

**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)

**«До захисту допущено»**  
Завідувач кафедри ТЖХТ  
Тамара НОСЕНКО  
(підпис) (Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_» грудня 2024р.

«\_\_» грудня 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: Розроблення золь-гель технології одержання оксидних пігментів з використанням лимонної кислоти

Виконав: здобувач(ка) 2 курсу, групи ЗХТ-2-1М

БУРЯЧОК Наталії Миколаївни  
(ПРІЗВИЩЕ, Ім'я, по батькові повністю) (підпис)

Керівник ФЕСИЧ Ігор Володимирович  
(ПРІЗВИЩЕ, ім'я та по батькові повністю) (підпис)

Консультанти  
(підпис) (ім'я ПРІЗВИЩЕ)  
(підпис) (ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент (підпис) Сергій НЕДІЛЬКО  
(ім'я ПРІЗВИЩЕ)

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

Здобувач(ка) \_\_\_\_\_  
(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

“07” жовтня 2024 року

## З А В Д А Н Н Я

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Бурячок Наталія Миколаївна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розроблення золь-гель технології одержання оксидних пігментів з використанням лимонної кислоти

керівник роботи Фесич Ігор Володимирович, к.х.н., доц.,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від 07.10. 2024 року № 881-кв

2. Строк подання здобувачем роботи 30.11.2024

3. Вихідні дані до роботи: прекурсори нітрат цинку, лимонна кислота безводна. Об'єм цинку нітрат у 41,2 мл, лимонної кислоти відповідно 3,84 г; 7,68 г та 11,52 г для досягнення молярного співвідношення 1:0,5, 1:1, 1:1,5.

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 07.10.2024

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	ВСТУП	07.10.2024	
2	РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	07.10.2024-09.10.2024	
3	РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	10.10.2024-14.10.2024	
4	РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	14.10.2024-23.10.2024	
5	РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА	23.10.2024-31.10.2024	
6	РОЗДІЛ 5 РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ	01.11.2024-03.11.2024	
7	РОЗДІЛ 6 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	04.11.2024-06.11.2024	
8	РОЗДІЛ 7. ОХОРОНА ПРАЦІ	07.11.2024-10.11.2024	
9	ВИСНОВКИ	11.11.2024-15.11.2024	
10	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	16.11.2024-17.11.2024	
11	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ПРИНЦИПОВА-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА	18.11.2024-21.11.2024	
12	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА	21.11.2024-24.11.2024	
13	ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ТЕХНІЧНИЙ ПРЕКТ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВІДДІЛЕНЬ З КОМПАНОВКОЮ ОБЛАДНАННЯ	25.11.2024-30.11.2024	
14	ПЕРЕДЗАХИСТ, ПЕРЕВІРКА НА АКАДЕМПЛАГІАТ, РЕЦЕНЗУВАННЯ КР	07.10.2024	

Здобувач

\_\_\_\_\_ (підпис)

Наталія БУРЯЧОК

\_\_\_\_\_ (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник роботи

\_\_\_\_\_ (підпис)

Ігор ФЕСИЧ

\_\_\_\_\_ (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

### Бурячок Н.М. Розроблення золь-гель технології одержання оксидних пігментів з використанням лимонної кислоти

Пояснювальна записка: 79 С., 31 рис., 25 табл., 31 літературних джерел.  
Графічний матеріал: 2 креслення формату А-1.

В першому розділі проаналізовано склад, властивості та способи застосування пігментів у виробництві лаків, фарб, захисних покриттів, а також для надання кольору харчовим продуктам і косметичним засобам. Лідерами з виробництва оксидних пігментів є компанії «Bayer» (Німеччина), «Magnox Inc.» (США), «Hardillia Chemicals Ltd.» (Індія).

В другому розділі описано матеріали і методи дослідження.

В третьому розділі встановлено, що кількість доданої на початку синтезу лимонної кислоти суттєво впливає на значення  $D$ . Розмір частинок буде найменшим при дозуванні кислоти в кількості  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:0,5$ , тобто вдвічі менше, ніж кількість моль іонів цинку. Розмір частинок буде найбільшим, якщо  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1$ , а при співвідношенні  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1,5$  величина  $D$  прийматиме проміжне значення.

В четвертому розділі обгрунтовано технологію виробництва, складено принципову та апаратурно-технологічну схему з наведенням технологічних потоків та специфікацією обладнання. Розраховано потреби в сировині та вихід готового продукту, враховано втрати на кожній стадії виробництва.

В п'ятому розділі розраховано собівартість виробництва 1 кг пігменту становить 544,95 грн.

В шостому розділі описано заходи охорони навколишнього середовища, в сьомому розділі – заходи охорони праці на виробництві.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД, НАНОРОЗМІРНИЙ ОКСИДНИЙ ПІГМЕНТ,  
ПРЕКУРСОРИ, ТЕРМООБРОБКА, БІЛИЙ ПІГМЕНТ

## ABSTRACT

Buryachok N.M. Development of sol-gel technology for obtaining oxide pigments using citric acid

Explanatory note: 79 p., 31 fig., 25 tab., 31 literature sources.

Graphic material: 2 drawings of A-1 format.

The first section analyzes the composition, properties and methods of application of pigments in the production of varnishes, paints, protective coatings, as well as for giving color to food products and cosmetics. The leaders in the production of oxide pigments are the companies «Wauer» (Germany), «Magnox Inc.» (USA), «Hardillia Chemicals Ltd.» (India).

The second section describes the materials and methods of research.

In the third section, it was established that the amount of citric acid added at the beginning of the synthesis significantly affects the value of  $D$ . The particle size will be the smallest when the acid is dosed in the amount of  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:0.5$ , i.e. half the number of moles of zinc ions. The particle size will be the largest if  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1$ , and at the ratio of  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1.5$ , the value of  $D$  will take an intermediate value.

In the fourth section, the production technology is substantiated, a principle and equipment-technological scheme is drawn up with a description of technological flows and equipment specifications. The needs for raw materials and the yield of the finished product are calculated, losses at each stage of production are taken into account.

In the fifth section, the cost of production of 1 kg of pigment is calculated to be UAH 818.11.

In the sixth section, environmental protection measures are described, and in the seventh section, occupational safety measures are described.

**SOL-GEL METHOD, NANO-SIZED OXIDE PIGMENT, PRECURSORS, HEAT TREATMENT, WHITE PIGMENT**

## ЗМІСТ

### ВСТУП

### РОЗДІЛ I АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Аналіз ринку інноваційної продукції.....	11
1.2 Теоретичні основи золь-гель методу.....	15
1.3 Властивості мінеральних пігментів.....	23

### РОЗДІЛ II МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали.....	25
2.2. Методи дослідження.....	28

### РОЗДІЛ III ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....34

### РОЗДІЛ IV ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Опис принципової технологічної схеми.....	42
4.2 Розрахунок матеріального балансу.....	43
4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання.....	48
4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва.....	55
4.5 Контроль якості готової продукції.....	57

### РОЗДІЛ V РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ.....62

### Розділ VI ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### Розділ VII ОХОРОНА ПРАЦІ

7.1 Основні завдання системи управління охороною праці.....	68
7.2 Розробка «Положення про систему управління охороною праці на підприємстві».....	70
7.3 Принципи аналізу виробничого травматизму.....	71

### ВИСНОВКИ.....72

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....73

### Додаток

## ВСТУП

### Актуальність теми

Пігменти – це сухі барвні речовини, органічні або неорганічні, диспергуючі у плівкоутворюючих речовинах для надання фарбам, емалям, ґрунтовкам, шпаклівкам кольору та непрозорості. Пігменти впливають на фізичні властивості покриттів – підвищують їх міцність, знижують водопроникність, поглинають ультрафіолетові промені, захищають від швидкого старіння та руйнування.

Одержання пігментів, як хімічних сполук певного складу, у більшості випадків не представляє труднощів. Але технічні властивості пігментів (відтінок, покривність, світлостійкість, інтенсивність та ін.) залежать не тільки від їх хімічного складу, але і від розмірів та форми часток пігментів. В свою чергу розміри і форма часток залежить від умов синтезу пігментів: концентрації вихідних розчинів, температури процесу, інтенсивності перемішування, температури та часу прожарювання та ін. Тому для одержання пігментів з певними технічними властивостями необхідно строго дотримуватись заданих параметрів виробництва. Навіть незначні відхилення від заданих умов часто приводять до одержання пігментів необхідного складу, але з незадовільними пігментними властивостями. Тому у виробництві пігментів слід строго дотримуватись регламентованих параметрів та постійно їх контролювати.

Однак роль багатьох пігментів не обмежується лише наданням кольору і непрозорості різним матеріалам та поверхням. Пігментні окиси металів успішно використовують у інших галузях науки і техніки, наприклад, як каталізатори, компоненти кераміки, носії аналогової і цифрової інформації на магнітних стрічках, поліруючий засіб для сталі та скла, при термічному зварюванні сталевих конструкцій, виготовленні активної маси залізо-нікелевих акумуляторів, виробництві пластмас, ламінуючого паперу, гумових виробів і косметичних засобів.

Нанокристалічні матеріали набули значення в останні роки, так як вони представляють клас матеріалів з новими захоплюючими властивостями та

широкими технологічними застосуваннями, такими як фотокаталіз, хімічне відновлення, фотоініціація, реакції полімеризації, пристрої з квантовими точками та перетворенням сонячної енергії. Крім того, напівпровідникові нанокристали привертають велику увагу через залежність їх електричних і оптичних властивостей від їх розміру.

ZnO – металооксидний прямозонний напівпровідник n-типу (3,37 eV) і великою енергією зв'язку екситона (60 meV), придатний для різних застосувань, таких як ультрафіолетові оптоелектронні пристрої, прозорі електронні пристрої високої потужності та високої частоти, п'єзоелектронні перетворювачі та хімічні газові датчики. Застосування привабливі через низьку вартість і відсутність токсичності ZnO.

Нанокристалічний ZnO з різною морфологією та розміром частинок був отриманий кількома підходами до підготовки, включаючи термічне розкладання, хімічне осадження з парової фази, солгельний метод, вологий хімічний синтез, механохімічний, електроосадження, газофазову реакцію, гідротермальний синтез тощо. Серед інших встановлених методів синтезу, прості та економічно ефективні шляхи синтезу нанокристалічного ZnO шляхом використання дешевих, нетоксичних та екологічно чистих прекурсорів все ще є ключовими питаннями. Синтез горіння в розчині представляє інноваційний і привабливий підхід для виробництва широкого спектру наночастинок спеціального оксиду, оскільки він простий, недорогий, вимагає менше обладнання та займає менше часу. Основними перевагами цього методу є:

(i) суміш реагентів у рідкому стані дозволяє отримати точні композиції та складові фази, змішані на молекулярному рівні;

(ii) висока температура реакції забезпечує отримання високочистих і добре кристалізованих кінцевих порошків;

(iii) дуже короткий час реакції та значне утворення газів перешкоджають росту зерна частинок і сприяють утворенню наночастинок з високою питомою поверхнею.

Питання впливу молярного співвідношення палива до окислювача на структурні характеристики наночастинок ZnO, отриманих методом спалювання розчину наразі недостатньо вивчене. Було опубліковано декілька звітів про електричні характеристики легованого наноматеріалу ZnO, та доступні статті про залежність електричних властивості чистого наноматеріалу ZnO від розміру частинок. Однак легування залишається проблемою для наноструктурованих матеріалів. Невідтворюване та неоднорідне легування часто виникає через обмежений доступ легуючих домішок у нанорозмірну структуру [1].

*Методи дослідження.* Загальнонаукові методи хімічного дослідження. Концентрації  $Zn(NO_3)_2$  визначали методом прямого титрування. При прямому титруванні до розчину аліквоти визначуваної речовини невеликими порціям додавали робочий розчин титранту. Рентгеноструктурний аналіз одержаного нанопорошку оксиду цинку виконували методом рентгенівської дифракції. Метод заснований на явищі дифракції рентгенівського випромінювання при скануванні тривимірних кристалічних ґраток. Експериментальну частину роботи було виконано в лабораторії синтезу оксидних матеріалів на базі хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Магістерська робота виконана в рамках кафедральної держбюджетної тематики № 0122U200973 «Науково-практичні основи розроблення та модернізації технологій харчових добавок та косметичних засобів», зареєстрованої в ДНУ «Український інститут науково-технічної експертиза та інформації».

*Мета наукової роботи:* встановлення оптимальних умов одержання пігменту оксиду цинку із заданими фізико-хімічними властивостями.

*Об'єкт дослідження:* золь-гель технологія оксидного пігменту ZnO.

*Предмет дослідження:* мінеральний пігмент ZnO.

*Завдання:*

1. Розробка принципової схеми одержання цинку оксиду золь-гель методом із застосуванням лимонної кислоти.

2. Визначення концентрації  $Zn(NO_3)_2$  методом прямого титрування для наступного синтезу пігменту.
3. Золь-гель синтез оксиду цинку з використанням лимонної кислоти.
4. Розрахувати матеріальний баланс 100 кг пігменту оксиду цинку.
5. Провести підбір обладнання та розробити на його основі апаратурно-технологічну схему.
6. Розрахувати економічну ефективність виробництва.
7. Запропонувати заходи з охорони навколишнього середовища та охорони праці.

*Новизна роботи:* проведено систематичні дослідження впливу вмісту лимонної кислоти та температури синтезу на властивості пігменту ZnO.

*Практична цінність роботи* полягає у встановленні ефективних режимів синтезу нанорозмірного пігменту ZnO, який може бути використаний в рецептурах сонцезахисної косметики, в засобах дитячої гігієнічної косметики або для надання білого забарвлення твердому туалетному милу.

**Апробація.** Наталя Бурячок, Ігор Фесич. Термо-хімічні перетворення лимонної кислоти. Матеріали 90-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» 11-12 квітня 2024. Київ: НУХТ.

## РОЗДІЛ I

### АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1 Аналіз ринку інноваційної продукції

Пігмент (від лат. *pigmentum* – фарба) – компонент композиційних матеріалів, що надає непрозорість, колір, протикорозійні та інші властивості [1]. Пігменти мають широке коло використання:

1. У виробництві рідких (водоемульсійних і органорозчинних) та порошкоподібних фарб. Пігменти мають відмінну фарбуючу здатність, тому їх додають у декоративні фарби для одержання різних відтінків усієї гами кольорів, а завдяки захисним властивостям залізооксидні і антикорозійні пігменти застосовують при виробництві фарб для захисту поверхні.

2. У виробництві полімерних матеріалів застосовуються два види фарбування – поверхневе та у масі. Поверхневе фарбування широко використовується, якщо є потреба зміни натурального кольору пластмаси або кольору, у який вона була пофарбована при виготовленні. Поверхневе фарбування проводиться як неорганічними, так і органічними пігментами, які повинні відповідати ряду вимог, особливо не токсичності. Фарбування у масі являє собою процес змішування розплаву полімеру і пігменту, у результаті якого відбувається подрібнення часток пігменту, розподіл їх у масі полімеру та досягається однорідний склад композиції. Фарбування у масі також здійснюється органічними і неорганічними пігментами. Органічні пігменти мають більш широку гаму відтінків з більшою барвною здатністю, однак поступаються по термо-, світло-, атмосферостійкістю та міграційною стійкістю. Ці властивості в багатьох випадках є визначальними при виборі пігменту.

3) У будівельних матеріалах. Пігменти використовують для фарбування тротуарної плитки, цементної та полімер-піщаної черепиці, дорожньо-мостильних, покрівельних та облицювальних матеріалів.

Різнобарвний бетон може бути отриманий шляхом фарбування поверхні після затвердіння або безпосереднім розмішуванням пігментів у

розчині. Пігменти, що використовуються для фарбування бетону і полімер-піщаних виробів, повинні бути стійкими у лужному середовищі, до впливу світла і природних умов, нерозчинні у воді, і легко розсіюватися між дрібнодисперсними частками цементу. Синтетичні окиси заліза відповідають усім цим вимогам та є самими поширеними при одержанні жовтого, червоного, зеленого (при змішуванні жовтого з синім), коричневого і чорного кольорів. Рекомендовані значення для концентрації окисів заліза – від 1% до 5% від кількості цементу, що використовується. При значеннях, що перевищують 5%, досягається пігментна насиченість, тобто колір не буде змінюватись.

4) *У виробництві скла та кераміки.* Застосування пігментів у фарбуванні керамічних виробів вирішує багато проблем використання чистих окисів металів, які можуть змінювати колір глазурованого покриття або випаровуватися. Використовуються два способи фарбування кераміки пігментами – пряме (підмішування пігменту) та поверхневе фарбування. Концентрація пігменту у керамічній глині досягає 10–15% і може коливатись залежно від бажаного відтінку. Якщо пігмент використовується для фарбування внутрішніх поверхонь, які контактують із їжею (наприклад, посуду), необхідно обрати прозору нетоксичну глазур для покриття. Звичайно пігменти, призначені для посуду та кераміки загалом, тестуються на предмет безпеки вживання в їжу. При використанні пігментів для фарбування скла основним критерієм вибору є їх термостійкість, у той час як стійкість до кислот і лугів менш важлива.

5) *У виробництві гуми.* Гума добре фарбується, для неї використовуються неорганічні термостабільні пігменти. Якщо не потрібна стійкість до високих температур, тому можна використовувати органічні барвники. Слід зазначити, що особливо зручно застосовувати фарби у вигляді паст.

6) *У фарбуванні паперу.* Пігменти вводяться у папір для надання поверхні гладкості і поліпшення властивості вбирати друковану фарбу.

Мінеральні пігменти дозволяють приховувати або змінювати колір паперу-основи і надавати їй непрозорість. Такий папір називають крейдованим (папір-основа з нанесеним на неї покривного шару білих пігментів). Іноді мінеральні речовини становлять від 70 до 90% маси поверхневого шару. До таких пігментів відносять двоокис титану  $TiO_2$ , суміш гідроокису кальцію  $Ca(OH)_2$  і сульфату алюмінію  $Al_2(SO_4)_3$ . Для виробництва картографічних, афішних, декоративних, обгорткових і етикетних паперів застосовують люмінесцентні пігменти (сульфіди цинку  $ZnS$  і кадмію  $CdS$ , а також сульфід кальцію  $CaS$  і стронцію  $SrS$ ).

7) *У виробництві друкарських фарб.* Для виготовлення друкарських фарб в основному використовуються органічні пігменти, що дають яскраві та чисті кольори. Для створення срібної та золотої фарб із різними відтінками застосовують металеві порошки неорганічного походження. Розмір часток пігменту не повинен перевищувати 0,1–0,5 мкм.

8) *У виробництві косметики і побутової хімії.* Усі пігменти широко використовуються у виробництві декоративної косметики, а окремі з них – у засобах по догляду за шкірою. У цей час не існує єдиного світового переліку барвників для декоративної косметики. Для різних країн існують окремі стандарти. Виробники СНД, як правило, дотримуються європейських норм. В Україні серед виробників косметики і побутової хімії широке застосування одержали неорганічні пігменти на основі ультрамарину та флуоресцентні відбілювачі. Окиси заліза, які використовуються у виробництві косметичних засобів, є нетоксичними і вологостійкими, що подовжує зберігання вироблених товарів [2].

9) *У якості каталізаторів.* Окис заліза має сильну каталітичну дію, ефективний при низьких температурах та легко відновлюється.

10) *У харчовій промисловості.* У харчовій промисловості, згідно класифікації харчових добавок, барвники відносяться до речовин, що поліпшують колір продуктів. Барвники додаються до харчових продуктів для відновлення їх природного забарвлення, втраченого в процесі обробки

або зберігання, підвищення інтенсивності природного забарвлення і забарвлення безбарвних продуктів (безалкогольних напоїв, морозива, кондитерських виробів), а також для надання продуктам привабливого вигляду та колірної різноманітності [3]. Барвники повинні відповідати наступним вимогам:

- бути не шкідливими у концентраціях, що застосовуються, в тому числі не містити канцерогенів і мутагенів, а також не мати яскраво вираженої біологічної активності;

- виявляти стійкість фарбування (стійкість до дії світла, окиснювачів і відновників, змін кислотно-лужного середовища, підвищення температур);

- мати високий ступінь фарбування при низьких концентраціях барвника;

- мати здатність розчинятися у воді або жирах, а також рівномірно розподілятися у масі харчових продуктів;

- не допускати маскування, за допомогою барвників, зміни кольору продукту, викликану його псуванням, порушенням технологічних режимів або використанням неякісної сировини [4].

Наприклад:

- окис кремнію застосовують: для уникнення злежування і комкування речовин (сіль, цукор, мука, приправи); як емульгатор; в якості абразивного відбілювача у зубних пастах та допоміжної речовини у лікарських препаратах;

- двоокис титану марок Kronos 1171 і Kemira AFDS допущений як харчовий барвник відповідно до Європейської інструкції 94/36/CI від 30 червня 1994. Використання двоокису титану в харчовій промисловості дуже багатогранне. Двоокис титану (E171) можна застосовувати практично в будь-яких продуктах для естетичного вигляду (у яких необхідний білий колір) у концентрації 0,1–1%;

- окиси заліза (харчова добавка E172) застосовуються як барвники для забарвлення харчових продуктів у жовті, оранжеві, червоні, коричневі і

чорні кольори. У Росії вони використовуються при виробництві штучної ікри. У Європі – для фарбування кондитерських виробів (шоколаду, льодяників, тістечок).

Крупними світовими компаніями з виробництва залізооксидних пігментів є такі як «Bayer» (Німеччина), «Magnox Inc.» (США), «Hardillia Chemicals Ltd.» (Індія) [5].

Таблиця 1.1 – Застосування окисів заліза (за марками)

<b>Марка</b>	<b>Колірний діапазон</b>	<b>Характеристика</b>	<b>Галузь застосування</b>
Мікронізована серія 5000	Жовтий, червоний	Мікронізовані частки, пігмент має найбільшу дисперсність і покривність	Рекомендується для паст з високою концентрацією пігменту, фарб, полімерів, побутової хімії та косметики
Удосконалена серія 4000	Жовтий, червоний, чорний, коричневий	Має особливі реологічні властивості завдяки рівномірному розподілу часток	Полімери, фарби, будівельні матеріали, папір, гума, чорнила, художні фарби, настил та ін.
Стандартна серія 2000	Жовтий, червоний, чорний, коричневий	Оптимальний баланс між ціною та технічними характеристиками	Цемент, папір, лакофарбові матеріали, полімери, гума, настил та ін.

## 1.2 Теоретичні основи золь-гель методу

Під золь–гель методом розуміють перехід від вільнодисперсної системи (золю) до зв'язаної системи (гелю) за рахунок коагуляції, структуроутворення та ін. При цьому, золь – це ультрамікрогетерогенна система з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, частинки якої мають розміри від 5 до 100 нм (тобто вони беруть участь у броунівському русі); гель – це дисперсна колоїдна система з рідким дисперсійним середовищем, в якій частинки утворюють просторову структурну сітку.

Перше використання золь-гель технології як способу синтезу неорганічних оксидних матеріалів (кераміки, скла та ін.) відноситься до

середини 19 ст. У роботах П. Ебельмапа і В. Грехема [6] було показано, що гідроліз тетраоксиду кремнію (тетраетилортосілікату) у «кислих» умовах веде до утворення  $\text{SiO}_2$  у формі склоподібного матеріалу. З в'язкого гелю можна було витягнути волокна або сформувати рівні монолітні оптичні лінзи. Але потім (у 1950-х рр.) почався новий етап у розвитку золь-гель технології завдяки розвитку хімії алкооксидів металів. На основі цих алкооксидів було синтезовано багато нових керамічних оксидних композицій, що включають оксиди Al, Si, Ti, Zr та інші метали, які неможливо отримати за допомогою традиційних методів порошкової кераміки.

Основні стадії золь-гель методу [7]:

- 1) змішування вихідних реагентів;
- 2) утворення твердої фази — золю;
- 3) перехід золю в гель;
- 4) сушіння;
- 5) термообробка.



Рисунок 1.1 – Принципова схема золь-гель методу

Популярність даного методу пов'язана, в першу чергу, з тим, що матеріали, які отримані за його допомогою, мають низку унікальних властивостей. Зокрема, це висока хімічна однорідність кінцевих продуктів, яка

дозволяє значно зменшити температуру і час термічної обробки та контролювати розмір частинок і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу [8]. Використання золь-гель-методу дозволяє отримувати органо-неорганічні гібридні матеріали, нові види скла, кераміки, пігменти, магнітні матеріали тощо. Однією з найбільш важливих переваг цього методу є те, що механічні властивості золь та гелей дозволяють застосовувати їх для отримання волокон, плівок і композитів. Золь-гель-процес часто використовують для отримання пористих матеріалів, які використовують як сорбенти, каталізatori чи як носії каталізаторів, зокрема шпінельної структури

Схематично процеси золь-гель технології можна представити, як зображено на рисунку 1.2. Спочатку змішуються вихідні реагенти з утворенням істинного розчину, в якому потім під дією зовнішніх або внутрішніх факторів утворюється золь.

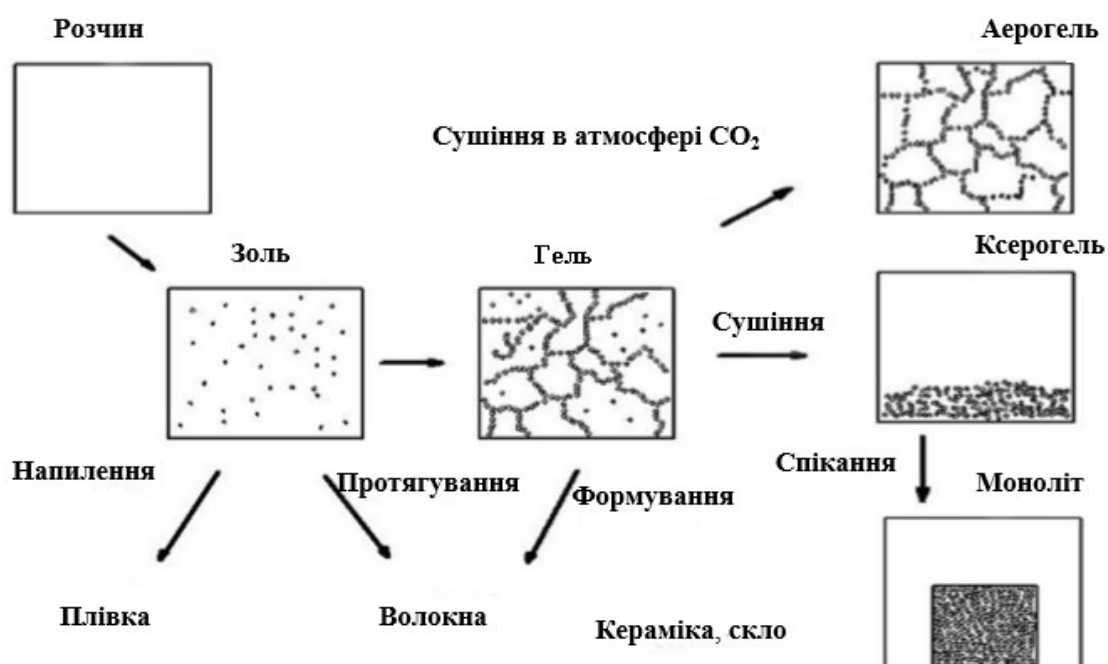


Рисунок 1.2 – Процеси золь-гель технології

Золь-гель-процеси поділяються на такі різновиди: *цитратна золь-гель технологія, метод Печіні* тощо. Вони часто супроводжуються займанням під час розкладу гелевого продукту. У таких методах використовують карбонові кислоти, зокрема лимонну кислоту, і полігідроксильні спирти, наприклад, етиленгліколь. Лимонна кислота виступає хелатуючим агентом, в якому

карбоксильні групи виступають лігандами, утворюючи комплекси з катіонами металів. Лимонна кислота є дуже зручним комплексоутворювачем, оскільки містить три карбоксильні ліганди у кожній молекулі кислоти. Карбоксильні кислотні групи беруть участь в реакціях естерифікації (рис. 1.3) шляхом конденсації з гідроксильними групами етиленгліколю.

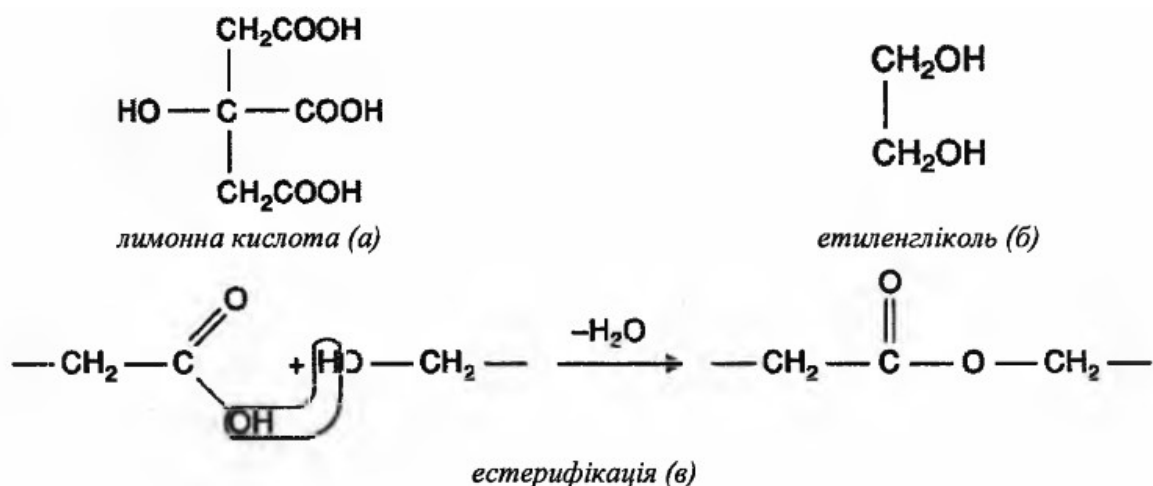


Рисунок 1.3 – Реагенти (а, б) та схема хімічної реакції естерифікації (в) у процесі Печіні

В основі **цитратного способу** золь-гель синтезу лежить використання лимонної кислоти як прекурсора для синтезу наночастинок шпінельних оксидів. Формування наночастинок включає низькотемпературні процеси, за допомогою яких можливо контролювати їх ріст.

Окрім лимонної кислоти, можуть також використовуватись інші органічні кислоти, наприклад винна, поліакрилова тощо та інші полігідроксильні спирти, наприклад гліцерин, полівініловий спирт, поліетиленгліколь тощо. Часто для прискорення розкладання полімерних гелевих продуктів використовують допоміжні речовини, такі як сечовина і нітратна кислота, які додають до реакційної суміші. На етапі самозаймання утворюються дуже пористі продукти з високою площею поверхні. Нітратна кислота також контролює рН в ході реакції і, зокрема, запобігає осадженню нерозчинних цитратів, що може привести до втрати гомогенності під час проміжних етапів синтезу або в кінцевому продукті.

У роботі [9] за допомогою цитратної золь-гель-технології синтезовано літєвий ферит LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Як вихідні речовини використано літій нітрат, ферум

(III) нітрат та лимонну кислоту. Як осаджувач використано водний розчин амоніяку. Отриманий розчин нагрівали до 363 К і залишали на 5-6 год. за сталої температури для завершення хімічної реакції, після чого відбувалось дуже повільне випарювання для отримання літій-ферум-цитратного прекурсору, який розкладали і спікали за температур 473 та 623 К на протязі 6 год. X-проміневий аналіз показав аморфність отриманих зразків. Середній розмір отриманих частинок складав 10 нм. Вивчення намагніченості показало, що частинки мають супермагнетизм і можуть застосовуватись у феромагнітних рідинах.

Порівняння золь-гель-методу та методу співосадження проведено в роботі [10]. Стехіометричні кількості солей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у воді та додавали лимонну кислоту, перемішували за температури 333 К. Для доведення рН до 7,0 додавали розчин амоній гідроксиду, в результаті чого утворювався золь. Після перемішування на протязі 10 год. золь перетворювався у чорний гель, який висушували 12 год. за температури 393 К. Отриманий сухий гель був подрібнений і спалений, з утворенням коричневого продукту. X-проміневий аналіз довів наявність структури шпінелі в отриманих зразках. Результати скануючої електронної мікроскопії показали, що розмір отриманих частинок знаходився в межах 1 мкм. Розміри кристалів зростали з підвищенням температури спікання. Зразки, що були синтезовані золь-гель-методом, включали багато пластинчастих частинок. У порівнянні з гранульованими частинками, отриманими методом співосадження, пластинчасті частинки, що отримані золь-гель-методом, мали розміри кристалів більше середнього значення, а також мали вищу намагніченість насичення.

В роботі [11] етиленгліколь використано для синтезу наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Стехіометричні кількості нітратів Феруму (III) та Кобальту розчиняли в етиленгліколі на магнітній мішалці. Розчин нагрівали до 333 К і витримували 3 год. за сталої температури до тих пір, поки не утворювався гель. Отриманий гель висушували за температури 393 К. Під час цього процесу гель самозаймався з утворенням об'ємного пухкого продукту. Горіння можна

розглядати як термічно індуковану відновну реакцію гелю, де етиленгліколь проявляє себе як відновник, а нітрат-йони – оксидники. Тобто нітрат-йони забезпечують оксидційне середовище для розкладу органічного компоненту. Отриманий порошок подрібнювали і розділяли на 4 порції, які спікали на протязі 4 год. за температур 573, 673, 773 та 973 К. На основі X-проміневого аналізу було виявлено кубічну структуру шпінелі в отриманих зразках.

Золь-гель-технологія використана для отримання  $MnFe_2O_4$  у роботі [12] із водного розчину  $Mn(NO_3)_2$  та порошкового  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Лимонну кислоту, як комплексоутворювач, додавали до розчину у молярному співвідношенні 1:1. Отриманий розчин випарювали і, після формування гелю, прекурсор розкладали за температури 473 К та спалювали на повітрі за температур 673, 773, 873, 973 та 1073 К на протязі 2 год. X-проміневий аналіз цих зразків показав, що спікання за температури 673 К дозволило отримати однофазні кристали шпінельної структури. Виявлено залежність площі питомої поверхні від температури: під час підвищення температури від 673 до 1073 К площа питомої поверхні зменшувалась від 52,6 до 5,8  $m^2/g$ . Отримані зразки показали високі каталітичні властивості. За рахунок великого числа активних форм Оксигену на поверхнях і йонному переносу Мангану та Феруму наночастинки показали високий рівень ефективності у деградації метилоранжу – 98 %. Намагніченість насичення частинок становила 43,1  $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ , що дозволило легко відділити їх від розчину метилоранжу за допомогою постійного магнітного поля.

У роботі [13] використано золь-гель-процес для дослідження впливу заміщення йонів  $Fe^{3+}$  у  $CoFe_2O_4$  на йон  $Sm^{3+}$  з отриманням зразків  $CoFe_{2-x}Sm_xO_4$  (де  $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ ). Стехіометричні співвідношення нітратів Кобальту, Самарію та Феруму (III) розчиняли в етиленгліколі за постійного перемішування. Розчин нагрівали за температури 333 К на протязі 3 год. до отримання гелю, який висушували за температури 393 К. При цьому гель самозаймався і перетворювався у об'ємний пухкий продукт. Отриманий порошок подрібнювали і спікали на протязі 4 год. за температури 673 К. За

даними X-проміне-вого аналізу всі зразки були однофазними і мали гранецентровану кубічну ґратку шпінельного типу, що підтверджено також результатами ІЧ-спектроскопічного аналізу. Заміщення кобальту на рідкісноземельний метал призводить до спотворення структури і до створення напруження в кристалі, що, в свою чергу, істотно змінює магнітні та електричні властивості. За даними скануючої електронної мікроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії отримані зразки є однорідними, а середній розмір частинок знаходиться в межах  $21 \pm 3$  нм. Намагніченість насичення зменшувалась з 52,24 до 32,55 емо/г зі збільшенням вмісту Самарію із  $x = 0,0$  до  $x = 0,25$ , що пояснюється зменшенням магнітного моменту внаслідок заміщення немагнітних йонів в октаедричній позиції шпінельної ґратки.

Використання низькотемпературного золь-гель-процесу було застосоване також для синтезу нікол-цинкових феритів у роботі [14]. Синтезовані зразки складу  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , (де  $x = 0,0; 0,25; 0,35; 0,50; 0,65; 0,75; 1,0$ ) із вихідних речовин цинк ацетату дигідрату  $Zn(CH_3COO) \cdot 2H_2O$  та нікель нітрату гексагідрату  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Суміш прекурсорів розчиняли в етиленгліколі (з додаванням декількох крапель гліцерину, з метою стабілізації та підвищення розчинності в розчині) за постійного перемішування та температури 448 К на протязі 10 хв. Отриманий однорідний золь охолоджували та розбавляли додаванням ізопропанолу. Як каталізатор процесу перетворення золю у гель було використано триетиламін (ТЕА). Отриманий розчин нагрівали на повітрі за температури 423 К на протязі 3 год. і отримали гель, який при подальшому спіканні за температури 623 К на протязі 4 год. перетворювався на порошок. За даними X-променевого аналізу зразки були однофазні (структурний тип шпінелі), а розмір наночастинок (за результатами просвічуючої електронної мікроскопії) знаходився у нанометровому діапазоні – 12-14 нм.

**Процес Печіні** хімічно складний і включає в себе використання і кислот, і спиртів разом (естерифікація), в той час як в цитратному золь-гель-методі спирти не використовуються. Лимонну кислоту просто додають у водні розчини нітратів металів. Цитратний золь-гель-метод передбачає нижчий вміст

органічного продукту в гелі і супроводжується меншою втратою маси та усадкою під час займання і часто є кращим для виготовлення плівок.

Зокрема, в роботі [15] синтезовано  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  низькотемпературним методом Печіні. До водного розчину лимонної кислоти за температури 333-343 К, додавали ферум (III) нітрат та магній карбонат. Молярне співвідношення кислоти та металу складало 3:1. Наступним кроком було додавання до лимонної кислоти розчину етиленгліколю у масовому співвідношенні 60:40 відповідно. Розчин нагрівали до 363-383 К, що сприяло реакції естерифікації та отриманню полімерного гелю. Гель термічно обробляли за температури 573 К на протязі 1 год. (первинне спікання), що призвело до часткового розкладу полімерного гелю і утворення порошку прекурсору. Останній випалювали на алюмінієвій поверхні за температур від 773 до 1372 К на протязі 1 год. на повітрі. X-проміневий аналіз показав, що отримано фазу з кубічною структурою шпінелі, просторова група якої  $Fd3m$ . Зразки, що отримані за температури 1273 К, мали питому площу поверхні 2,67 м/г. Колір отриманого фериту охарактеризовано хроматичними координатами в системі CIE  $L^*a^*b^*$ . Показано, що синтезований пігмент має термічну стабільність, а його колір та розміри кристалітів змінювалися в залежності від температури спікання.

Подібним методом у роботі [16] синтезовано пігменти  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Методика синтезу полягала у наступному. Лимонну кислоту розчиняли у невеликій кількості води. До утвореного розчину додавали в стехіометричній пропорції солі  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Молярне співвідношення катіонів металів до кислоти становило 1:3 відповідно. Після повного розчинення солей додавали етиленгліколь у молярному співвідношенні до лимонної кислоти 4:1 відповідно. Реакція полімеризації розпочиналась видаленням води та нагріванням розчину на гарячій поверхні, після чого він ставав високов'язким. Отриманий гель спікали у 2 стадії: за температури 573 К на протязі 10 год. та за температури 1273 К на протязі 5 год. Даний метод синтезу дозволив отримати високоомогенний продукт. X-проміневий аналіз підтвердив структуру шпінелі отриманих зразків. Для пояснення структурних

дефектів отриманих зразків автори [16] припустили виникнення катіонних вакансій у тетраедричних позиціях. Дотримання хімічного складу за умови наявності цих вакансій змушує двовалентні катіони зайняти октаедричні позиції у структурі кристалу та розміщення оксигенових вакансій та/чи Оксигену у міжвузлях (з метою зменшення енергетичної дестабілізації в кластерах). Оксигенові дефекти давали підстави стверджувати, що деякі йони в октаедричних позиціях можливо є йонами  $Zn^{2+}$ , а деякі йони  $Fe^{3+}$  не займають октаедричні позиції, а координують 4 атоми Оксигену в сильно спотворених тетраедричних позиціях. На основі месбауерівських досліджень та методу Рітвельда автори запропонували нову модель оберненості структури шпінелей.

Отже, золь–гель технологія дозволяє отримувати порошки, моноліти, покриття, плівки, волокна, аерогелі, скло, кераміку, гібридні матеріали. При цьому, порошки можна отримувати як в кристалічній фазі, так і в аморфній.

До переваг золь–гель методу можна віднести наступне:

- можливість забезпечення чистоти кінцевих матеріалів у випадку використання таких прекурсорів як алкооксидів металів;
- можливість отримання продукту з високим рівнем гомогенності;
- можливість одержання гелів з регульованою мікроструктурою (у широких межах можна варіювати густину, пористість, розміри пор, питому площу поверхні, що є дуже важливим у виробництві каталізаторів, сорбентів, пористих плівок та ін.);
- золь–гель метод дозволяє отримувати нові кристалічні й аморфні речовини та ін.
- можливість одержання високодисперсійних порошоків з низькою полідисперсністю (дуже близьких до монодисперсійних).

### **1.3 Властивості мінеральних пігментів**

Пігментами називають високодисперсні неорганічні або органічні, нерозчинні у дисперсійному середовищі речовини, які здатні створювати з

плівкоутворювачами захисні, декоративні або декоративно-захисні покриття.

Таблиця 1.2 – Найбільш поширені неорганічні пігменти [17]

<b>Колір</b>	<b>Декоративно-захисні пігменти</b>	<b>Протикорозійні пігменти</b>	<b>Цільового призначення*</b>
Білі	Двоокис титану (рутил, анатаз), цинкові білила, літопон	Свинцеві білила, фосфат цинку	Типографські білила, сульфід і алюмінат цинку, титанати, борат барію (Б)
Чорні	Технічний вуглець (сажі, черні), змішаний окис заліза(II, III)	–	Титанати (Т, Х)
Сірі	Алюмінієва пудра	Цинковий пил, свинцевий порошок, залізна слюдка	–
Жовті	Свинцевий крон лимонний, жовтий, свинцевий крон малярний, жовтий залізоксидний, природна та синтетична охра	Стронцієвий і цинковий крон, ціанамід свинцю, ґрунтовочний, силікохромат свинцю, барневокалієвий крон	Титанати (Т, Х), кадмопон (Т, Х), сульфід кадмію (Т, Х)
Червоні	Залізооксидні природні (сурик, мумія) і синтетичні, свинцево-молібденовий крон	Свинцевий сурик, ферит цинку, ферит кальцію	Окис міді (Б), сульфід-селенід кадмію (Х)
Оранжеві	–	Свинцевий крон	–
Сині	Залізна лазур, ультрамарин	–	Алюмінат кобальту
Зелені	Окис хрому, ізумрудна зелень, зелені змішані (жовті + сині)	Фосфат хрому	Титанат хрому (Т, Х), хроміт кобальту (Т, Х), окиси змішані (Т, Х)

\*прийняті позначення пігментів: Т – термостійкі; Х – для художніх фарб; Б – бактеріцидні.

## РОЗДІЛ II

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Вихідні матеріали

##### Цинку нітрат (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Нітрат цинку та сертифікат його якості

**Лимонна кислота** (2-гідроксипропан-1,2,3-трикарбонова кислота, 3-карбокси-3-гідрокси пентандіоева кислота) – представник органічних кислот, проміжний продукт циклу Кребса. Це біла або безбарвна кристалічна речовина (рис. 2.2), беззапаху. Високорозчинна у воді (від 54% при 10 °С до 84% при 100 °С) та етанолі, помірно розчиняється в ефірі [18, 19]. Густина безводної кристалічної лимонної кислоти – 1665 кг/м<sup>3</sup>, моногідрату – 1542 кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення кислоти – 152 °С [19, 20].

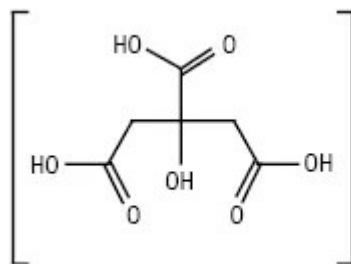


Рисунок 2.2 – Формула лимонної кислоти

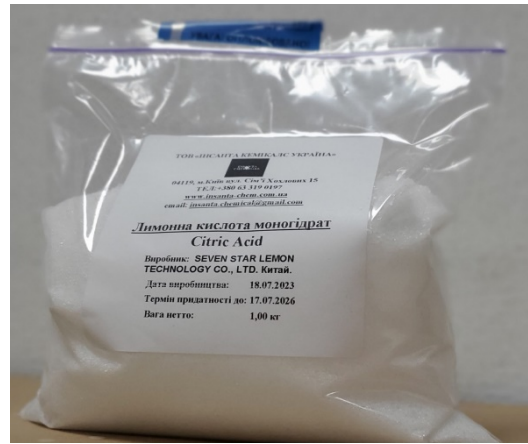


Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд лимонної кислоти

Зважаючи на присутність трьох карбоксильних функціональних груп, кислота має три значення константи дисоціації ( $pK_a$ ), при  $pH$  3,1, 4,7 та 6,4. Оскільки вони дуже близько один до одного, то дисоціація кожної наступної карбоксильної групи починається до завершення дисоціації попередньої. Таке перекриття призводить до появи буферних властивостей, що не перериваються від  $pH$  2,0 до  $pH$  7,0 [21].

У природі зустрічається у вільному стані як складовий компонент багатьох ягід, плодів цитрусових, хвої та листя тютюну.

Промислово отримують екстракцією з соку лимона (містить 5–8%) або ананасового жому з послідовним очищенням шляхом рекристалізації із охолоджених розчинів. Має такі властивості:  $pH$  2,2 (1% водний розчин); константа дисоціації  $pK_{a1} = 3,128$  (25 °C),  $pK_{a2} = 4,761$  (25 °C),  $pK_{a3} = 6,396$  (25 °C); щільність – 1,542 г/см<sup>3</sup>;  $T_{пл.} \approx 100$  °C (при 75 °C пом'якшує); в'язкість – 6,5 МПа·с (50% водний розчин при 25 °C); розчиняється в 95% етанолі (1:1,5), воді (1:1); повільно розчиняється в етері. Несумісна з калію тартратом, лугами, карбонатами, бікарбонатами, ацетатами, сульфідами, нітратами, окисниками та відновниками.

Може бути вибухонебезпечною у порошковому вигляді при концентрації лимонної кислоти в повітрі 0,28-2,29 кг/м<sup>3</sup>.

Класифікація лимонної кислоти:

- за кількістю карбоксильних груп – трикарбонова;
- за будовою вуглеводневого ланцюга – аліфатична;

- за наявністю специфічних функціональних груп – гідроксикарбонова;
- за повнотою зв'язку – насичена [22].

Безводна лимонна кислота діє як хелатуючий агент, тобто вона може зв'язуватися з іонами металів, такими як кальцій, магній і залізо, утворюючи розчинні комплекси. Ця властивість робить його корисним у різних сферах застосування, включаючи засоби для чищення та промислові процеси.

Фізико-хімічні показники якості та безпеки лимонної кислоти моногідрату наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Специфікація продукту

Показник	Значення
Зовнішній вигляд	Безбарвний або білий кристал
Вода, відсотків	Менше або дорівнює 1,0
Аналіз (відсоток)	99,5 - 100,5
Сульфатна зола (алишок при зпалюванні), (відсоток)	Менше або дорівнює 0,05
Сульфат (мг/кг)	Менше або дорівнює 150
Оксалат (мг/кг)	Менше або дорівнює 100
Свинець (Pb), мг/кг	Менше або дорівнює 0,5
Миш'як	Менше або дорівнює 1
Меркурій	Менше або дорівнює 1
Важкі метали	Менше або дорівнює 10
Бактеріальні ендотоксини	<0,5

[23]

**Оксид цинку** (цинкові білила, срібні білила, китайські білила) – неорганічна сполука з формулою ZnO. Білий порошок, практично нерозчинний у воді.

Оксид цинку (ZnO) широко застосовується в багатьох галузях науки, техніки та медицини як функціональний матеріал. Залежно від дисперсності, морфології часток і способів одержання ZnO має різні фізичні, хімічні й оптико-електронні властивості. У промисловості оксид цинку використовують у складі тваринного корму, антикорозійного покриття, скла, кераміки, гуми, пластмас чи паперу. В медицині він є компонентом присипок, мазей і паст, що мають адсорбуючу, антисептичну та в'язучу дію. Здатність оксиду цинку

проявляти фотокаталітичну активність обумовлює великий інтерес до його використання в галузі створення самоочисних поверхонь та порошкових лазерів [24].

Нано- і мікрочастинки ZnO використовуються в п'єзоелектричних пристроях, дисплеях, сонячних батареях, газових сенсорах та каталізаторах. Структурні, оптичні та електронні властивості оксиду цинку обумовлюють його використання в складі сонцезахисних косметичних засобів як фізичного блокатора ультрафіолетового (УФ) випромінювання. На відміну від хімічних блокаторів, оксид цинку не поглинає сонячну радіацію, а відбиває й розсіює її та робить це найбільш ефективно при довжинах хвиль від 290 до 400 нм, що відповідають спектрам УФ-Б (від 290 нм до 320 нм) та УФ-А (від 320 до 400 нм) випромінювання [24]

Таблиця 2.2 – Сертифікат якості цинку оксиду

№	Показники	Норматив	Випробування
1	Масова частка сполук цинку в перерахунку на ZnO, %	$\geq 88,0$	96,4
2	Масова частка сполук свинцю, в перерахунку на PbO, %	$\leq 4,0$	0,51
3	Масова частка металевого цинку, %	Відсутність	Відповідає
4	Масова частка речовини, нерозчинних в хлоридній кислоті, %	$\leq 0,85$	0,67
5	Втрати маси при прокалюванні, %	$\leq 4,0$	0,83
6	Речовини, що нерозчинні у воді, %	$\leq 2,6$	0,78
7	Залишок на ситі з сіткою № 0063, %	$\leq 0,7$	0,7
8	Покривна здатність, г/м <sup>2</sup>	$\leq 130$	130
9	Органолептичний аналіз	В межах допуску кольору зразка-емалону	Відповідає

## 2.2 Методи дослідження

### 1) Приготування розчину нітрату цинку

Зважуємо на аналітичних терезах 297 г (приблизно 1 моль) цинк нітрату гексагідрату  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (рис. 2.2.)

Поміщаємо зважену масу кристалогідрату в мірну колбу ємністю 1 л, додаємо дистильовану воду до мітки, ретельно перемішуючи. Після розчинення та встановлення концентраційної рівноваги визначаємо точну молярну концентрацію  $C_{Zn^{2+}}$  утвореного розчину цинк нітрату  $Zn(NO_3)_2$  методом прямого трилонометричного титрування.

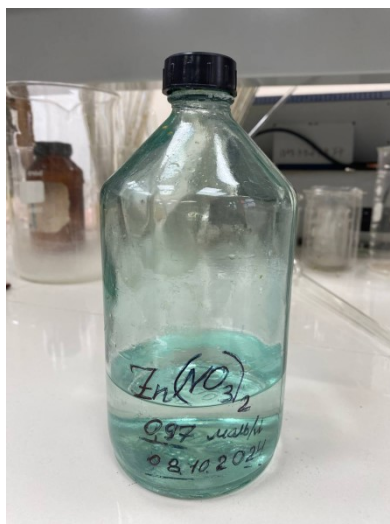


Рисунок 2.4 – Виготовлений розчин  $Zn(NO_3)_2$

## 2) Перевірка концентрації одержаного розчину прямим титрування

Вихідні дані:

Стандартний розчин Трилону Б	$C_{Tr} = 0,05$ моль/л
Індикатор	ксиленоловий оранжевий КСО, 0,01 мас% в $KNO_3$
Розведення	5:200
Аліквота	5 мл

Методика визначення:

Відбираємо піпеткою 5 мл ( $V_{BP}$ ) досліджуваного розчину  $Zn(NO_3)_2$  і поміщаємо в мірну колбу на  $V_K = 200$  мл. Доводимо до мітки дистильованою водою та ретельно перемішуємо вміст колби для встановлення концентраційної рівноваги. Таким чином, створюємо розведення вихідного розчину 5:200. Відбираємо аліквоту (об'єм розчину  $Zn(NO_3)_2$  після розведення, взятий для титрування)  $V_{ал.} = 5$  мл та переносимо в конічну колбу (колбу Ерленмеєра), додаємо 1-2 каплі концентрованої  $HNO_3$ . При цьому індикаторний папір конго

червоний набуває синього кольору. Для одержання слабколужного середовища (рН = 7,8 – 8,2) вносимо уротропін до моменту, коли папір конго червоний стане рожевим. На кінчику шпателя додаємо індикатор КСО і титруємо стандартним розчином Трилону Б ( $C_{Tr} = 0,05$  моль/л) до переходу забарвлення розчину від червоно-фіолетового в жовте. Фіксуємо на бюретці об'єм Трилону Б, який пішов на титрування ( $V_{Tr}$ ). Для одержання оптимальних результатів необхідно провести 5 паралельних вимірювань. Результати занести до лабораторного зошиту.

Обробка одержаних результатів:

Враховуючи, що

$$C_{Zn^{2+}} \cdot V_{Zn^{2+}} = C_{Tr} \cdot V_{Tr}, \text{ маємо}$$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{Tr} \cdot V_{Tr}}{V_{Zn^{2+}}} = \frac{C_{Tr} \cdot V_{Tr}}{V_{ал.}} \quad (2.1)$$

Із врахуванням розведення отримаємо формулу для встановлення молярної концентрації розчину  $Zn(NO_3)_2$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{Tr} \cdot V_{Tr}}{V_{ал.}} \cdot \frac{V_K}{V_{BP}} \quad (2.2)$$

Розрахунок молярної концентрації розчину  $Zn(NO_3)_2$

Об'єм Трилону Б, який пішов на титрування  $V_{Tr}$ :

- 1) 2,42 мл;
- 2) 2,43 мл;
- 3) 2,43 мл;
- 4) 2,42 мл;
- 5) 2,43 мл;
- 6) 2,42 мл.

Визначаємо середнє арифметичне значення 2.425 мл. Тоді  $C_{Zn^{2+}} = 0,97$  моль/л.

Проводимо розрахунок вихідних речовин для синтезу наночастинок оксиду цинку.

Як вихідні речовини було використано розчини цинк нітрату  $Zn(NO_3)_2$  з молярною концентрацією 0,97 моль/л та безводну лимонну кислоту  $H_3Cit$ .

Таблиця 2.3 – Результати розрахунку молярних співвідношень прекурсорів

**ZnO sol-gel citric acid**

		Мол. маса	m(зразка), г	n(зразка), моль	n( $Zn^{2+}$ ), моль	C( $Zn^{2+}$ ), Моль/л	V( $Zn^{2+}$ ), мл	n( $H_3Cit$ ), моль	m( $H_3Cit$ ), г	Zn <sup>2+</sup> :H <sub>3</sub> Cit = 1:0.5
Zn	O									
65.39	16	81.39	3.256	0.04	0.04	0.97	41.2	0.02	3.84	

		Mol. wt.	m(зразка), г	n(зразка), моль	n( $Zn^{2+}$ ), моль	C( $Zn^{2+}$ ), Моль/л	V( $Zn^{2+}$ ), мл	n( $H_3Cit$ ), моль	m( $H_3Cit$ ), г	Zn <sup>2+</sup> :H <sub>3</sub> Cit = 1:1
Zn	O									
65.39	16	81.39	3.256	0.04	0.04	0.97	41.2	0.04	7.68	

		Mol. wt.	m(зразка), г	n(зразка), моль	n( $Zn^{2+}$ ), моль	C( $Zn^{2+}$ ), Моль/л	V( $Zn^{2+}$ ), мл	n( $H_3Cit$ ), моль	m( $H_3Cit$ ), г	Zn <sup>2+</sup> :H <sub>3</sub> Cit = 1:1.5
Zn	O									
65.39	16	81.39	3.256	0.04	0.04	0.97	41.2	0.06	11.52	

Для встановлення впливу кількості лимонної кислоти, взятої для синтезу, на властивості одержаного пігментного оксиду цинку було обрано такі співвідношення між іонами цинку та лимонною кислотою

$$v(Zn^{2+}):v(H_3Cit) = 1:0.5$$

$$v(Zn^{2+}):v(H_3Cit) = 1:1$$

$$v(Zn^{2+}):v(H_3Cit) = 1:1.5$$

**3) Рентгенофазовий аналіз** – метод дослідження фазового складу матеріалу на основі рентгенівських дифракційних методів.

Основними складовими частинами дифрактометра є:

- Джерело рентгенівського випромінювання
- Гоніометр
- Детектор, що реєструє дифраговане випромінювання

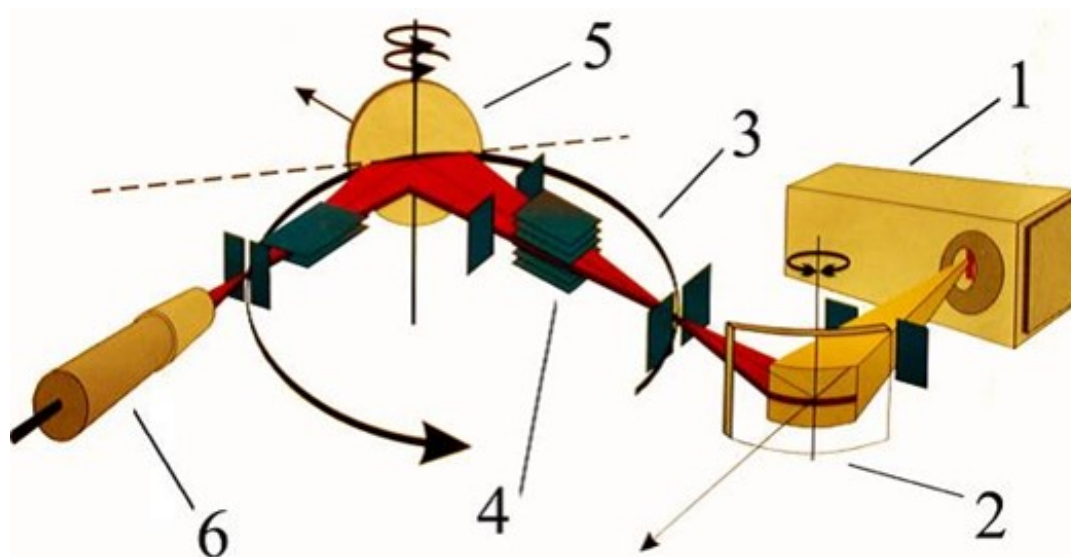


Рисунок 2.5 – Схема рентгенівського дифрактометра з фокусуванням по Брегга-Брентано: 1 – рентгенівська трубка, 2 – монохроматор, 3 – гоніометр, 4 – щілини, 5 – зразок, 6 – детектор

У дифрактометрах застосовують фокусування від плоского зразка за методом Брегга-Брентано, що допускає обертання зразка у власній площині. Джерело випромінювання  $F$  і щілину  $S$  лічильника розташовуються на окружності радіуса  $R$ , в центрі якої знаходиться плоский зразок. Джерело випромінювання, що лежить на фокусуєчому колі, – проекція фокуса трубки. Різниця первинного пучка в горизонтальній і вертикальній площинах обмежується установкою змінних щілин. Всі деталі, що визначають геометрію зйомки, а також зразок і детектор встановлюють на гоніометричний пристрій. Зразок і лічильник переміщують синхронним електродвигуном при зйомці дифрактограми. Швидкість обертання зразка і лічильника встановлюють за допомогою редуктора. Зразок вставляють в спеціальну приставку, за допомогою якої під час зйомки зразок може обертатися щодо нормалі до площини, що відбиває промені.

У лабораторному джерелі рентгенівського випромінювання електрони прискорюються напругою 20-50 кВ у напрямку до твердої мішені, де вони гальмуються в результаті зіткнення. Це призводить до утворення лінійного спектра на тлі безперервного (гальмівного).

Детекторами служать найчастіше пропорційні або сцинтиляційні лічильники (пропорційні лічильники працюють в режимі повної пропорційності і особливо широко застосовуються для реєстрації довгохвильового рентгенівського випромінювання). Використання спеціальних приставок до дифрактометрів дозволяє проводити аналіз при високих температурах, в вакуумі або інертних атмосферах, при негативних температурах і вимірювати інтенсивність розсіяння рентгенівських променів під малими кутами. У всіх дифрактометрів передбачена можливість монохроматизації характеристичного рентгенівського випромінювання, а в дифрактометрів з пропорційними або сцинтиляційних лічильниками – і можливість селективної реєстрації квантів дифрагованого рентгенівського випромінювання з певною енергією [25].

Прилад	Дифрактометр
Модель	LabX XRD-6000
Фірма	Shimadzu (Japan)
Матеріал аноду	Мідь
Довжина хвилі X-випромінювання	$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$
Напруга	40 кВ
Сила струму	30 мА
Діапазон кутів	$5 \leq 2\theta \leq 70^\circ$
Крок сканування	$0,02^\circ$
Швидкість сканування	$1,2^\circ$

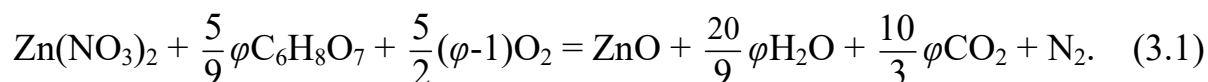


Рисунок 2.6 – Дифрактометр та його характеристики

### РОЗДІЛ III

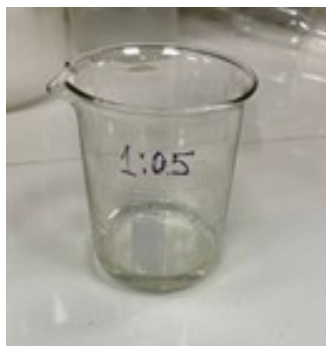
#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Рівняння реакції синтезу ZnO з використанням лимонної кислоти складаються з розрахунку окисних та відновних валентностей реагентів і має такий вигляд:



У цьому рівнянні безрозмірний критерій  $\varphi$  характеризує співвідношення палива (лимонної кислоти) та окисника (нітрату цинку). Він показує, що при  $\varphi < 1$  із суміші реагентів виділяється надлишковий кисень, а при  $\varphi > 1$ , навпаки, використовується кисень з навколишнього середовища недостатній кількості для повного окиснення елементів, і величина  $\varphi$  багато в чому визначає режим горіння. У цій роботі наводяться результати експериментального дослідження горіння нітрат-цитратного гелю при зміні значень критерію  $\varphi$  у діапазоні  $0,5 \leq \varphi \leq 1,5$  з кроком 0,5.

Відміряємо необхідний об'єм 41,2мл цинку нітрат у кожену ємкість і відважуємо лимонну кислоту відповідно 3,84г; 7,68г та 11,52г. Ретельно перемішуємо вміст кожної ємкості до повного розчинення лимонної кислоти. Ставимо на електричну плитку, починаємо нагрівання, у кожному із трьох випадків спостерігали зміну забарвлення вмісту до жовтого кольору вже через чотири хвилини після нагріву, нагрівання не припиняли, вміст поступово перетворювався на желеподібну масу і виділявся бурий газ.



а



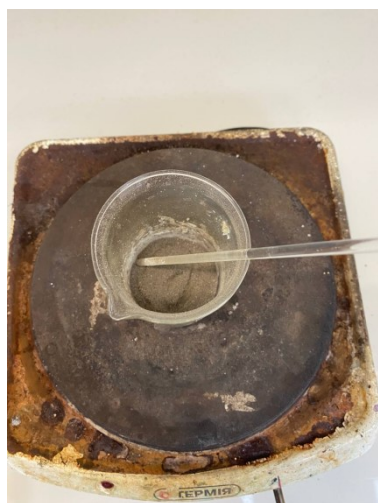
б



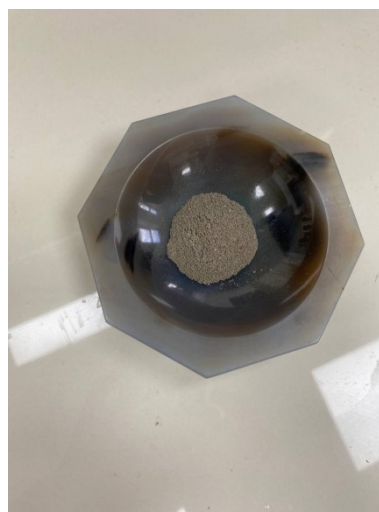
в

Рисунок 3.1 – Підготовка зразку із співвідношенням Zn:лимонна кислота 1:0,5. Відбір реактивів (а), утворення гелю (б), утворення ксерогелю (в)

Вміст стаканчиків постійно помішували до утворення порошку. Сухий залишок після золь-гель процесу (рис. 3.1 в, 3.2, а) перетирали у агатовій ступці до візуально однорідної консистенції.



а



б

Рисунок 3.2 – Сухий залишок після золь-гель методу (а) та перетертий порошок (б)

Такі ж процеси провели з іншими двома зразками.



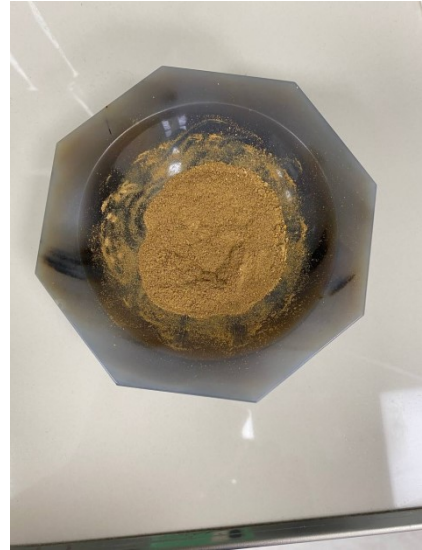
Рисунок 3.3 – Підготовка зразків із співвідношенням Zn:лимонна кислоти 1:1 та 1:1,5

Після початку нагрівання вміст стаканчиків набував жовтого кольору. Вміст поступово перетворювався на гель.

У другому випадку при співвідношенні 1:1,5 кислоти об'єм ксерогелю був найбільший. Рис нижче отримали порошок у другому. І відповідно в третьому випадку отримали такий колір пігменту:



а



б

Рисунок 3.4 – Перетертий порошок 1,1 (а) та 1:1,5 (б)

Зважили масу кожного зразка і поділили на три рівноцінні зразки для наступного прожарювання за різних температур.

Таблиця 3.1 – Підготовка зразків до прожарювання




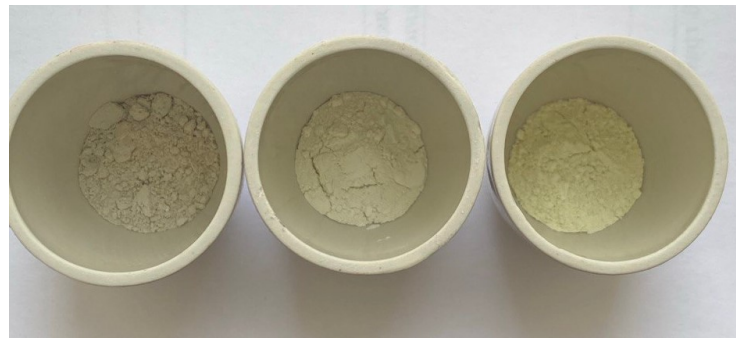
Номер зразка	Температура	Співвідношення Zn:лимонна кислота	Вигляд зразків
01	400	1:0,5	
02	600		
03	800		
y1	400	1:1	
y2	600		
y3	800		
y	400	1:1,5	
y5	600		
y6	800		

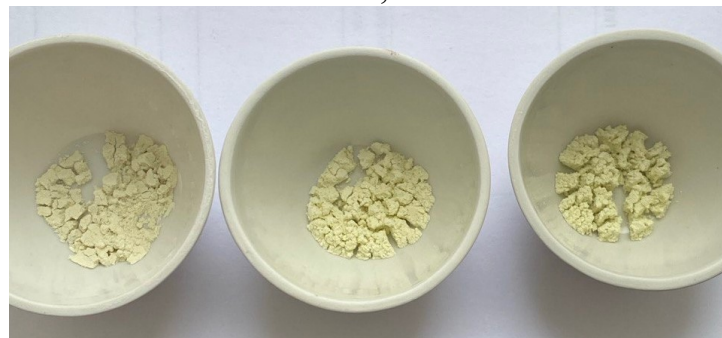
Фото зразків, підготовлених до прожарювання, наведено нижче.



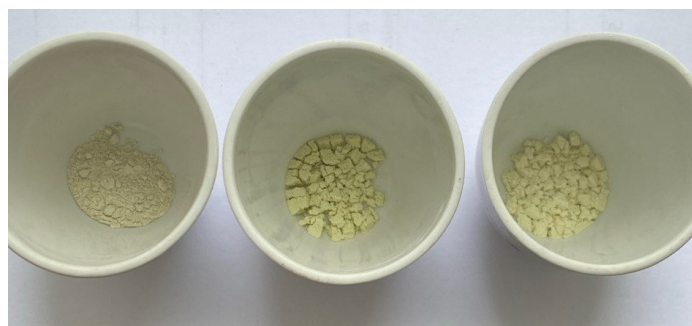
Рисунок 3.5 – Підготовлені до прожарювання зразки



1:0,5



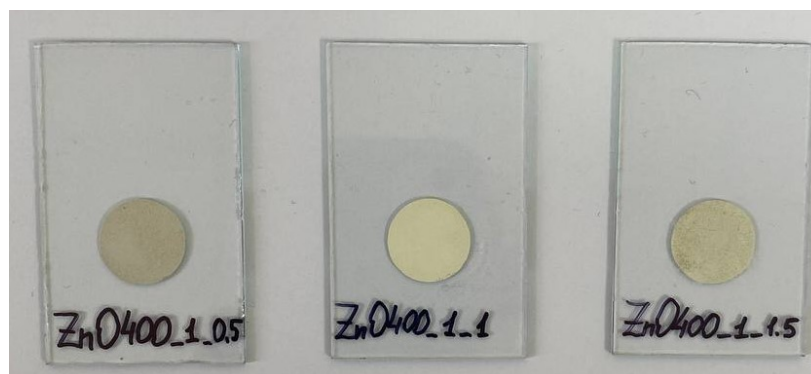
1:1



1:1,5

Рисунок 3.6 – Одержані після прожарювання зразки

Після прожарювання зразки таблетували для рентгенівського аналізу, як показано на рис. 3.7.



Температура 400°C

Рисунок 3.7 – Підготовлені до рентгенівського аналізу зразки

Рентгенівські дослідження проводили за кімнатної температури на дифрактометрі LabX XRD-6000 (Shimadzu, Японія) з використанням  $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Зйомка дифракційного спектру для фазового аналізу відбувалася за схемою  $\theta$ – $2\theta$ -сканування з фокусуванням за Бреггом-Брентано в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $30$  до  $40^\circ$  з кроком  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ . Час експозиції у кожній точці становив 1 секунду. Вимірювання проводили при напрузі в трубці 35 кВ і струмі 30 мА. При ідентифікації якісного складу оксиду цинку використовували програму Match (version 1.8a) та базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

На рисунку 3.8 показано дифрактограми оксиду цинку, одержані при різних температурах синтезу та мольних співвідношеннях іонів  $\text{Zn}^{2+}$  та лимонної кислоти. Такий вузький інтервал кутів, при яких відбувався запис рентгенодифракційних картин, обумовлений розміщенням саме в цій області трьох найбільш інтенсивних рефлексів від фази  $\text{ZnO}$ . Положення та інтенсивності рефлексів на експериментальних дифрактограмах повністю співпадають із відповідними піками для згенерованої теоретичної дифракційної картини чистого гексагонального цинк оксиду (PDF-2 картка № 00-036-1451). Це підтверджує однофазність одержаного пігментного оксиду.

Піки при кутах  $2\theta_1 = 31,80^\circ$ ,  $2\theta_1 = 34,45^\circ$  та  $2\theta_1 = 36,28^\circ$  було проіндексовано в гексагональній сингонії (просторова група  $P6_3mc$ ) та присвоєно відповідні індекси Міллера (100), (002) та (101).

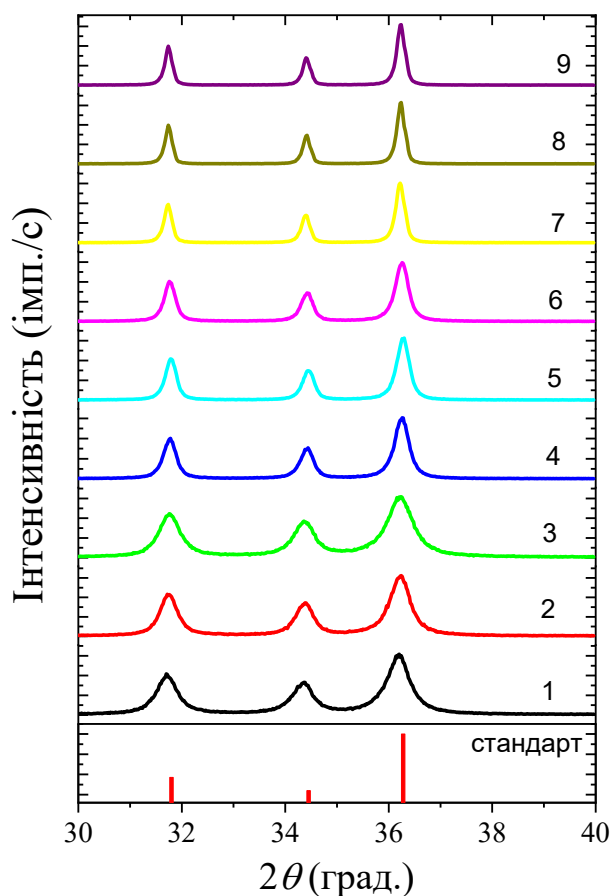


Рисунок 3.8 – Порівняння експериментальної дифрактограми нанопорошку оксиду цинку, синтезованого при різних температурах та мольних співвідношеннях  $Zn^{2+}/H_3Cit$  (кольорові криві), та стандартного зразка із бази порошкових дифракційних даних (червоні штрихи, PDF-2 картка № 96-900-1234)

Розмір частинок синтезованих нанопорошків оксиду цинку визначали методом уширення рентгенівських ліній. Середній розмір  $D$  у нанопорошку ZnO пов'язаний з розмірним розширенням  $\beta_{100}$  для дифракційного відбиття (100) згідно з рівнянням Шеррера (3.2):

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \quad (3.2)$$

де  $D$  – розмір частинок, на яких відбувається розсіювання рентгенівських променів, нм;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського характеристичного випромінювання (для випадку мідного аноду  $\lambda = 0,15406$  нм);  $K$  – константа Шеррера, яка залежить від методу визначення розширення лінії та форми

кристала (зазвичай,  $K = 0,9$ );  $\beta$  – ширина кривої розподілу інтенсивності на половині висоти максимуму рефлексу, радіани;  $\theta$  – кут дифракції, градуси.

Враховуючи, що інтегральна ширина піку на дифрактограммі апроксимується функцією псевдо-Фойгта з великим (до 90% і більше) внеском функції Лоренца, для опису форми дифракційного відбиття при  $2\theta \approx 31,7^\circ$  (рис. 2) використовувався функцію лоренціана. Для того, щоб виключити інструментальне уширення  $\beta_{інст.}$ , дані стандартної порошкової рентгенівської дифракції кремнію (Si) записуються за тих же умов. Інтегральну ширину піку розраховували за формулою (3.3):

$$\beta_{100} = (\beta_{експ.}^2 - \beta_{інст.}^2)^{0,5}, \quad (3.3)$$

де  $\beta_{експ.}$  – експериментальна ширина піку зразка при половині максимальної інтенсивності;  $\beta_{інст.}$  – інструментальне розширення дифракційної лінії, яке залежить від конструктивних особливостей дифрактометра (в радіанах). Роздільна функція дифрактометра  $\beta_{інст.}$  визначали в окремому експерименті. Як стандарт використовували монокристалічний кремнієвий стандарт (JCPDS89-2955).

Середній розмір  $D$  був отриманий з використанням апроксимації експериментальних значень інтенсивності дифракційного максимуму з кутом Брегга  $2\theta \approx 31,7^\circ$  та з урахуванням усіх експериментальних параметрів у рівнянні (1) (див. таблицю 3.2).

Таблиця 3.2 – Експериментальні параметри в рівнянні Шеррера і середній розмір частинок  $D$  для нанопорошку ZnO, одержаного при різних співвідношеннях  $Zn^{2+}/H_3Cit$  та температурах

Номер зразка	$2\theta$ , град.	$\theta$ , град.	$\theta$ , рад.	$V$ , град.	$b$ , град.	$\cos\theta$	$\beta$ , град.	$\beta$ , рад.	$D$ , нм	$Zn^{2+}/H_3Cit$	Температура синтезу
1	31.714	15.857	0.277	0.469	0.106	0.962	0.457	0.0080	18.1	1/0.5	400
2	31.748	15.874	0.277	0.385	0.106	0.962	0.370	0.0065	22.3	1/1	
3	31.765	15.882	0.277	0.477	0.106	0.962	0.465	0.0081	17.8	1/1.5	
4	31.767	15.884	0.277	0.278	0.106	0.962	0.257	0.0045	32.1	1/0.5	600
5	31.789	15.895	0.277	0.235	0.106	0.962	0.210	0.0037	39.4	1/1	
6	31.769	15.884	0.277	0.239	0.106	0.962	0.214	0.0037	38.6	1/1.5	
7	31.732	15.866	0.277	0.168	0.106	0.962	0.130	0.0023	63.4	1/0.5	800
8	31.743	15.872	0.277	0.152	0.106	0.962	0.109	0.0019	75.8	1/1	
9	31.742	15.871	0.277	0.155	0.106	0.962	0.113	0.0020	73.0	1/1.5	

Аналізуючи табличні дані можна виділити кілька важливих висновків:

1) Розмір частинок оксиду цинку збільшується при підвищенні температури синтезу. Максимальний розмір частинок досягається для зразку, одержаного при 800°C та при еквімолярному співвідношенні  $Zn^{2+}/H_3Cit$ .

2) Встановлено, що кількість доданої на початку синтезу лимонної кислоти суттєво впливає на значення  $D$ . Розмір частинок буде найменшим при дозуванні кислоти в кількості  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:0,5$ , тобто вдвічі менше, ніж кількість моль іонів цинку. Розмір частинок буде найбільшим, якщо  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1$ , а при співвідношенні  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1,5$  величина  $D$  прийматиме проміжне значення.

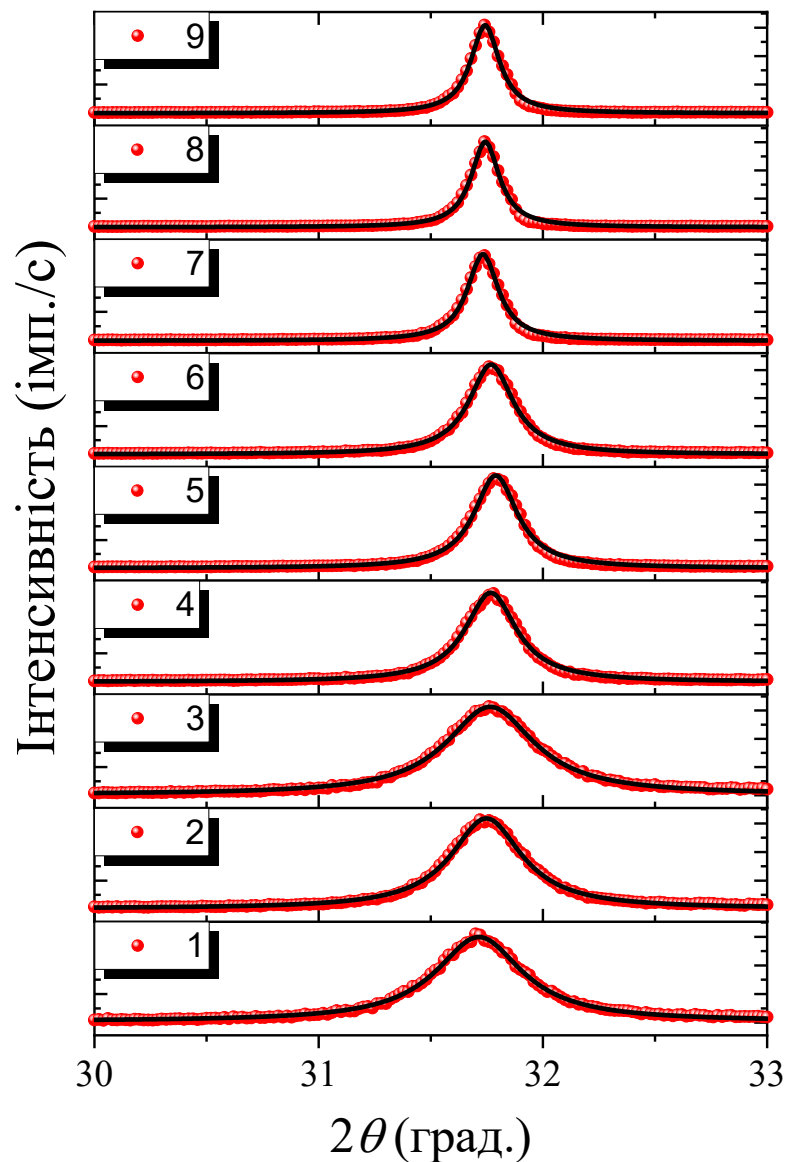


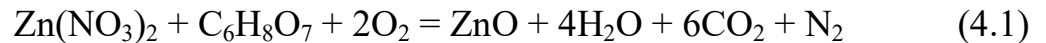
Рисунок 3.9 – Дифракційний пік з індексами Міллера (100), форма якого апроксимована за допомогою функції Лоренца, для гексагональної фази оксиду цинку

## РОЗДІЛ IV

### ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

#### 4.1 Опис принципової технологічної схеми

Відповідно реакції (4.1), схему золь-гель методу отримання нанорозмірного порошку оксиду цинку можна представити схемою, наведеною на рисунку 4.1.



Основні стадії золь-гель методу:

- 1) змішування вихідних реагентів. Змішують водний розчин  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  і безводну лимонну кислоту у співвідношенні 1 моль : 1 моль.
- 2) Нагрівання до виділення водяної пари.
- 3) Утворення твердої фази – золю.
- 4) Висушування протягом 8 годин за температури 200 °С до виділення  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{N}_2$ .
- 5) Автогоріння та термообробка протягом 5 годин за температури 400 - 800 °С.
- 6) Охолодження атмосферним повітрям до досягнення температури навколишнього середовища.
- 7) Подрібнення до розміру частинок 100 нм.
- 8) Фасування в крафт-мішки або іншу тару за запитом замовника.

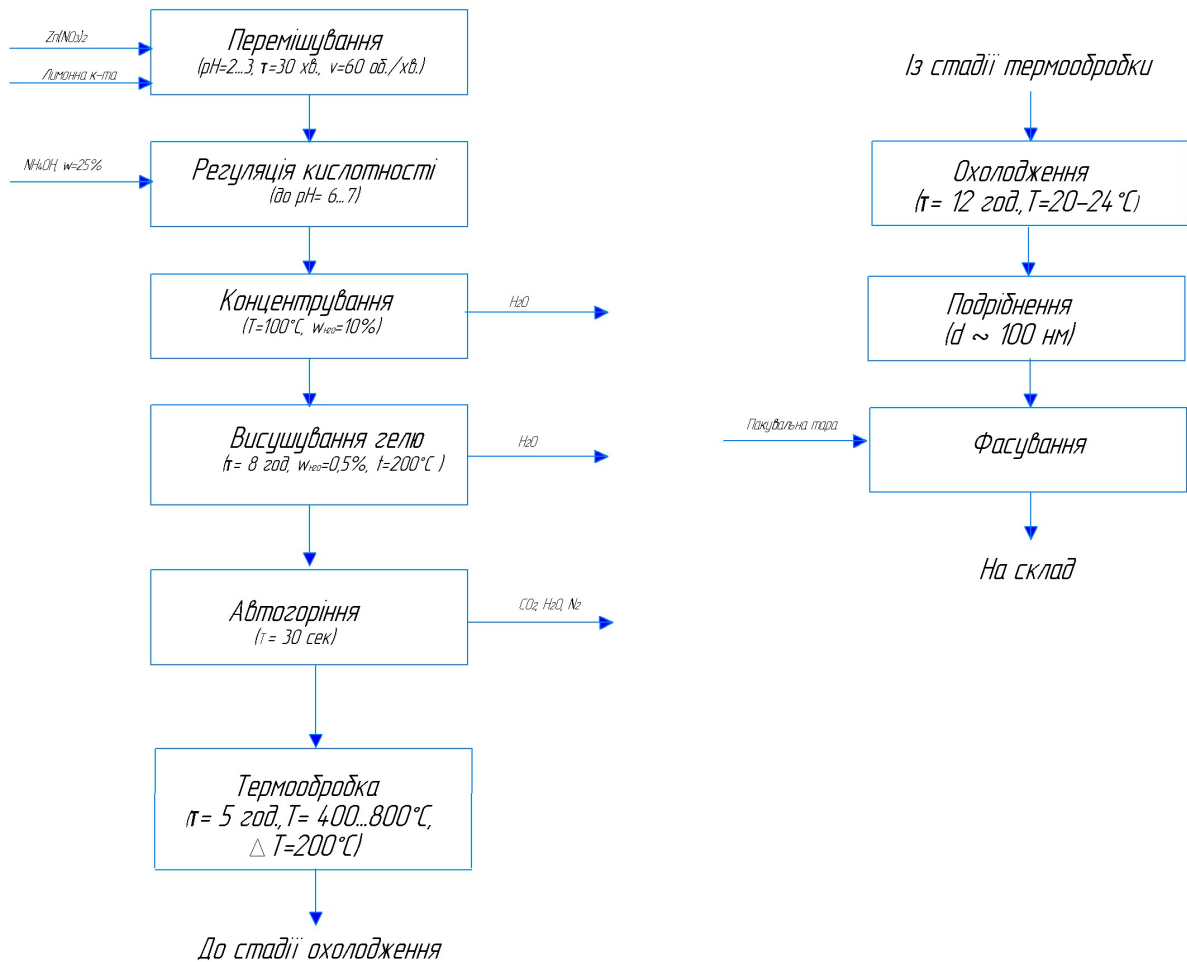
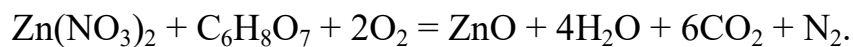


Рисунок 4.1 – Принципова схема виробництва оксиду цинку золь-гель методом

## 4.2 Розрахунок матеріального балансу

Розрахунок матеріального балансу проходить по стадійно на 100 кг готового продукту згідно рівняння реакції [31]:



$$M(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 65 + (14 + 16 \cdot 3) \cdot 2 = 189 \text{ кг/моль}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 8 + 16 \cdot 7 = 192 \text{ кг/моль}$$

1) перемішування вихідних реагентів.

Нітрат цинку надходить зі складу для приготування розчину 20% концентрації. Лимонна кислота подається в сухому вигляді.

$$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ моль} \cdot 189 \text{ кг/моль} = 189 \text{ кг}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 189 \cdot 80 / 20 = 756 \text{ кг}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1 \text{ моль} \cdot 192 \text{ кг/моль} = 192 \text{ кг}$$

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс стадії перемішування

Стадія перемішування вихідних реагентів			
Прихід		Витрати	
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	189	Цитратний комплекс Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
H <sub>2</sub> O	756	H <sub>2</sub> O	756
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192		
<b>Разом</b>	<b>1137</b>	<b>Разом</b>	<b>1137</b>

2) регуляція кислотності. На нейтралізацію подають 25%-й розчин амонію гідроксиду до досягнення рН 6...7.

$$M(\text{NH}_4\text{OH}) = 14 + 1 \cdot 4 + 16 + 1 = 35 \text{ кг/моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = 1 \text{ моль} \cdot 35 \text{ кг/моль} = 35 \text{ кг}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 35 \cdot 80 / 20 = 140 \text{ кг}$$

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс стадії регуляції кислотності

Стадія регуляції кислотності			
Прихід		Витрати	
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
Цитратний комплекс Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	Гель Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
NH <sub>4</sub> OH	35	Розчин NH <sub>4</sub> OH	175
H <sub>2</sub> O	896	H <sub>2</sub> O	756
<b>Разом</b>	<b>1312</b>	<b>Разом</b>	<b>1312</b>

3) коцентрування. Утворення золю досягається після упарювання протягом 2-3 годин за температури 100 °С протягом 2 - 3 годин до залишкової вологості 10%.

При загальному вмісті води в реакційному середовищі 896 кг для досягнення її залишкового вмісту 10% потрібно видалити:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 90 \cdot 756 / 100 = 739 \text{ кг}$$

Таблиця 4.3 – Матеріальний баланс стадії коцентрування

Стадія концентрування			
Прихід		Витрати	
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
Гель $Zn(NO_3)_2$	381	Золь $Zn(NO_3)_2$	381
Розчин $NH_4OH$	175	$NH_3$	17
$H_2O$	756	$H_2O$	739
<b>Разом</b>	<b>1312</b>	<b>Разом</b>	<b>1312</b>

4) висушування. Висушування продовжується протягом 8 годин за температури 200 °С до samozаймання реакційної суміші. Через зміну насипної густини, об'єм реакційної суміші збільшується в 10 разів. Виділяються наступні газоподібні продукти:

$$M(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ кг/моль}$$

$$m(H_2O) = 4 \cdot 18 = 72 \text{ кг}$$

$$M(CO_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ кг/моль}$$

$$m(CO_2) = 6 \cdot 44 = 264 \text{ кг}$$

$$M(N_2) = 14 \cdot 2 = 28 \text{ кг/моль}$$

$$m(N_2) = 28 \text{ кг}$$

Таблиця 4.4 – Матеріальний баланс стадії висушування

Стадія висушування			
Прихід		Витрати	
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
Золь $Zn(NO_3)_2$	381	Золь $Zn(NO_3)_2$	381
$NH_3$	17	$H_2O$	72
$H_2O$	347	$CO_2$	264
		$N_2$	28
<b>Разом</b>	<b>745</b>	<b>Разом</b>	<b>745</b>

5) термообробка призводить до переходу солей металів у нанодисперсні порошки – оксиди, оминаючи стадію перетворення солі в гідроксид

$$M(ZnO) = 65 + 16 = 81 \text{ кг/моль}$$

$$m(ZnO) = 81 \text{ кг}$$

Таблиця 4.5 – Матеріальний баланс стадії термообробки

<b>Стадія термообробки</b>			
<b>Прихід</b>		<b>Витрати</b>	
<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>	<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>
Золь Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	ZnO	81
		NO <sub>2</sub>	300
<b>Разом</b>	<b>381</b>	<b>Разом</b>	<b>381</b>

б) охолодження. В процесі охолодження температура знижується від 400 - 800 °С до 22±2 °С. Відходи і втрати на етапі охолодження відсутні.

7) подрібнення. Втрати на етапі подрібнення приймаємо в розмірі 2%.

Вихід порошку становитиме

$$m(\text{ZnO}) = 81 \cdot 98 / 100 = 79,38 \text{ кг}$$

Таблиця 4.6 – Матеріальний баланс стадії подрібнення

<b>Стадія подрібнення</b>			
<b>Прихід</b>		<b>Витрати</b>	
<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>	<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>
ZnO	81	ZnO	79,38
		Втрати	1,62
<b>Разом</b>	<b>81</b>	<b>Разом</b>	<b>81</b>

8) фасування. Втрати на етапі фасування приймаємо в розмірі 2%.

Вихід готового продукту становитиме

$$m(\text{ZnO}) = 79,38 \cdot 98 / 100 = 77,79 \text{ кг}$$

Таблиця 4.7 – Матеріальний баланс стадії фасування

<b>Стадія фасування</b>			
<b>Прихід</b>		<b>Витрати</b>	
<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>	<b>Сировина</b>	<b>Маса, кг</b>
ZnO	79,38	ZnO	77,79
		Втрати	1,59
<b>Разом</b>	<b>79,38</b>	<b>Разом</b>	<b>79,38</b>

Згідно рівняння реакції, для виробництва 79,38 кг пігменту потрібно 189 кг Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і 192 кг C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Отже для виробництва 100 кг пігменту потрібно:

$$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 100 \cdot 189 / 79,38 = 238,1 \text{ кг}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 100 \cdot 192 / 79,38 = 241,9 \text{ кг}$$

Таблиця 4.8 – Зведений матеріальний баланс

Прихід		Витрати	
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
<b>Стадія змішування вихідних реагентів</b>			
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	189	Цитратний комплекс Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
H <sub>2</sub> O	756	H <sub>2</sub> O	756
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192		
<b>Разом</b>	<b>1137</b>	<b>Разом</b>	<b>1137</b>
<b>Стадія регуляції кислотності</b>			
Цитратний комплекс Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	Гель Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
NH <sub>4</sub> OH	35	Розчин NH <sub>4</sub> OH	175
H <sub>2</sub> O	896	H <sub>2</sub> O	756
<b>Разом</b>	<b>1312</b>	<b>Разом</b>	<b>1312</b>
<b>Стадія концентрування</b>			
Гель Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	Золь Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
Розчин NH <sub>4</sub> OH	175	NH <sub>3</sub>	17
H <sub>2</sub> O	756	H <sub>2</sub> O	739
<b>Разом</b>	<b>1312</b>	<b>Разом</b>	<b>1312</b>
<b>Стадія висушування</b>			
Золь Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	Золь Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381
NH <sub>3</sub>	17	H <sub>2</sub> O	72
H <sub>2</sub> O	347	CO <sub>2</sub>	264
		N <sub>2</sub>	28
<b>Разом</b>	<b>745</b>	<b>Разом</b>	<b>745</b>
<b>Стадія термообробки</b>			
Золь Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	381	ZnO	81
		NO <sub>2</sub>	300
<b>Разом</b>	<b>381</b>	<b>Разом</b>	<b>381</b>
<b>Стадія подрібнення</b>			
ZnO	81	ZnO	79,38
		Втрати	1,62
<b>Разом</b>	<b>81</b>	<b>Разом</b>	<b>81</b>
<b>Стадія фасування</b>			
Сировина	Маса, кг	Сировина	Маса, кг
ZnO	79,38	ZnO	77,79
		Втрати	1,59
<b>Разом</b>	<b>79,38</b>	<b>Разом</b>	<b>79,38</b>

## 4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання

**Сталеві футеровані баки.** Металеві ємності підвладні корозії та можуть негативно впливати на речовину, що знаходиться всередині. Для цього робиться футеровка полімерними матеріалами, у нашому випадку сталеві баки футеровані кислототривкими плитками. Сталеві футеровані баки служать для остаточного промивання і декантації. Зовнішній вигляд сталевих футерованих баків зображений на рисунку 4.2, технічні характеристики наведені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Технічна характеристика сталевих баків

Матеріал	Висота, м	Об'єм, л	Товщина стінок, мм	Маса, т	Діаметр, м
AISI 304	7	5000	10	10	3,2



Рисунок 4.2 – Сталеві футеровані баки

**Реактор для змішування** призначений для рівномірного змішування, нагрівання або охолодження рідких, в'язких, пастоподібних продуктів. Всі компоненти мають бути виготовлені з харчової нержавіючої сталі. Складається з котла з нержавіючої сталі, з'ємної рамної мішалки, люка, вентиля, патрубками для завантаження сировини.

Зовнішній вигляд реактора для змішування наведено на рисунку 4.3, технічні характеристики наведені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Технічна характеристика реактора для змішування

Параметр	Показник моделі 1	Показник моделі 2
Загальний об'єм ємності, дм <sup>3</sup>	50	120
Швидкість обертання мішалки, об/хв	24-30	24-30
Температура в робочій ємності	90	90
Габаритні розміри, м	0,65*0,65*1,1	0,8*0,75*1,45



Рисунок 4.3 – Реактор для змішування дволопатевий

**Вакуумний насос** складається з корпусу, ротора, лопатей, трубок, регульованого гвинта. Принцип роботи вакуумного насосу полягає у витісненні газу з камери з метою утворення безповітряного простору.

Зовнішній вигляд вакуумного насосу для зображений на рисунку 4.4, технічні характеристики наведені в таблиці 4.11.



Рисунок 4.4 – Вакуумний насос

Таблиця 4.11 – Технічні характеристики вакуумного насосу

Параметр	Модель	
	GNCP-40A	GNCP-20A
Максимальна ємність, м <sup>3</sup>	40	20
Розмір входу і виходу, дюйм	4	3
Максимальна відстань всмоктування, м	50	
Максимальна відстань розряду, м	1000	500
Максимальна місткість твердих часток, %	80	
Максимальний розмір твердих тіл, мм	75	50
Вага, кг	875	320
Довжина, мм	1690	1357
Ширина, мм	1400	916
Довгота, мм	1989	1253

*Стрічкова сушарка* складається з корпусу, стрічки-транспортю, опорних роликів, завантажувального бункеру, ведучого та веденого барабану, розподільної стінки, парових калориферів та вивантажувального бункеру.

Повітря втягується через масу матеріалу й таким чином притискається до транспортної стрічки, цим збільшується ефективність сушіння, а також такий принцип роботи запобігає втратам матеріалу через вентилятори та здування. Застосовуються для крупногрудкових, волокнистих, пастоподібних та сипучих матеріалів.

Керування проходить через термінал PLC. Системою передбачене й дистанційне управління, на той випадок, якщо термінал підключено до інтернет мережі. Може працювати автоматично, без будь-якого нагляду. Через повільну роботу деталі практично не зношуються.

Зовнішній вигляд стрічкової сушарки зображений на рисунку 4.5, технічні характеристики наведені в таблиці 4.12.

Таблиця 4.12 – Технічні характеристики стрічкової сушарки

Кількість секцій	Продуктивність, л/год	Число обертів про/хв	Маса, кг	Довжина, м	Ширина, м	Висота, м
11	3,5	1440	55200	24725	7190	4693



Рисунок 4.5 – Стрічкова сушарка

**Спіральний транспортер** призначений для транспортування та подачі у бункер сипучих компонентів. Складається з електродвигуна, редуктора, жолоба, підвісного підшипника, шнеку, завантажувального та розвантажувального патрубку. Продукт транспортується за допомогою гнучкої спіралі, обертання якої змушує сировину рухатись всередині круглої труби до місця вивантаження. Пігмент проходить через спіральний транспортер. У спіральних транспортерів проста конструкція, не утворюють шум, мають мінімальні енергетичні витрати.

Зовнішній вигляд спірального транспортеру наведено на рисунку 4.6, технічні характеристики наведені в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 – Технічна характеристика спірального транспортеру ЗТ-1

Електроживлення, В/Гц	Споживання електроенергії, кВт/год	Ширина, мм	Висота, мм	Вага, кг	Тип транспортної стрічки	Об'єм накопичувального бункера, л
380/50	0,5	240	3000	160	ПХВ	100



Рисунок 4.6 – Спіральний транспортер

*Електрична піч* (рисунок 4.7) з температурою до 1200 °С, цифровим дисплеєм або панеллю керування сенсорним екраном на вибір.



Рисунок 4.7 – Схема кристалізаційної печі з одним нагрівачем: 1 – оболонка корпусу 2 – теплоізоляційний «ультралегковаг» 3 – контрольна термопара 4 – алундові труби 5 – зразок 6 – нагрівач 7 – кристалоутримувач 8 – терморегулятори 9 – цифровий вольтметр

### *Ролико-кільцевий млин*

Кульові млини з центральним розвантаженням встановлюють на другій і третій стадіях подрібнення (рідше на першій стадії). Вони застосовуються для додаткового подрібнення промпродуктів, а також для подрібнення тонковкраплених руд, коли переподрібнення негативно впливає на показники збагачення.

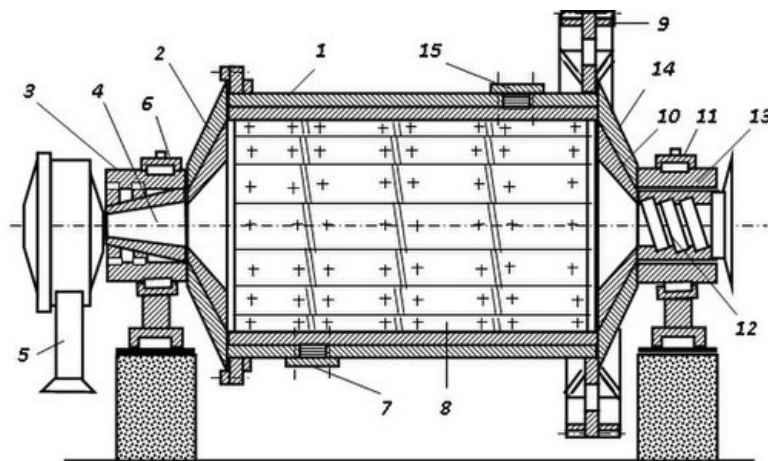


Рисунок 4.8 – Кульовий млин з центральним розвантаженням

За конструкцією кульовий млин з центральним розвантаженням аналогічний стержневому млину з центральним розвантаженням. Кульовий млин з центральним розвантаженням складається з циліндричного барабана 1 із торцевими кришками 2 і 14. Барабан і кришки футерують зсередини сталевими плитами 8 і 10. Торцеві кришки мають пустотілі цапфи 3 і 13, за допомогою яких барабан опирається на корінні підшипники 6 і 11. Обертання барабана передається від електродвигуна через вінцеву шестерню 9, закріплену на барабані.

Живильник 5 барабанного або комбінованого типу закріплений на завантажувальній цапфі. Пустотілі цапфи обладнані змінними завантажувальною і розвантажувальною лійками 4 і 12.

Млини невеликих розмірів мають люки 7 і 15 для введення футеровки всередину барабанів. У млинах великих розмірів ця операція виконується через розвантажувальну цапфу. Розвантажувальна цапфа має дещо більший діаметр, ніж завантажувальна, що обумовлює нахил дзеркала пульпи в бік розвантаження у млині.

У барабан завантажуються сталеві або чавунні кулі різного діаметра (від 40 до 150 мм). Об'єм куль становить приблизно половину об'єму млина. При обертанні барабана кулі сповзають, скочуються або падають і подрібнюють зерна корисної копалини. Подрібнення руди відбувається головним чином внаслідок ударів подрібнювальних тіл і частково стиранням і роздавлюванням.

Вихідний матеріал завантажується у млин через завантажувальну цапфу, а подрібнений продукт вивантажується з млина через розвантажувальну цапфу [26].

Зовнішній вигляд кульового млина зображено на рисунку 4.9, технічні характеристики наведено в таблиці 4.14.



Рисунок 4.9 – Кульовий млин Osborn

Таблиця 4.14 – Технічні характеристики кульового млина Osborn

Діаметр, мм	1680			2000		
Тип млина	А	В	С	А	В	С
Завантаження, %	45	40	40	45	40	40
Максимальна швидкість, с <sup>-1</sup>	79,2			77,7		
Частота обертання, об/хв	27,1		25,8	24,3		22,7
Довжина, мм	1830-3860			1830-4270		
Потужність, кВт	42-84			67-157		

**Пакувально-фасувальна машина** призначена для пакування порошків у сформований пакет. Складається з корпусу, бункеру, вагового дозатору, механізму для подачі пакетів, операційного конвеєру, конвеєру готової продукції. Зовнішній вигляд пакувально-фасувальної машини наведено на рисунку 4.10, технічні характеристики наведені в таблиці 4.15.

Таблиця 4.15 – Технічна характеристика пакувально-фасувальної машини

Параметр	Показник
Продуктивність, уп./хв.	60
Вид продукції	сипучі матеріали
Маса, кг	500
Ширина, мм	1300
Довжина, мм	1800
Висота, мм	2500



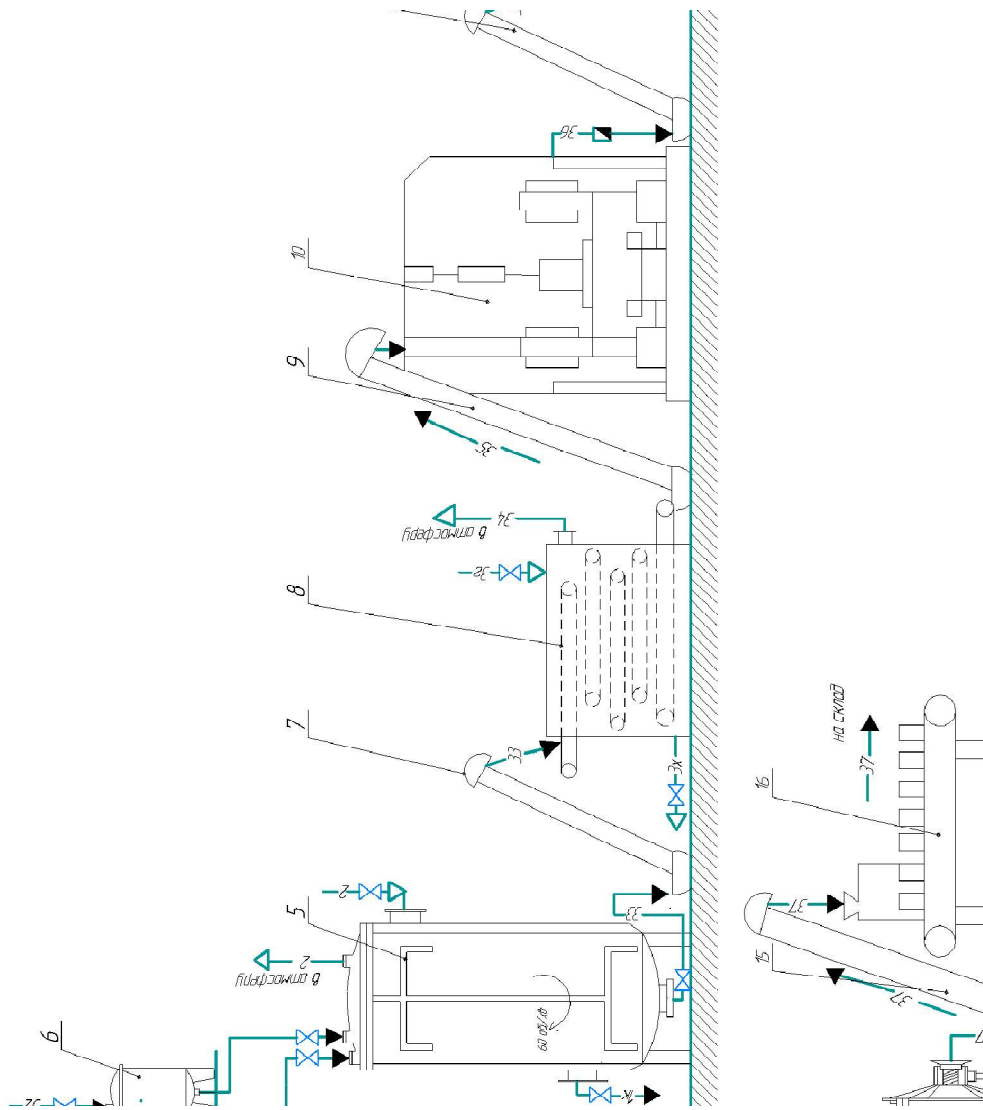
Рисунок 4.10 – Пакувально-фасувальна машина

#### 4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва

В змішувач 1 з баку 3 подають водний розчин  $Zn(NO_3)_2$  концентрацією 1 моль/л. З метою одержання цитратного комплексу з ємкості на вагах 2 вводять 1 моль сухої лимонної кислоти. Перемішування триває протягом 30 хв зі швидкістю 60 об/хв до одержання гомогенного розчину.

Отриманий розчин насосом 4 подають в змішувач 5, в якому розчин нейтралізують до рН 7 за допомогою розчину амоніаку, який подають з баку 6.

З метою утворення твердої фази – золю і для видалення надлишкової вологи розчин в змішувачі 5 упарюють за температури 100 °С протягом 2 - 3 годин до залишкової вологості 5%. Процес контролюють за переходом однорідного гелю в золь – в'язку желеподібну масу.



Желеподібну масу транспортером подають в стрічкову сушарку 8. Сушка продовжується протягом 8 годин за температури 200 °С.

Для подальшої термообробки масу транспортером 9 подають в піч 10. При підвищенні температури до 400 °С відбувається короткочасне автогоріння золю зі значним збільшенням його об'єму. Після чого випалювання продовжується протягом 5 годин за температури 600 - 800 °С. Відбувається процес переходу солей металів у нанодисперсні порошки – оксиди, оминаючи стадію перетворення солі в гідроксид. Таким способом отримують особливо чисті оксиди з можливістю отримання часток в нанодіапазоні. Кристалізаційна піч, що використовується у цьому разі, повинна бути футерована тefлоном, або кварцем, або скловуглецем і герметично зачиняється. Отже, це апарат періодичної дії.

Одержаний оксидний порошок охолоджують в конвеєрі-охолоджувачі 12 атмосферним повітрям до досягнення температури навколишнього середовища.

Після охолодження оксидний порошок транспортером 13 подають в кульовий млин 14 для одержання однорідного фракційного складу. Випал подрібнюють до досягнення діаметру часток близько 100 нм.

Отриманий подрібнений оксидний порошок фасують в крафт-мішки або іншу тару за запитом замовника.

#### **4.5 Контроль якості готової продукції**

**Цинку оксид** – м'який аморфний порошок білого кольору або злегка жовтувато-білого кольору, вільний від піщаних домішок. У земній корі знаходиться у вигляді мінералу цинкиту  $ZnO$ . Оксид цинку практично нерозчинний у воді і у 96% спирті, розчиняється у розведених мінеральних кислотах, а також у розчинах лугів. При сильному нагріванні жовтіє, жовте забарвлення зникає при охолодженні. Даний процес пов'язаний з односторонньою деформацією кристалів цинку оксиду під впливом підвищеної температури. Викликані нагріванням значні коливання йонів кисню та цинку сприяють наближенню протилежно заряджених йонів і посиленню

поляризованості, а це викликає деформацію кристалів і призводить до появи забарвлення.

Цинк відноситься до мікроелементів, який відіграє значну роль у фізіологічних та патологічних процесах в організмі. Цинкзалежними є такі важливі гормони як інсулін, кортикотропін, саматотропін, гонадотропіни. Дефіцит цинку спостерігається при захворюваннях шлуноково-кишкового тракту, нефрозах, цирозах та інших захворюваннях печінки, хворобах крові, псоріазі, новоутвореннях та інших патологічних станах. До недавнього часу препарати цинку застосовувались зовнішньо у якості антисептичних, в'язучих і протизапальних засобів (розчини, краплі, примочки, присипки). Останнім часом препарати цинку застосовують як препарати системної дії, що впливають на метаболічні та імунні процеси (застосовують при облісінні, гіпогонадізмі, у комплексній терапії дітей з церебральними паралічами тощо).

### **Характеристика цинку оксиду згідно до Державної фармакопеї України**



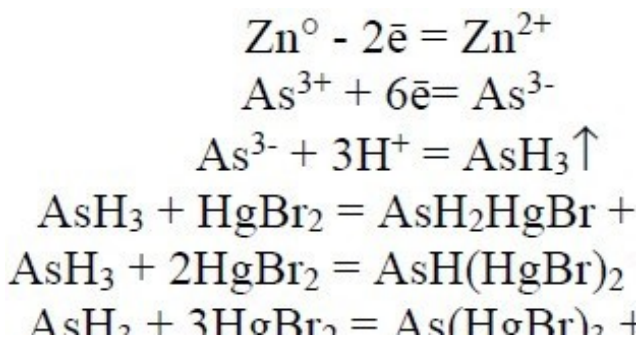
**Фармакологічна група:** D02A B01 — препарати з пом'якшувальною та захисною дією — препарати цинку.

**Фармакологічні ефекти:** чинить в'язучу, адсорбуючу, підсушувальну, антисептичну дію, зменшує вираженість ексудативних процесів. Викликає денатурацію білків і утворення альбумінатів.

**Застосування:** лікування та профілактика дерматиту, попрілості, пелюшкового висипу, пролежнів, пошкоджень шкіри (невеликі термічні та сонячні опіки, порізи, подряпини, екзема) [27].

Специфічними домішками цинку оксиду є оксиди кадмію та свинцю. Визначення проводять методом атомно-абсорбційної спектроскопії після

розчинення аналіту у азотній кислоті. З урахуванням того, що зазначені сполуки є токсичними, їх вміст згідно вимог ДФУ не повинен бути більше 0,001% (кадмій) та 0,005% (свинець). У цинку оксиді також визначають домішки заліза за реакцією взаємодії з тіогліколевою кислотою за наявності розчину аміаку та лимонної кислоти. Остання запобігає утворенню у лужному середовищі гідроксидів двох- та трьохвалентного заліза. При цьому утворюється комплексна сполука забарвлена у рожевий колір. Для виявлення домішки арсену (не більше 0,0005%) у цинку оксиді до розчину речовини у хлороводневій кислоті додають розчин олова хлориду, розчин калію йодиду, залишають на 15 хв і потім додають 5 г цинку активованого. Після цього сполучають дві частини прибору і поміщають на водяну баню. Метод полягає у відновленні сполук арсену металевим цинком у кислому середовищі до арсіна, який взаємодіє з ртутно-бромідним папірцем. Важливо те, що інтенсивність забарвлення папірця (ртуті арсенід) основного дослідження не повинна перевищувати інтенсивність забарвлення папірця у досліді з еталонним розчином.



Крім того, у цинку оксиді визначають карбонати та нерозчинні у кислоті речовини, які у досліджуваній зразок можуть попадати в процесі одержання. Так, при розчиненні цинку оксиду у хлоридній кислоті не мають виділятися бульбашки газу, отриманий розчин за ступенем каламутності не має перевищувати еталон. ДФУ вказує у фармакопейному цинку оксиді втрату в масі при прожарюванні (не перевищує 1%), оскільки при неправильному зберіганні він вбирає вуглекислий газ і перетворюється на основний карбонат цинку.

### Ідентифікація:

1. Субстанція жовтіє при сильному нагріванні; жовте забарвлення зникає при охолодженні.

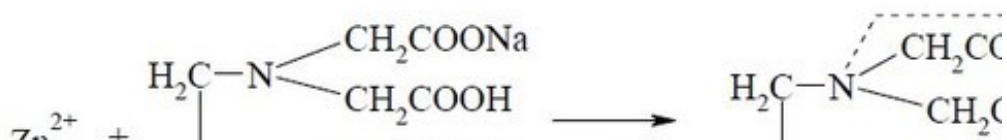
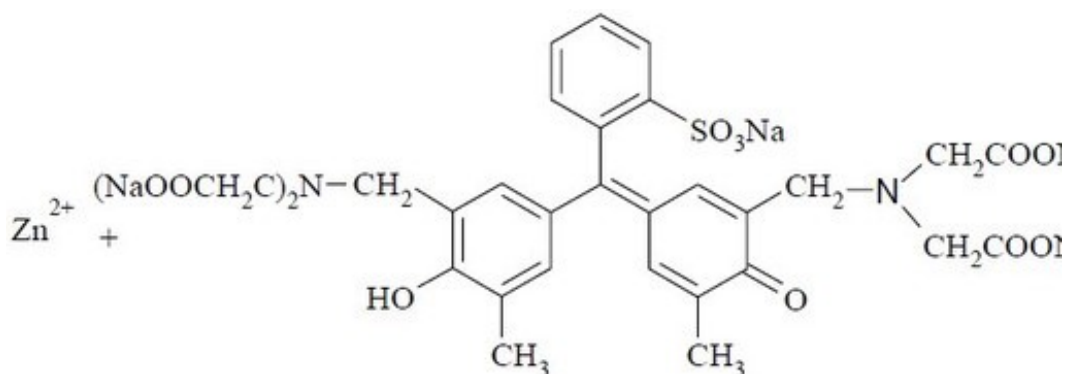
2. Субстанцію розчиняють у кислоті хлористоводневій розведеній:  $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$ . Одержаний розчин розбавляють водою і проводять реакції на цинк.

3. Нефармакопейна реакція – при прожарюванні цинку оксиду з кобальту (II) нітратом утворюється характерне зелене забарвлення (зелень Рінмана):

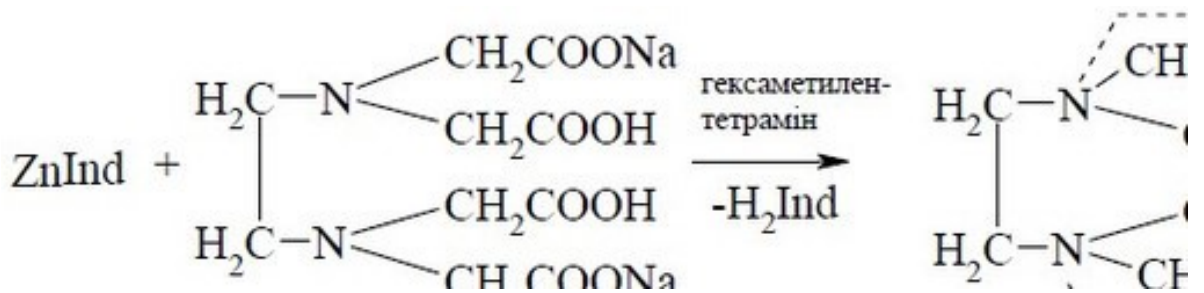


### Кількісне визначення

Комплексонометрія, пряме титрування після розчинення субстанції в кислоті оцтовій розведеній у присутності гексаметилентетраміну, індикатор – ксиленоловий оранжевий,  $s = 1$ :

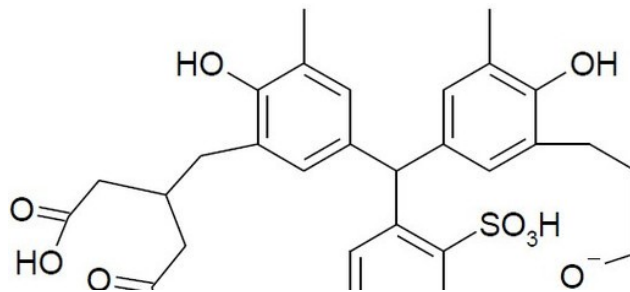


Титрують натрію едетатом до переходу фіолетово-рожевого забарвлення у жовте:

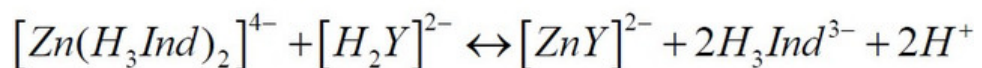
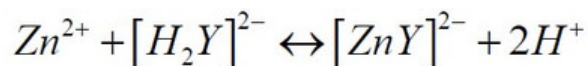


### Комплексонометричне визначення цинку

*Принцип методу.* Іони цинку реагують з трилоном з утворенням стійкого безбарвного хелату. Досліджуваний розчин, що містить іони цинку, титрують трилоном Б в ацетатному буферному розчині з рН=5,5. Кінцеву точку титрування визначають за допомогою індикатора – ксиленолового оранжевого, аніон якого має будову



При додаванні ксиленолового оранжевого до розчину, що містить іони цинку, останні частково зв'язуються з індикатором, і розчин забарвлюється у червоний колір. При титруванні трилоном послідовно перебігають реакції:



червоний

жовтий

*Хід аналізу.* До досліджуваного розчину додають 10 мл ацетатного буферного розчину та 30 мл дистильованої води, потім декілька кристаликів індикатора, при цьому розчин забарвлюється у червоний колір. Ретельно перемішуючи розчин, починають титрувати трилоном Б до переходу забарвлення розчину в жовтий колір. Розрахунки ведуть за формулою:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})}{1000} \quad [28].$$

## РОЗДІЛ V

### ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

Витрати на виробництво реалізованої продукції (послуг), виражені у грошовій формі, визначають її собівартість. При визначенні собівартості реалізованої продукції необхідно враховувати виробничу собівартість реалізованої готової продукції і нерозподілені загальновиробничі витрати.

Таблиця 5.1 – Витрати на сировину і основні матеріали

Найменування компонентів	Норма витрат на 100 кг продукції, кг	Ціна сировини, грн. / кг	Вартість сировини та основних матеріалів, грн.
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	238,1	91,00	21667,1
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	241,9	105,00	25399,5
NH <sub>4</sub> OH	35	50,00	1740,0
H <sub>2</sub> O	1129	1,40	1580,6
Всього			50386,6

Транспортні витрати по доставці сировини та основних матеріалів приймаємо у розмірі 0,5% від їх вартості:  $50386,6 \cdot 0,005 = 251,9$  грн.

Пакування передбачено в тришарові паперові пакети, ціна упаковки 2,47 за 1 шт. Витрати на пакувальні матеріали становитимуть 247,0 грн. при фасуванні по 1 кг.

Кількість та вартість палива на технологічні потреби наведено таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Паливо та енергія на технологічні потреби

Назва сировини	Од. вим.	Норми витрат енергоресурсів на 1кг продукції	Вартість одиниці енергоресурсів, грн	Вартість енергоресурсів на 1 кг продукції, грн.
Пара	Гкал	0,98	191,00	187,2
Вода	м <sup>3</sup>	100	23,00	2300,0
Електроенергія	кВт	600	1,86	1116,0
Всього				3603,2

Планова чисельність робітників складає 6 осіб за зміну, витрати на їх заробітну плату наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Основна заробітна плата робітників

Посада робітника	Розряд	Кількість робітників	Годинна тарифна ставка, грн.	Ефективний фонд робочого часу, год.	Річний тарифний фонд заробітної плати, грн.
Оператор лінії виробництва	4	2	12,48	1760	43929,6
Наладчик лінії виробництва	4	2	12,48	1760	43929,6
Електромонтер	4	2	12,48	1760	43929,6
Всього		6			131788,8

Розраховуємо основну заробітну плату робітників за 1кг готової продукції.

Продуктивність підприємства 100 кг/змину, річна продуктивність:  $220 \cdot 100 = 22000$  кг/рік

Витрати на заробітну плату для виготовлення однієї партії продукції становитимуть  $131788,8 / 22000 = 6,0$  грн.

Собівартість виробництва однієї партії продукції становитиме:

$50386,6 + 251,9 + 247,0 + 3603,2 + 6,0 = 54494,7$  грн.

Собівартість 1 кг готової продукції  $54494,7 / 100 = 544,95$  грн.

Відпускна ціна при рентабельності 30%

$544,95 \cdot 1,3 = 708,43$  грн.

Середня ринкова ціна мінеральних пігментів становить 650 - 1280 грн., отже нанопорошковий оксид цинку буде користуватись попитом споживачів.

## Розділ VI

### ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Хімічне виробництво – одна з найнебезпечніших для навколишнього природного середовища галузей економіки. Ризики, пов'язані з нею, виникають не лише через складність застосовуваних технологій та особливостей сировини, а й непередбачуваність наслідків.

Серед багатьох галузей промисловості, хімічна вирізняється високою складністю організації виробництва. І лише завдяки новітнім підходам до створення хімічної продукції можливо вирішувати екологічні проблеми, які часто зустрічаються при хімічному виробництві.

Наразі, підприємства які працюють в сфері хімічної промисловості споживають велику кількість енергії, сировини та води, а отже, під час виробництва утворюється багато побічної продукції. При виваженому екологічному підході, побічна продукція має бути використана як вторинні ресурси, але зараз в більшості компаній накопичується як відходи.

В процесі виробництва пігментів необхідно дотримуватися певних запобіжних заходів для захисту робочого персоналу та запобігання забрудненню навколишнього середовища. Всі пігменти представляють певну небезпеку для здоров'я людей, так як схильні до сильного пиління через високий ступінь дисперсності. З найбільшим пилоутворенням пов'язані операції термічної обробки, сушки, подрібнення, транспортування і упаковки. Обладнання, що використовують для цих операцій повинно мати місцеву вентиляцію для відсмоктування і уловлювання пилу з робочої зони. Крім того, в виробничому приміщенні повинна бути передбачена загальна приточно-втяжна вентиляція.

Для зниження пилоутворення вельми ефективний фляшинг-процес, що дозволяє виключити такі операції, як сушка і подрібнення.

Особливу небезпеку становить пил токсичних пігментів. Найбільшою токсичністю мають свинецьвмісні пігменти (свинцеві білила, свинцевий сурик, свинцеві крона і ін.), хромати всіх металів, оксиди хрому, кадмієві і ртутні

пігменти. Так, гранично допустима концентрація свинцевих пігментів в повітрі становить 0,01, а кадмієвих – 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

Пил деяких пігментів (залізна блакить, технічний вуглець) може утворити вибухонебезпечні суміші з повітрям. У виробництві пігментів в якості сировини використовується велика кількість оксидів і солей металів, багато хто з яких є токсичними (Pb, Sb, Cr і т.д.). Робота з ними вимагає дотримання тих же правил техніки безпеки, що і при роботі з токсичними пігментами. Концентровані кислоти і рідше – луги, що застосовуються у виробництві пігментів, також становлять небезпеку, і при роботі з ними необхідно дотримання загальноприйнятих правил техніки безпеки.

Відходами виробництва пігментів є газові викиди, стічні води, шлами та ін. Газові викиди можуть містити значну кількість пилу вихідної сировини або пігментів. Для запобігання забруднення навколишнього атмосфери газові викиди очищають, пропускаючи через систему циклонів і фільтрів. В окремих випадках викиди, що містять токсичні гази (наприклад, оксиди азоту), піддають спеціальному очищенню від них. Кислі та лужні стічні води нейтралізують перед скидом у водойми. Крім того, в стічних водах можуть бути іони важких металів, що забруднюють водойми. Для відрази забруднення стічні води піддають очищенню шляхом переведення іонів важких металів в нерозчинні з'єднання з наступним фільтруванням. Гранично допустимі концентрації в стічних водах, наприклад, іонів Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> становить 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Для зменшення загального обсягу стічних вод і зниження споживання свіжої води необхідно прагнути до максимальної але можливого використання стічних вод (після їх нейтралізації і очищення) в наступних циклах виробництв, наприклад заходів для промивання, охолодження і т.п. Шлами, як правило, представляють собою непрореаговані вихідні сировинні компоненти з домішкою різних з'єднань. У дуже рідкісних випадках шлами можуть бути використані в інших виробництвах; зазвичай їх скидають у відвали [29].

## Розділ VII

### ОХОРОНА ПРАЦІ

Система управління підприємством поділяється на цілий ряд підсистем й елементів, які знаходяться між собою в певних співвідношеннях. Можливі будь-які варіанти розділення системи управління на підсистеми в залежності від поставлених завдань та мети. Зокрема може бути виділена підсистема управління охороною праці, підсистема управління охороною навколишнього середовища тощо.

Загальні положення щодо управління охороною праці, порядок введення в дію системи управління, основні функції і завдання управління викладено в Типовому положенні про систему управління охороною праці на галузевому, регіональному та виробничому рівнях. Система управління охороною праці (СУОП) – це сукупність відповідних органів управління підприємством, які на підставі комплексу нормативно-правових актів, інструкцій тощо ведуть цілеспрямовану, планомірну діяльність з метою виконання поставлених завдань з охорони праці. СУОП є цільовою підсистемою загальної системи управління підприємством, охоплює усі напрями виробничо-господарської діяльності підприємства та трудові колективи його структурних підрозділів і реалізується у вигляді цілеспрямованої діяльності посадових осіб та працівників підприємства щодо виконання чинних нормативно-правових актів з охорони праці з метою попередження виробничого травматизму, професійної захворюваності, пожеж та аварій.

Створення СУОП – це, в першу чергу, визначення керівництвом підприємства політики в галузі охорони праці, а саме працезохоронної політики стосовно зобов'язань, намірів та заходів в сфері охорони праці, визначення мети роботи СУОП, об'єкта та органів управління, завдань і заходів щодо охорони праці, функцій і методів управління, побудови організаційної структури управління, створення ефективно діючих систем мотивації, контролю та обліку, аналізу, аудиту і моніторингу СУОП, оцінка ризиків, розробка та впровадження комп'ютеризованих технологій управління,

забезпечення відповідного контролю за ефективністю роботи СУОП, створення умов для її надійного функціонування і подальшого вдосконалення.

Мета управління охороною праці на підприємстві – це реалізація конституційних прав працівників та забезпечення вимог нормативно-правових актів щодо збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці, створення безпечних та нешкідливих умов праці, покращення виробничого середовища, запобігання травматизму, профзахворювань, пожеж та аварій.

Об'єктом управління охороною праці на підприємстві є діяльність роботодавця або довіреної ним особи, керівників структурних підрозділів, функціональних служб і всього колективу підприємства для забезпечення належних здорових і безпечних умов праці на робочих місцях, виробничих ділянках, цехах і підприємства в цілому, попередження травматизму, профзахворювань, пожеж та аварій.

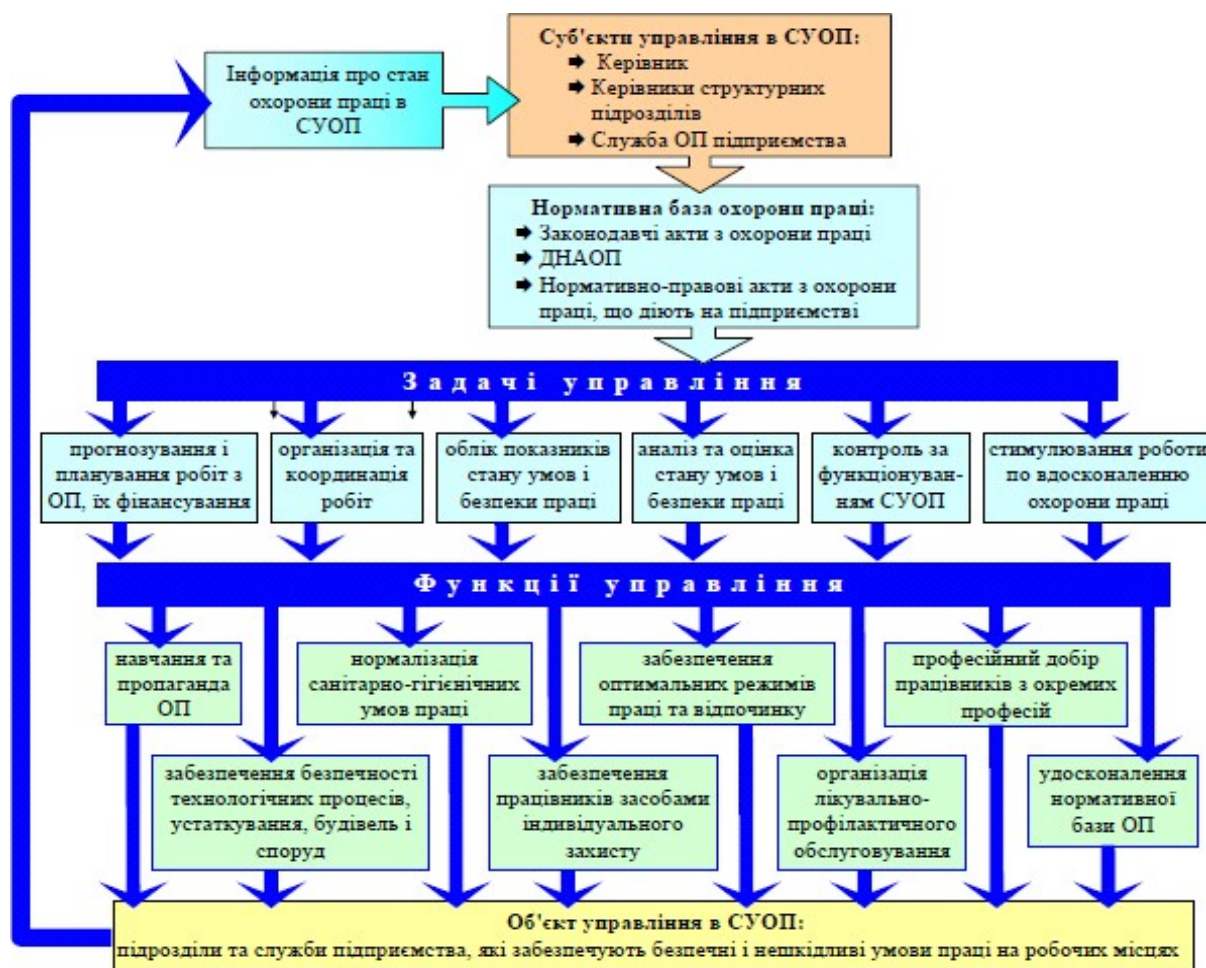


Рисунок 7.1 – Структура системи управління охороною праці на підприємстві

Управління охороною праці на підприємстві здійснює роботодавець або довірена ним особа, а в цехах, виробничих ділянках, службах, підрозділах тощо – керівники відповідних служб і підрозділів. Виконання вимог нормативно-правових актів про охорону праці здійснюється на підприємстві шляхом забезпечення ефективного функціонування СУОП, тобто шляхом планомірного і своєчасного виконання всіх завдань і функцій управління охороною праці на виробництві.

### **7.1 Основні завдання системи управління охороною праці**

Основні завдання системи управління охороною праці:

- запобігання виробничим травмам, професійним захворюванням, пожежам та аваріям;
- дотримання вимог колективних договорів, законодавства і нормативно-правових актів з охорони праці;
- виховання самосвідомості працівників підприємства з питань безпеки праці з метою їх ставлення до них, як до головних своїх обов'язків;
- залучення працівників підприємства до планування, організації, мотивації, контролю та оцінки ефективності заходів з охорони праці;
- визначення і розподіл обов'язків, прав і відповідальності за стан охорони праці між всіма керівниками підприємства;
- забезпечення необхідної компетенції посадових осіб, спеціалістів та всіх працівників в питаннях, що пов'язані з виконанням покладених на них обов'язків, розумінням своїх прав, обов'язків і відповідальності;
- раціональне розподілення фінансових, матеріальних та людських ресурсів для забезпечення ефективного функціонування СУОП;
- забезпечення працівникам соціальних гарантій в сфері охорони праці у колективному договорі (угоді, трудовому договорі);
- постійне підвищення ефективності функціонування СУОП.

У спрощеному вигляді будь-яка система управління – це сукупність суб'єкта управління та об'єкта управління, що перебувають у певному

середовищі та інформативно зв'язані між собою. У суб'єкті управління можна виділити два органи – управляючий і виконавчий. Управління завжди здійснюється задля досягнення певної мети. Мета управління охороною праці – забезпечення безпеки, збереження здоров'я та працездатності людини в процесі трудової діяльності.

Таким чином, система управління охороною праці (СУОП) – це сукупність суб'єкта та об'єкта управління, які на підставі комплексу нормативної документації проводять цілеспрямовану, планомірну діяльність для забезпечення здорових, безпечних і високопродуктивних умов праці. Охорона праці базується на законах та інших нормативно-правових актах, які є головним джерелом зовнішньої інформації, що надходить до СУОП. І суб'єкт, і об'єкт системи визначаються її рівнем. На державному рівні суб'єктом управління є Кабінет Міністрів, виконавчим органом є Держгірпромнагляд, а об'єктами управління – діяльність галузевих міністерств, обласних і місцевих державних адміністрацій із забезпечення безпечних і здорових умов праці на підприємствах, в установах та організаціях. На галузевому рівні суб'єктом управління є відповідне галузеве міністерство або відомство (комітет), а об'єктами управління – діяльність підприємств, установ та організацій галузі із забезпечення на них безпечних і здорових умов праці. Суб'єкт управління на регіональному рівні – відповідна державна адміністрація, а об'єкт управління – діяльність підприємств, установ та організацій, розташованих на території даного регіону, із забезпечення на них безпечних і здорових умов праці. Суб'єктом управління в СУОП підприємства є роботодавець, а в цехах, на виробничих дільницях і в службах – керівники відповідних структурних підрозділів і служб. Об'єктом управління в СУОП підприємства є діяльність структурних підрозділів і служб підприємства із забезпечення безпечних і здорових умов праці на робочих місцях, виробничих дільницях, у цехах і на підприємстві загалом. Роботодавець (керівник, технічний директор) аналізує інформацію про стан охорони праці в структурних підрозділах підприємства і зовнішню інформацію (зміни в законодавстві, новітні досягнення, розробки з

охорони праці тощо) та приймає рішення, спрямовані на підвищення рівня безпеки праці. Організаційно-методичну роботу з управління охороною праці, підготовку управлінських рішень і контроль за їх своєчасною реалізацією здійснює служба охорони праці підприємства (виконавчий орган СУОП), підпорядкована безпосередньо керівнику підприємства (управляючому органу). Збуджуючим чинником для СУОП на рівні підприємства є зміни технологічного процесу, обладнання, умов праці, нещасні випадки, травми, захворювання тощо.

## **7.2 Розробка «Положення про систему управління охороною праці на підприємстві»**

Законодавство покладає на роботодавців обов'язок захищати працівників від специфічних ризиків, які можуть проявитися під час виконання ними своїх виробничих обов'язків та завдати шкоди їхньому здоров'ю чи працездатності. Саме тому на всіх підприємствах незалежно від їхньої правової форми і сфери діяльності необхідно розробити та впровадити прозору й ефективну систему управління охорони праці найманих робітників.

СУОП створюється суб'єктом господарювання і має передбачати підготовку, прийняття та реалізацію завдань щодо здійснення організаційних, технічних, санітарно-гігієнічних та лікувально-профілактичних заходів, спрямованих на збереження життя, здоров'я та працездатності найманих працівників у процесі їх трудової діяльності.

Положення про систему управління охороною праці – це один із документів з охорони праці, який спрямований на врегулювання структури СУОП на підприємстві. Він визначає механізм управління у цій сфері та те, як вестимуть облік, аналізуватимуть і оцінюватимуть стан гігієни й безпеки праці, плануватимуть роботи з охорони праці та контролюватимуть стан охорони праці.

Законотворці не розробили типове положення про систему управління охороною праці. Перелік нормативних вимог до форми і змісту Положення про СУОП закріплений у Рекомендаціях щодо побудови, впровадження та

удосконалення системи управління охороною праці, затверджених Державною службою гірничого нагляду та промислової безпеки України 07.02.2008.

За допомогою цих Рекомендацій суб'єкт господарювання має змогу розробити власне Положення з урахуванням виду діяльності та специфіки виробництва, яке встановлює засади функціонування СУОП, що може бути складовою частиною загальної системи управління організацією.

У Положенні про СУОП, а також у посадових інструкціях та інструкціях з охорони праці визначаються загальні й конкретні обов'язки кожного працівника, його повноваження у сфері охорони праці. Вимоги положення обов'язковими для виконання всіма найманими працівниками.

### 7.3 Принципи аналізу виробничого травматизму

Результати роботи з охорони праці можуть бути визнані позитивними тільки в разі одночасного зниження частоти й тяжкості травматизму і, головне, при відсутності нещасних випадків зі смертельними наслідками.

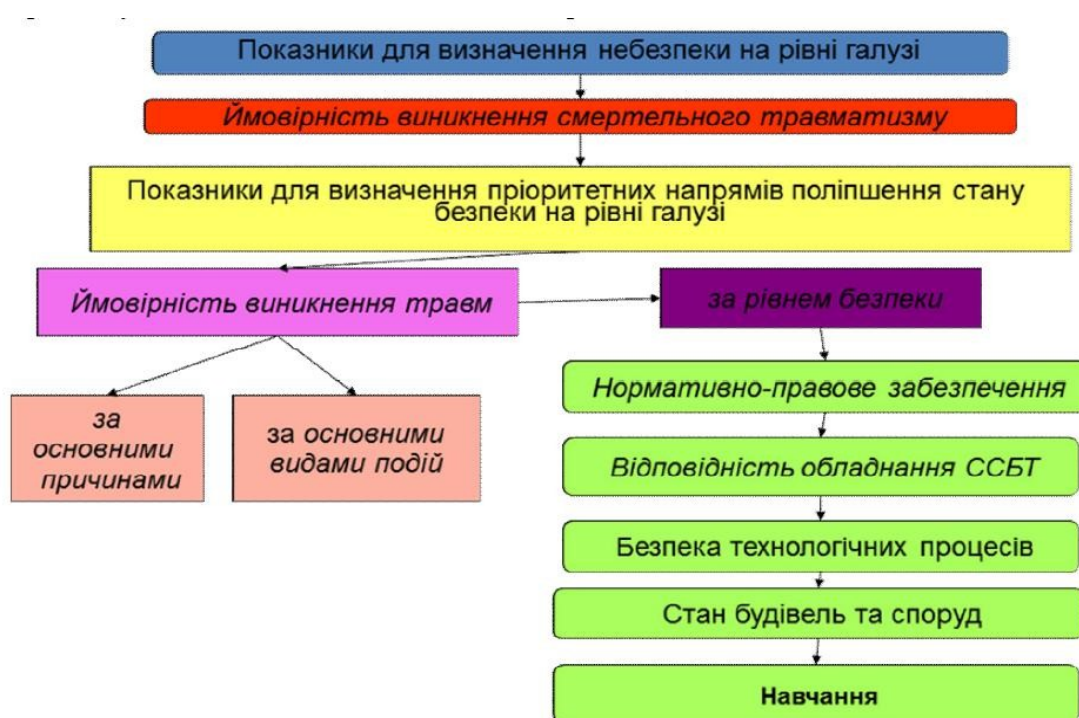


Рисунок 7.2 – Визначення небезпек на рівні галузі

Закономірності, фактори, що лежать в основі нещасних випадків, можна встановити, тільки ретельно проаналізувавши причини, що виступають як взаємопов'язані умови й обставини кожного нещасного випадку [30].

## ВИСНОВКИ

1. При виконанні науково-дослідної роботи розроблено спосіб отримання ZnO золь-гель методом з використанням лимонної кислоти.

2. Встановлено розмір частинок оксиду цинку збільшується при підвищенні температури синтезу. Максимальний розмір частинок досягається для зразку, одержаного при 800°C та при еквімолярному співвідношенні  $Zn^{2+}/H_3Cit$ .

3. Встановлено, що кількість доданої на початку синтезу лимонної кислоти суттєво впливає на значення  $D$ . Розмір частинок буде найменшим при дозуванні кислоти в кількості  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:0,5$ , тобто вдвічі менше, ніж кількість моль іонів цинку. Розмір частинок буде найбільшим, якщо  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1$ , а при співвідношенні  $Zn^{2+}/H_3Cit = 1:1,5$  величина  $D$  прийматиме проміжне значення.

4. Розроблено принципову схему, проведено розрахунок матеріального балансу, проведено підбір основного обладнання для виробництва білого пігменту складу ZnO.

5. Розраховано собівартість виробництва і відпускну ціну готової продукції, розфасованої в паперові пакети масою нетто 1 кг, що становить 544,95 грн. Ринкова вартість подібного пігменту становить 708,43 грн., що дозволяє прогнозувати високу економічну ефективність виробництва.

6. Наведені показники контролю якості отриманої продукції згідно з «ISO 9298 Rubber compounding ingredients – Zinc oxide – Test methods», яким має відповідати виробляємий пігмент.

7. Розглянуті шкідливі фактори на виробництві, запропоновані заходи щодо забезпечення охорони праці, безпеки працівників та екологічної безпеки виробництва.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Naveen C.S., Dinesha M.L., Jayanna H.S. Effect of Fuel to Oxidant Molar Ratio on Structural and DS Eletrical Conductivity of ZnO Nanoparticales Prepared by Simple Solution Combustion Method. J.Mater.Sci. Technol., 2013. №29 (10). P. 898-902.
2. Митрохин О.В. Петрографія технічного каміння: навчальний посібник. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2018. 110 с.
3. Гуріна Г.І. Природоохоронні технології виробництва композиційних матеріалів: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. 97 с.
4. Василенко І.А., Ковтуник І.В. Дослідження процесу одержання та властивостей чорного ферумокисного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами. Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 2012. № 15(186). ч. 2. С. 46–52.
5. Деклараційний патент на винахід №99538 України, МПК7 C09C1/22, C09C1/24, C09C1/62, C09C3/06. Спосіб одержання чорного залізооксидного пігменту / І.А. Василенко, В.Д. Чиванов, О.Г. Бордунова – № 201101341; Заявл. 07.02.2011 Оpubл. 27.08.2012. Бюл. №16.
6. V.K. Sankaranarayanan, O. Prakash, R.P. Pant. Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 252, November 2002, Pages 7-9.
7. Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду. Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», 2008. № 3. С. 130–134.
8. Півоваров О.А. Воробйова М.І., Василенко І.А. Математичне моделювання кінетики вилуговування золота з рудних концентратів розчинами,

виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води. Праці Одеського політехнічного університету, 2013. № 3 (42). С. 257–262.

9. V.K. Sankaranarayanan, O. Prakash, R.P. Pant. Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Volume 252, November 2002, Pages 7–9.

10. C. Liu, M.Li, Z. Cui, J. Huang, Y. Tian at all. Estimated GFR and the Effect of Intensive Blood Pressure Lowering After Acute Intracerebral Hemorrhage. *Am J Kidney Dis.* 2016 Jul. № 68(1). P. 94–102.

11. S. Xavier, A. Thankachan, B. Jacob and all. Effect of sintering temperature on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2013. №4(3). P. 430–437.

12. L. Zhang, Y. Wu. In vivo General Trends, Filtration and Toxicity of Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials.* 2013. # 1. 21 pages

13. S. Xavier, S. Thankachan. B. Jacob and all. A comparative study of structural, electrical and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles synthesised by sol-gel and co-precipitation techniques. *Journal of Experimental Nanoscience.* 2013. № 8. P. 347–357.

14. P. Kumar, P. Mishra, S.K. Sahu. Microstructural, magnetic, and electrical properties of Co–Zn ferrites nanoparticles prepared by sol–gel method. *International Journal of Nanoscience.* 2011. № 10 (01n02). P. 295–299.

15. R.A. Candeia, M.A.F. Souza, M.I.B. Bernardi, S. C. Maestrelli, I. M. G. Santos, A. G. Souza and E. Longo. MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pigment Obtained at Low Temperature. *Materials Research Bulletin*, Vol. 41, No. 1, 2006, P. 183–190.

16. M. Gaudon, N. Paihe, A. Wattiaux, A. Demourgues. Influence of Sn<sup>4+</sup> and Sn<sup>4+</sup>/Mg<sup>2+</sup> doping on structural features and visible absorption properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hematite. *Journal of Solid State Chemistry.* 2010. 3 83(9). P.201–2109.

17. Василенко І.А., Півоваров О.А. Залізооксидні пігменти. Синтез, одифікування, використання у різних галузях науки і техніки: Монографія. Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. 217 с.

18. Аналіз виробництва та застосування лимонної кислоти. Режим доступу: <https://dspace.nuft.edu.ua/server/api/core/bitstreams/14925b11-cad6-423b-8c17-b483e0988332/content>

19. Organic Acids. Chelating Agents. Tarek Kakhia. All rights reserved. <http://tarek.kakhia.org>

20. Alexander Apelblat. CITRIC ACID. Department of Chemical, Engineering Ben-Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israe. 2014. 365 p.

21. Yalcin S.K. Enhancing citric acid production of *Yarrowia lipolytica* by mutagenesis and using natural media containing carrot juice and celery byproducts. *Food Sci. Biotechnol.* 2012. Vol. 21, № 3. P. 867–874. 82. Atzmüller D. et al. Wheat straw and lipids: UV-mutagenized *Yarrowia lipolytica* for the conversion of wheat straw hydrolysate into lipids. *Agron. Res.* 2019. Vol. 17, № 6. P. 2172–2179.

22. Research F. for D.E. Inactive Ingredient Search for Approved Drug Products: веб-сайт. Режим доступу: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/iig/index.cfm?event=browseByLetter.page&Letter=C>.

23. Sawant O. Fungal citric acid production using waste materials: a mini-review. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.* 2018. Vol. 8, № 2. P. 821–828.

24. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт із навчальної дисципліни «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії» (для студентів 2 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. 59 с.

25. Що таке рентгеноструктурний аналіз? Режим доступу: <https://materials-lab.com.ua/blog/sho-take-rentgenostruktturnij-anal%D1%96z>.

26. Кульовий млин з центральним розвантаженням. Режим доступу: [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D1%8C%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9\\_%D0%BC%D0%BB%D0%B8%D0%BD\\_%D0%B7\\_%D](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%BB%D1%8C%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%BC%D0%BB%D0%B8%D0%BD_%D0%B7_%D)

[1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B8%D0%BC %D1%80%D0%BE%D0%B7%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B0%D0%B6%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F%D0%BC](https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/142/cinku-oxid)

27. Оксид цинку. Режим доступу:

<https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/142/cinku-oxid>

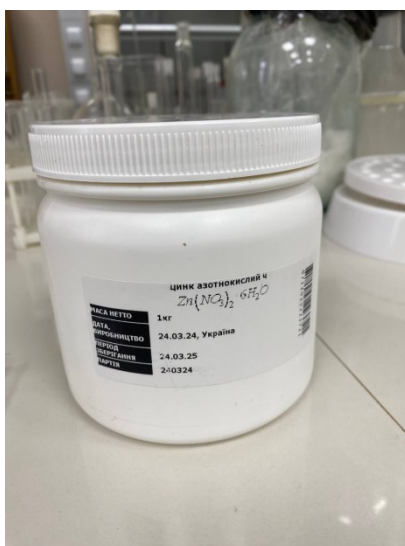
28. Цинк оксид. Використання у фармацевтному та косметичному виробництві. Режим доступу: <https://klebrig.com.ua/ua/a487478-tsink-oksid-vikoristannya.html>

29. Оцінка впливу на навколишнє середовище для хімічних підприємств. Режим доступу: <https://expertcentr.com.ua/uk/oczinka-vplivu-na-navkolishnje-seredovishhe-dlya-himichnih-pidprijemstv/>

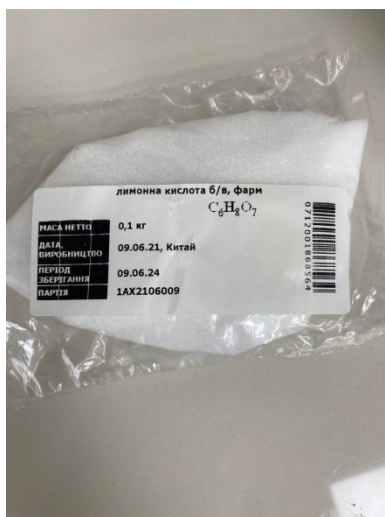
30. Охорона праці в хімічному виробництві: конспект лекцій. Для здобувачів вищої освіти, які навчаються за другим (магістерський) рівнем вищої освіти / в галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та біоінженерія» Укладачі: Н. В. Мінська, Є. Д. Слепужніков. Х.: НУЦЗУ, 2024. 71 с.

31. Методичні рекомендації до виконання кваліфікаційної роботи на здобуття освітнього ступеня «Магістр» спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійної програми «Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів» денної та заочної форм здобуття освіти [Електронний ресурс] / уклад.: О.В. Подобій, Т.М. Бойчук, Київ: НУХТ, 2023, 70 с.

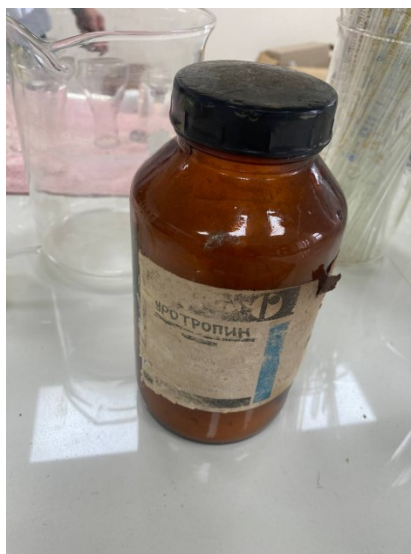
## Використані матеріали та обладнання



Цинку нітрат ч



Кислота лимонна безводна



Уротропін



Індикатор ксиленоловий



Ваги аналітичні



Бюретка для титрування



Плитка електрична



Муфельна піч