в очі може призвести до ураження рогівки, що викликає втрату зору.

Усі роботи з кислотами і лугами треба проводити у захисних окулярах і гумових рукавичках. Розводити сірчану кислоту можна лише у жаростійкому посуді, обережно доливаючи кислоту до води, а не навпаки, що викликає значне виділення теплоти і розбризування кислоти. Розчиняти гідроксиди натрію і калію треба повільним додаванням їх до води невеликими порціями. Твердий луг можна брати лише щипцями, а не руками.

У разі розливання кислоти на робочу поверхню засипати рідину піском, нейтралізувати великою кількістю 2–3 %-вого розчину соди. У разі розливання лугу на робочу поверхню засипати рідину піском, нейтралізувати великою кількістю 2–3 %-вого розчину оцтової кислоти. В обох випадках прибрати залишки дерев'яним совком у спеціально відведене місце, ретельно промити робоче місце у рукавичках.

### **7.3 Безпека під час високотемпературних процесів**

Категорично забороняється торкатися нагрітих елементів установок, електро- плит. Під час проведення лабораторних робіт, пов'язаних із нагріванням рідин до температури кипіння та з використанням їдких речовин, необхідно користуватися захисними окулярами.

Для нагрівання рідин дозволяється використовувати тільки тонкостінний посуд. Протягом усього процесу нагрівання забороняється нахилитися над посудом та заглядати у нього.

Нагрівання речовин, що виділяють токсичні пари та газу, дозволяється лише у витяжній шафі.

Під час роботи з горючими речовинами (ГР) і особливо легкозаймистими речовинами (ЛЗР) забороняється нагрівати їх на відкритому вогні або електроплиті та зберігати поблизу відкритого полум'я. Такі речовини нагрівають на водяній або олійній бані. Усі роботи з ГР та ЛЗР повинні проводитись тільки у витяжній шафі та за відсутності відкритого вогню.

Під час проведення робіт, пов'язаних із підігрівом і подальшою конденсацією та охолодженням парів ЛЗР, необхідно спочатку відрегулювати

потік води, що проходить через холодильник, і тільки після цього включати електронагрівальні прилади.

#### **7.4 Безпека використання електрообладнання**

Щоб уникнути ураження електричним струмом, категорично забороняється торкатися руками клем електроприладів (лабораторних автотрансформаторів – ЛАТР, електроплит, вимірювальних приладів) і торкатися струмопровідних дротів. Не можна підключати електричні прилади вологими руками, торкатися руками захисного кожуха електричних приладів протягом їх роботи.

Забороняється регулювати, ремонтувати прилади, що працюють під напругою, працювати з несправними та незаземленими приладами.

Забороняється користуватися вогненебезпечними речовинами поблизу увімкнених електронагрівальних пристроїв.

Після закінчення експерименту установки повинні бути повністю відключені від електромережі (увімкнення та відключення установок здійснює обслуговуючий персонал).

#### **7.5 Пожежна безпека**

У разі виникнення пожежі негайно відключити електроприлади по всій лабораторії. Швидко прибрати усі горючі речовини якомога далі від зони вогню, гасити пожежу за допомогою вуглекислотного вогнегасника, піску або протипожежної ковдри.

Не варто заливати полум'я водою, бо у багатьох випадках це призводить до розтікання полум'я і розширення зони пожежі.

У разі загоряння на комусь одягу треба швидко накрити постраждалого повстяною ковдрою. У жодному разі не можна постраждалому бігти, бо це лише посилить на ньому полум'я. Можна погасити на собі одяг обливанням водою або швидким перекичуванням підлогою.

## 7.6 Долікарська допомога

В усіх випадках після надання долікарської допомоги варто викликати потерпілому швидку допомогу або супроводити у медпункт.

У разі потрапляння розчинів кислот або лугів на шкіру негайно промити місце ураження широким струменем прохолодної води, а потім, залежно від властивостей речовини, промити уражену ділянку 3 %-вим розчином соди (у разі опіку кислотою) або 2 %-вим розчином борної кислоти (у разі опіку лугом). Після цього ополоснути місце ураження водою і накласти пов'язку з риванолом або фурациліном. У разі потрапляння кислоти або лугу в очі рясно промити очі водою, викликати швидку допомогу. За наявності контактних лінз перед промиванням очей їх треба зняти, якщо це можливо.

У разі термічних опіків шкіру варто обробити спиртом, а потім змастити гліцерином або вазеліном. У разі сильних уражень постраждалу ділянку після обробки спиртом необхідно змастити маззю від опіків. Не можна використовувати жири для обробки ураженої ділянки.

У разі опіків фенолом необхідно розтирати побілілу ділянку шкіри гліцерином, поки не відновиться нормальний колір шкіри, потім промити уражене місце водою і накласти компрес із вати або марлі, змоченої гліцерином.

У разі випадкового потрапляння реактивів усередину необхідно пити якомога більше води. Водночас у разі отруєння кислотами випити склянку 2 %-вого розчину соди (гідрокарбонату натрію), у разі отруєння лугами випити склянку 2 %-вої лимонної кислоти.

У разі потрапляння всередину концентрованих кислот і втрати свідомості заборонено викликати блювання, застосовувати карбонати і гідрокарбонати як протиотруту, в такому разі необхідно викликати лікаря.

У разі отруєння необхідно вивести постраждалого на свіже повітря, зробити штучне дихання і викликати лікаря.

У разі необережної роботи зі скляним посудом можливі порізи і поранення. У разі порізів необхідно видалити з рани уламки і бруд, краї рани продезінфікувати 3 %-вим спиртовим розчином йоду, а потім накласти

стерильну пов'язку. У разі сильних кровотеч слід накласти вище рани джгут (не більше ніж на 60 хв у теплу пору року і 30 хв у холодний сезон) і викликати лікаря.

У разі забоїв на уражене місце накладають тугу пов'язку і холод (лід у поліетиленовому мішечку). Забитий орган тримають піднятим і залишають у спокої [60].

## ВИСНОВКИ

1. Проведено аналітичний огляд науково-технічної літератури стосовно фосфатів кальцію та сфери їх застосування, зокрема в сільському господарстві, хімічній промисловості, медичній практиці, виробництві харчових продуктів, фармацевтичній і косметичній промисловості.

2. Встановлено, що сировиною для промислового виробництва фосфату кальцію методом осадження є ортофосфатна кислота та нітрат кальцію технічний (селітра). Описано синтез гідроксиапатиту методом преципітації з використанням ортофосфатної кислоти і кальцієвої селітри. Дослідження, проведені методами рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії показали, що отриманий порошкоподібний матеріал у вигляді глобул мікронних розмірів (4-5  $\mu\text{m}$ ) є однофазним, термічно стабільним до 700 °С, морфологічно однорідним. Глобули складаються з нанокристалів із середніми розмірами близько 50 нм.

3. При розчиненні синтезованого порошку гідроксиапатиту в розчині органічних кислот дозволяє одержати харчовий поліпшувач в рідкій товарній формі для підвищення вмісту фосфору та кальцію в хлібобулочних виробках (збільшити мінеральну цінність) й засвоюваність і біодоступність сполук кальцію та фосфору, які існують в добавці у вигляді краще розчинних лактатів та фосфатів.

4. Удосконалено принципову та апаратно-технологічну схеми виробництва преципітату: здійснено заміну горизонтального змішувача з рамною мішалкою та барабанного дозрівача на сучасний вертикальний напірний бак-змішувач; встановлено ротометри для контролю подачі фосфосфатної кислоти та аміаку; норії заміно на шнекові конвеєри закритого типу і в цілях ергономічності лінію додатково обладнано фасувальним автоматом.

5. Розраховано матеріальний баланс: з 913,7 кг 85% ортофосфорної кислоти, 962,5 кг кальцієвої селітри, 729,24 кг ретурю отримуємо 1267,64 кг гідроксиапатиту. Вихід продукту становить 48,6 % від теоретично можливого.

6. Із врахуванням усіх видів виробничих витрат розраховано собівартість виробництва гідроксиапатиту, що становить 592,20 грн./кг.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Дроков В. Г., Носенко Т.Т. Дослідження хімічного складу харчових фосфатів. Харчова і переробна промисловість. 2009. № 4-5. С. 18-20.
2. Губін Ю.І., Євсєєва Л.В., Зборовська Т.В. Фосфати в харчових продуктах. Сучасні досягнення фармацевтичної технології і біотехнології. 2019. В. 6. С. 163-165
3. Хлібопекарські поліпшувачі та харчові добавки Baker Group, 2011. URL: <https://uk.baker-group.net/> (дата звернення 24.12.2023)
4. Поліпшувачі борошна та хліба/ Черкаський національний університет ім. Б.Хмельницького 2016. – URL: <https://studfile.net/preview/5456602/page:11/> (дата звернення 24.12.2023)
5. Дробот В.І. Технологія хлібопекарного виробництва. К.: Логос, 2002. 236 с.
6. Сильчук Т.А., Кулініч В.І., Сидоренко О.А. Застосування підкислювачів при виробництві житньо-пшеничного хліба. Хлібопекарська і кондитерська промисловість України, 2015. № 5. С. 3–5.
7. Макро- та мікроелементи (обмін, патологія та методи визначення): монографія / М.В. Погорєлов, В.І. Бумей-стер, Г.Ф. Ткач, С.Д. Бончев, В.З. Сікора, Л.Ф. Суходуб, С.М. Данильченко/ Суми: Вид-во СумДУ, 2010. 147 с.
8. Закон України «Про безпечність та якість харчових продуктів». URL: <http://law.dt-kt.com/zakon-ukrayiny-probezpechnist-ta-yakist-harchovyh-produktiv-vid-23-12-1997-r-771-97-vr/>
9. Klaus Schrödter; Gerhard Bettermann; Thomas Staffel; Friedrich Wahl; Thomas Klein; Thomas Hofmann (2008). Phosphoric Acid and Phosphates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3527306732. doi:10.1002/14356007.a19\_465.pub3.
10. What Substances Make Up Your Teeth? – Affordable Dental Care. [www.towncaredental.com](http://www.towncaredental.com) (en-us). 15 липня 2015. Процитовано 29 січня 2021.
11. А. У. Tamime, ред. (2006). Brined cheeses - The Society of Dairy Technology (SDT). Wiley-Blackwell. ISBN 978-1-4051-2460-7.

12. E341iii Трикальційфосфат. URL: <http://ingredia-ua.com/ua/kategoriya/regulyatori-kislotnosti/e341iii-trikalcijfosfat>.
13. Антрапцева Н.М., Ткачова Н.В. Синтез твердого розчину гідратованих дифосфатів Co(II) і Mn(II). Украинский химический журнал, 2011. Т.77, Modern engineering and innovative technologies Issue 5. Part 3. Technical sciences 111 №7-8. С. 28-32.
14. Кальцій фосфорнокислий тризаміщений. Зубна паста із застосуванням Гідроксиапатиту. URL: <https://klebrig.com.ua/ua/a485674-kaltsij-fosfornokislj-trizamischenij.html> (дата звернення 18.01.2024).
15. Антрапцева Н.М., Коваль Л.Б., Корольчук Я.О. Синтез гідрогенфосфатів мангану(II) і магнію тригідратів. International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus. Varna, Bulgaria, 2015. V.1. P. 51-55
16. Карпович Е. О. Переробка фосфогіпсу з одержанням азотно-крейдового добрива. Техніко-економічний аналіз виробництв фосфоровмісних добрив, кормових фосфатів, сірчаної кислоти, технічних солей і неорганічних пігментів за 2003 рік : збірник. Суми : АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2004. С. 34.
17. Спосіб мобілізації фосфору фосфоритів : деклараційний патент України № 63613 А / Р. С. Трускавецький, Ю. Л. Цапко, Н. Ф. Чешко [та ін.] ; № 2003054299; заявл. 13.05.2003; опубл. 15.01.2004, Бюл. №1.
18. Білогур І.С. Технологія азотно-фосфорних добрив із фосфат-глауконітового концентрату: Автор. дис ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Білогур Ірина Сергіївна. Харків., 2009. 19 с.
19. Фосфат кальцію (кальцій фосфорнокислий). URL: <https://www.systopt.com.ua/item-kaltsij-fosfornokyslyj>
20. Кальцієва селітра Klebrig. URL: <https://klebrig.com.ua/ua/p1628214970-kaltsievaya-selitra-klebrig.html> (дата звернення 18.01.2024).
21. Ортофосфатна кислота. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki> (дата звернення 18.01.2024).
22. Rattan S., Fawcett D., Poinern G.E. Williamson-Hall based X-ray peak profile evaluation and nano-structural characterization of rod-shaped hydroxyapatite powder for

potential dental restorative procedures. AIMS Materials Science, 2021, 8 (3), pp. 359-372. URL: <https://doi.org/10.3934/materci.2021023>

23. Kumta P.N., Sfeir C., Lee D.H., Olton D., Choi D. Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization. Acta Biomater., 2005, 1(1), pp. 65-83. URL: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2004.09.008>.

24. Jalota S., Tas A.C., Bhaduri S.B. Microwave-assisted synthesis of calcium phosphate nanowhiskers. Journal of Materials Research, 2004, 19, pp. 1876-1881. URL: <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0230>.

25. Zhang Y., Zhou L., Li D., Xue N., Xu X., Li J. Oriented nano-structured hydroxyapatite from the template. Chemical Physics Letters, 2003, 376(3-4), pp. 493-497. URL: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01038-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01038-8) (дата звернення 18.01.2024).

26. Технично-економический анализ производства фосфорсодержащих удобрений, кормовых фосфатов, серной кислоты, технических солей и неорганических пигментов за 2001 год / отв. за вып. Мартюхина. Сумы: Арсенал-Пресс, 2003. С. 10.

27. Лапінський А. В. Теоретичні засади перетворення та технологічні аспекти використання фторвмісних сполук у фосфорно-тукових виробництвах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Київ, 2006. 216 с.

28. Вибросито универсальное ВС900 URL: <http://www.promsnabkomplekt.com.ua/product/vibrosito-universalnoe-dlja-sypuchih-materialov-vs900/> (дата звернення 10.02.2024)

29. Фасувально-пакувальний автомат (мішок) АФ-8 URL: <https://pack-tech.com.ua/ua/p838087164-fasovochno-upakovochnyj-avtomat.html> (дата звернення 10.02.2024)

30. Обладнання механічного зневоднення. URL: <http://www.ecopolymer.kh.ua/products/produksiya-partnerov/oborudovanie-mekhanicheskogo-obezhivaniya-osadka/> (дата звернення 24.12.2023).

31. Лабораторний практикум з основ хімічної технології: навч.-метод. посібник / уклад. К. С. Ютілова, О. М. Швед, Л. С. Лісова, Н. С. Марценюк. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2023. 84 с.
32. Хімічна технологія. Виробничі хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / О. С. Лявинець, О. В. Скрипська, О. В. Кушнір. Чернівці: ЧНУ ім. Ю. Федьковича: Рута, 2019. 167 с.
33. Іванов С. В., Манчук Н. М., Борсук П. С. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. Київ: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. 280 с.
34. Яворський В. Т., Перекупко Т. В., Знак З. О., Савчук Л. В. Загальна хімічна технологія: підручник. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. 552 с.
35. Наукові основи та практичні рекомендації з використання важкорозчинних форм фосфорних добрив з місцевих родовищ / за ред. Б.С. Носко. Харків : Типографія, 2005. № 13. 109 с.
36. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році. URL: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid2015.pdf> (дата звернення 24.12.2023)
37. Марчук І. У. Добрива та їх використання: довідник. К.: Арістей, 2010. С. 7.
38. Мельник А. Будущее – на продажу? Украинская техническая газета. 17.11.2009. № 46 (98). С. 15.
39. Носко Б. С. Довідник з агрохімічного та агроекологічного стану ґрунтів України. К. : Урожай, 1994. 336 с. № 46(98). С. 15.
40. Сдобников О.В. Фосфорные удобрения и урожай. К.: Агропромиздат, 1985. 110 с.
41. Носко Б.С. Проблема фосфору в землеробстві України. Вісник аграрної науки. 1998. № 5. С. 1316.
42. До питання про використання осадів стічних вод, як сировини для отримання органо-мінерального добрива / В. І. Тошинський, С. В. Вакал, Н. В.

Ракша, Т. І. Печенко. Вісник НТУ «Харківський політехнічний інститут»: збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків : НТУ «ХПІ», 2006. № 43. С. 59–65.

43. Зубець М. В. Техногенне навантаження на ґрунтовий покрив України і основні завдання екологічного нормування / М. В. Зубець, В. В. Медведєв, С. А. Балюк та ін. Вісник аграрної науки. 2005. № 10. С. 5–11.

44. Карачка В. В. Вплив викидів хімічного заводу на забруднення ґрунту важкими металами. Вісник аграрної науки. 2005. № 6. С. 81 – 83.

45. Цветкова Н. М. Особливості оцінки забруднення ґрунтів важкими металами. Агрохімія і ґрунтознавство: міжвідомчий тематичний науковий збірник. Харків, 2006. Книга 3. С. 319 – 321.

46. Клименко І. І. Вплив добрив на накопичення важких металів у темно-сірому опідзоленому ґрунті. Вісник аграрної науки. 2005. № 6. С. 67 – 69.

47. Кирейчева Л.В., Глазунова И.В. Методы детоксикации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами. Почвоведение. 1995. № 7. С. 892 – 896.

48. Яковенко О. В. Особливості забруднення ґрунтів кадмієм та іншими важкими металами підприємствами кольорової металургії / О. В. Яковенко, А. І. Самчук, І. В. Кураєва [та ін.] Мінералогічний журнал. 2011. № 2. С. 96 – 99. – Т. 33.

49. Вашкулат Н. П. Гигиенические проблемы применения минеральных и органических удобрений в Украине // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України на рубежі століть: збірка тез доповідей науково – практичної конференції, присвяченої пам'яті О. М. Марзєєва. Київ, 1999. – Вип. 2. С. 41–42.

50. Проданчук М. Г. Актуальні питання охорони ґрунту від антропогенного забруднення важкими металами та небезпечність їх транслокації по системі ґрунт – рослина – людина. Гігієна населених місць : збірник. 2001. Т. 1, вып. 38. С. 244 – 246.

51. Бабейова Н. О. Экологические последствия загрязнения кадмием ґрунтов и почвенных вод. Экотехнологии и ресурсосбережение. 2001. № 1. – С. 39-48.

52. Макаренко Н. А. Вплив мінеральних добрив на обмінний фонд біогенного циклу токсичних елементів. Вісник аграрної науки. 2003. № 4. С. 55–58.

53. Використання фосфоритного борошна з родовищ України для зменшення забруднення продукції рослинництва важкими металами / Б. С. Носко, А. О. Христенко, Т. А. Юнакова [та ін.] Вісник аграрної науки. 2004. № 3. С. 55 – 58.

54. Самохвалова В. Л. Порогові рівні токсичності важких металів для сільськогосподарських культур. Вісник аграрної науки. 2001. № 9. С. 61 – 64.

55. Особенности токсиколого – гигиенической характеристики природных зернистых фосфоритов // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України на рубежі століть: збірка тез доповідей науково – практичної конференції, присвяченої пам'яті О.М. Марзеєва. Київ, 1999. Вип. 2. С. 67–68.

56. Дегодюк Е. Г. Охорона агроландшафтів від забруднення різними хімічними сполуками та важкими металами. Вирощування екологічно чистої продукції рослинництва. К. : Урожай, 1992. С. 123–140.

57. Носко Б. С. Фосфатний режим ґрунтів і ефективність добрив. К.: Урожай, 1990. 224 с.

58. Paudert R. Fosphordungemittel dwrch tribomechanische Aktivierung von apatitischen Phosphaten. Chemische Technik, 1978. № 9. P. 470 – 475.

59. ТУ 63-13- 01-86 «Поліпшувачі комплексні хлібопекарські». URL: <https://baker-group.net/bread-and-bakery-products/technology-of-bread-and-bakery-products/2015-09-29-20-08-53-742.html> (дата звернення 18.01.2024).

60. Інструктивно-методичні матеріали до лабораторних занять: навчально-методичний посібник / Денисюк Р. О., Писаренко С. В., Камінський О. М., Чумак В. В. Житомир: Видво ЖДУ ім. І. Франка, 2022. 60 с.