

ВИСНОВОК

про наукову та практичну цінність
дисертаційної роботи Василенко Катерини Вячеславівни
«Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та
кальцію для використання в якості харчових добавок»
поданої на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми.

Фосфатні солі широко використовуються в сільському господарстві, а також в багатьох галузях промисловості: хімічній, харчовій, фармацевтичній, текстильній тощо. До якості харчових добавок пред'являються підвищені вимоги, що обмежують вміст в них таких шкідливих для організму домішок, як флуор, арсен, важкі метали. Тому в якості сировини для одержання харчових фосфатів використовують термічну фосфорну кислоту, яка практично не містить домішок. Однак висока вартість термічної фосфорної кислоти робить необхідним пошук більш дешевих сировинних джерел. Розвиток національного виробництва харчових фосфатів пов'язаний з необхідністю зменшення імпорту та розширення власної сировинної бази. На сьогоднішній день українська харчова промисловість використовує імпортовані з інших країн харчові фосфати.

Зрозуміло, що відсутність високоякісної вітчизняної сировини спонукає до пошуків шляхів розв'язання проблеми одержання фосфоровмісних продуктів.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Державного вищого навчального закладу "Український державний хіміко-технологічний університет", завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Закономірності гомогенних і гетерогенних хімічних процесів та їх використання при розробці багатокомпонентних матеріалів і методів їх

контролю" (2015-2020 р., Державний реєстраційний номер 0116U001716) та "Експериментальні і теоретичні закономірності гетерогенних процесів синтезу функціональних фосфатних, гідроксидних та оксидних матеріалів" (2020-2021 р. Номер державної реєстрації 0120U101971).

3. Ступінь обґрунтованості і достовірності отриманих результатів і зроблених висновків.

При виконанні роботи було використано чимало фізико-хімічних методів аналізу, що дозволило представити результати на досить високому рівні. В роботі було проведено термодинамічні і кінетичні розрахунки, математичне моделювання; рентгенофазові і термогравіметричні дослідження. Методи аналізу, що були використані в роботі: спектрофотометричний, потенціометричний, інверсійно-вольтамперометричний. Для скорочення кількості експериментів був застосований метод планування експериментів (багатофакторний експеримент).

4. Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації вперше встановлено, що константи дисоціації H_3PO_4 з ростом іонної сили розчинів змінюються не пропорційно. Якщо при нульовій іонній силі значення констант складають: $pK_1 = 2,08$, $pK_2 = 5,52$ і $pK_3 = 12,5$, то за іонної сили три: $pK_1 = 2,3$, $pK_2 = 4,4$ і $pK_3 = 13,1$, за іонної сили п'ять: $pK_1 = 3,17$, $pK_2 = 4,99$ і $pK_3 = 13,89$.

Розрахунки діаграм розподілу молекулярної і іонних форм ортофосфорної кислоти показали значні зміни інтервалів рН їх домінантної присутності у розчинах з ростом їх концентрацій. Для концентрованих розчинів максимальний вміст іонних форм досягається при рН = 3 для H_2PO_4^- , рН 6-12 для HPO_4^{2-} і рН > 14 для PO_4^{3-} .

Вперше встановлена лінійна кореляція ($R^2 = 0,9742$) між питомими добутками розчинності ортофосфатів кальцію і їх мольним співвідношенням Са/Р. Показано, що кореляції не піддаються значення добутків розчинностей трикальційфосфату ($pK_s = 26-29$), гідроксиapatиту ($pK_s = 116,8$) і його Са-

дефіцитних форм ($pK_S = \sim 85$). Ці значення добутоків розчинностей запропоновано скоректувати відповідно до кореляційної залежності: для трикальційфосфату $pK_S = 40$, для гідроксиапатиту $pK_S = 155$, для Ca-дефіцитних гідроксиапатитів $pK_S = 114-155$.

5. Практичне значення одержаних результатів.

В результаті проведених досліджень запропоновані раціональні технологічні параметри хіміко-технологічних процесів одержання харчових орто- і пірофосфатів кальцію, натрію, калію, амонію з використанням стадій хімічного осадження, ізотермічно-ізогідричної кристалізації, конверсії і термічної обробки. Способом співосадження з гідрофосфатом кальцію запропоновано проводити доочищення прекурсорів синтезу (а саме: екстракційної фосфорної кислоти і солей кальцію) від токсичних домішок сполук флуору, As(III), Pb(II), Cd(II) і Cu(II).

Ефективність запропонованого способу синтезу харчових ортофосфатів підтверджена випробуваннями синтезу харчових ортофосфатів кальцію на підприємстві ТОВ «СНЕК ПРОДАКШН» в умовах лабораторії. Випробування проводили на 10 л CaCl_2 та H_3PO_4

6. Використання результатів роботи.

Отримані теоретичні та експериментальні результати дисертаційної роботи можна використовувати при виробництві харчових ортофосфатів калію, натрію, амонію та кальцію.

7. Особистий внесок автора дисертаційної роботи полягає в критичному аналізі та систематизації патентної та науково-технічної літератури за темою дисертаційної роботи, плануванні та здійсненні експериментальних і теоретичних досліджень, аналізі одержаних результатів та формулюванні висновків, підготовці доповідей, публікацій та заявки на корисну модель.

Постановка завдання, вибір об'єктів дослідження, інтерпретація і узагальнення отриманих результатів здійснювалися спільно з науковим

керівником професором Ніколенко М.В. Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на всіх етапах.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, виборі методики експериментів та методик аналізів, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні та підготовці публікацій за результатами досліджень.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії і харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

Дисертаційна робота Василенко К.В. є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів плагиату та запозичень. Використані ідеї, результати та тексти інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

8. Перелік публікацій за темою дисертації.

За результатами досліджень опубліковано 16 наукових праць, у тому числі 4 наукові статті (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus); 1 стаття – опублікована у закордонному періодичному виданні, 1 патент на корисну модель та 11 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях.

1. Nikolenko, N.V.; Aksenenko, E.V.; Tarasevich, Yu.I.; Dubenko, A.V.; Malakhova, E.V. Charge-controlled Adsorption on Wide-gap Polar Adsorbents. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* **2018**, 5, pp 37-45.

(Здобувачем виконано пошук, систематизацію і огляд науково-технічної літератури за темою публікації.)

2. Nikolenko, M.V.; Vasylenko, K.V.; Myrhorodska, V.D.; Kostyniuk, A.; Likoza B. Synthesis of Calcium Orthophosphates by Chemical Precipitation in Aqueous Solutions: The Effect of the Acidity, Ca/P Molar Ratio, and Temperature on the Phase Composition and Solubility of Precipitates. *Processes* **2020**, 8 (9), p 1009.

(Здобувачем проведені дослідження процесів хімічного осадження

ортофосфатів кальцію з водних розчинів в залежності від їх кислотності, молярного співвідношення Ca/P і температури, виконано систематизацію літературних джерел, перекладено рукопис на англійську мову.)

3. Ніколенко, М.В.; Василенко, К.В.; Миргородська, В.Д.; Рищенко, І.М. Синтез Ортофосфатів Кальцію Методом Хімічного Осадження: Переоцінка Добутків Розчинності Гідроксиапатитів. *Питання хімії і хім. технології* **2020**, 6, с 124-133. DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-124-133.

(Здобувачем експериментально встановлено та систематизовано закономірності процесу синтезу ортофосфатів кальцію методом хімічного осадження, зроблено необхідні розрахунки.)

4. Ніколенко, М.В.; Василенко, К.В.; Миргородська, В.Д.; Кришень, В.П.; Рищенко, І.М. Очищення Прекурсорів Синтезу Ортофосфатів Кальцію Методом Співосадження. *Питання хімії і хім. технології* **2021**, 2, с 81-89. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89>

(Здобувачем експериментально встановлено закономірності процесу очищення прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію, визначено технологічно-доцільних умов досліджуваного процесу, проведено усі необхідні розрахунки.)

5. Василенко, К. В., Ніколенко, М. В., Коваленко В.Л., Коток В.А. Патент України «Спосіб синтезу харчових ортофосфатів кальцію». № 147614, опубл.27.05.2021, 4 с.

(Здобувачем виконано усі необхідні експерименти щодо розробки нового способу синтезу харчових ортофосфатів кальцію і підготовано усю необхідну документацію для оформлення заявки на патент на корисну модель.)

6. Меджидова, Е. К., Малахова, К. В., Ніколенко, Н. В. Одержання фосфатних харчових добавок, *Хімічні проблеми сьогодення*, збірник тез доповідей Десятої української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 27–29 березня 2017 р., м. Вінниця, с 208.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень щодо одержання фосфатних харчових добавок.)

7. Малахова, К.В., Меджидова, Е.К., Ніколенко, Н.В. Одержання фосфатних харчових добавок, *Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности*, Сборник материалов IV Международной научно практической конференции, 17–18 октября 2017 г., X., 2017, с. 124

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

8. Малахова К.В., Меджидова Е.К., Ніколенко Н.В. Оптимізація умов синтезу харчових фосфатів, *Стан і перспективи розвитку хімічної, харчової та парфумерно-косметичної галузей промисловості*, матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції, Херсон, 2017, с 27-28.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

9. Malakhova, E.V., Nikolenko, M.V. Calcium orthophosphates: synthesis and surface properties, XVI polish – ukrainian symposium. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications, Maria Curie-Skłodowska University, 2018, p. 97.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

10. Малахова, К. В., Ніколенко, М. В., Коваленко, В. Л. Математична модель процесу хімічного осадження ортофосфатів кальцію, *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку, КМХТ-2018*, збірник наукових статей шостої міжнар. наук.-практ.конф., 2018, с 124–128.

(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу, виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)

11. Малахова, К. В., Ніколенко, М. В. Синтез фосфатних харчових добавок, *Current chemical problems (CCP-2018)*, book of abstracts of the I International (XI Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 27–29, 2018, Vinnytsia, p 251.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

12. Загребельна, О. Ю., Василенко, К. В., Ніколенко, М. В. Аналітичний контроль у виробництві фосфатних харчових добавок, *Хімія та сучасні технології*, Другий том збірника тез доповідей ІХ Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. Дніпро, 2019, Т. 2, с 83

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень з розробки методу аналітичного контролю у виробництві фосфатних харчових добавок.)

13. Василенко, К.В., Ніколенко, М.В. Синтез харчових фосфатів кальцію, XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019, с 149-152.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

14. Василенко, К.В., Ніколенко, М.В. Синтез харчових ортофосфатів кальцію. Food chemistry. Modern methods for production of food, food additives and packaging materials, Lviv, october 7-9, 2020, с 16.

(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей.)

15. Василенко, Е. В., Пунько, И. С., Николенко, Н. В. Математическая модель процесса получения химически чистых ортофосфатов кальция, *Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і системах сталого розвитку, КМХТ-2020: Збірник наукових статей восьмої міжнар. наук.-практ. конф.*, 2020, pp. 235–238.

(Здобувачем виконано математичне моделювання досліджуваного процесу,

виконано статистично-регресійний аналіз одержаної моделі та підготовано тези доповідей.)

16. Ніколенко, М.В., Василенко, К.В. Визначення енергій активації фазових переходів ортофосфатів кальцію на основі даних РФА, *Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології*, матеріали I Міжнародної наукової конференції, Луцьк, 12-14 травня 2021 року. С 152-154
(Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень)

9. Структура і обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (166), 4 додатків (А, Б, В, Г), на 18 сторінках, містить 69 рисунка, 41 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 199 сторінки.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. В дисертації наводиться інформація про ГОСТи на фосфатні солі 70-тих років минулого сторіччя.
2. Не зрозуміло, чому синтез фосфатів кальцію проводили у різних молярних співвідношеннях Са/Р – від 0,5 до 1,67?
3. В дисертаційній роботі відсутні методики синтезу $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а є тільки інформація про CaHPO_4 ?
4. В роботі відсутня інформація стосовно утилізації відходів, які утворюються в результаті синтезу харчових фосфатів?
5. В тексті дисертаційної роботи присутні помилки, описки, в деяких місцях формули написані без індексів.

Висновок:

Висловлені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. За результатами розгляду дисертаційної роботи Василенко К.В. «Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та кальцію для використання в якості харчових добавок», поданої на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та

інженерія, вважаємо дисертацію завершеною науковою працею, яка вирішує важливу науково-практичну задачу з розробки альтернативних методів синтезу харчових орто- і пірофосфатів, які б дозволяли отримувати вітчизняні, більш дешеві, хімічно чисті фосфатні солі.

За актуальністю, об'ємом та методичним рівнем досліджень, ступенем обґрунтованості наукових положень та висновків, науковою новизною та практичною цінністю, рівнем отриманих результатів та висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота відповідає вимогам пп. 9, 10, 11 «Про присудження ступеня доктора філософії», затвердженою Постановою Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 р. № 167; Наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та відповідає напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми ДВНЗ УДХТУ зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Дисертаційна робота Василенко Катерини Вячеславівни «Одержання високочистих орто- і пірофосфатів натрію, калію, амонію та кальцію для використання в якості харчових добавок», що подана на здобуття ступеня доктора філософії рекомендується до захисту.

Рецензенти:

Професор кафедри ТНР та Е,

доктор технічних наук, професор

В.Г. Верещак

Доцент кафедри ТНР та Е,

кандидат технічних наук, доцент

Н.П. Макарченко

Розглянуто та схвалено:
вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

