

ВІДГУК

офіційного опонента кандидата технічних наук,
доцента Гордієнко Ольги Анатолівни
на дисертаційну роботу Липка Юрія Васильовича
«Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції
відпрацьованих автомобільних шин», представлену на здобуття наукового
ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічна технологія та
інженерія, галузі знань 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Дисертаційна робота Липка Ю. В. присвячена вирішенню важливої науково-практичної задачі, що стосується дослідження технологічних основ отримання товарних бензинів, паливних мазутів, адгезійної добавки до бітумів та модифікатора із рідкої фракції піролізу відпрацьованих автомобільних шин.

Великою проблемою промислово розвинених регіонів України є утилізація величезної кількості відпрацьованих автомобільних шин, накопичення яких складає відчутний негативний вплив на довкілля. Крім того, необхідно відмітити стійку тенденцію системного зростання їх накопичення, що пов'язане із стрімким розвитком автомобільної промисловості та збільшенням кількості автомобілів. В Україні відсутня державна програма збирання та перероблення відпрацьованих автомобільних шин, а перероблення їх приватними підприємствами не перевищує 8% мас. від загальної кількості. Між тим, використання сучасних технологій їх перероблення в рамках циркулярної економіки дозволяє не лише економити матеріальні та енергетичні ресурси, а і отримати різноманітну цінну продукцію. На сьогодні утилізація відпрацьованих автомобільних шин, переважно, направлена на розроблення технологій виробництва гумової крихти і матеріалів технічного, будівельного та побутового призначення на її основі, однак незначний об'єм утилізації за цим напрямом не вирішує проблеми. В цьому контексті дослідження перероблення відпрацьованих

автомобільних шин з використанням низькотемпературного піролізу (400 – 450 °С) є актуальною та перспективною задачею.

Дисертаційна робота виконана в рамках науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини» і науково-дослідної роботи «Розробка «зелених» технологій використання низькометаморфізованих горючих копалин України» – № держреєстрації 0124U000516, що додатково підтверджує актуальність та практичну цінність отриманих здобувачем результатів.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Липка Ю. В. викладена на 178 сторінках та складається із анотації, вступу, 5-ти розділів, висновків, списку 219 літературних джерел, переважно англійських, та двох додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 115 сторінок. Робота ілюстрована 56 таблицями та 37 рисунками.

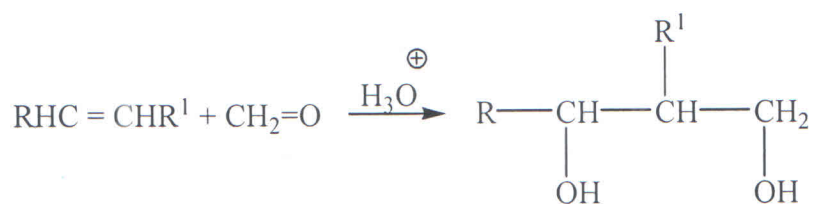
У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, задачі та предмет дослідження, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також подано дані про апробацію, публікації та особистий внесок дисертанта у проведених дослідженнях.

У першому розділі наведені дані про обсяг утворення відпрацьованих автомобільних шин у світі та Україні, а також про основні методи їх утилізації (подрібнення на гумову крихту, рециклінг та термічні методи). Показано, що використання низькотемпературного піролізу дозволяє при переробленні відпрацьованих автомобільних шин одержати пірогаз, рідкі продукти піролізу, пірокарбон та металокорд. Наведено критичний аналіз практичного застосування отриманих продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин як сировини для одержання палива для двигунів внутрішнього згорання, котельного палива, пластифікатору для каучуків та ін.

У другому розділі наведені фізико-хімічні характеристики рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (промислова установка компанії ТОВ «ВЕСТ ГРІН ЕНЕРДЖІ», Дрогобицький р-н, Львівська обл.), бітуму марки БНД 70/100 (ПАТ «Укртатнафта», м. Кременчук, Полтавська обл.), до складу якого вводили синтезовані модифікатори, а також фізико-хімічні характеристики та фракційний склад газового конденсату (Пролетарська тимчасова замірно-сепараційна установка, Магдалинівський р-н, Дніпропетровська обл.). Розділ містить принципову схему промислової установки піролізу відпрацьованих автомобільних шин та загальну методику її роботи; методику та лабораторну установку фракційної перегонки рідких продуктів піролізу; методику отримання модифікаторів бітумів та модифікованих бітумів, а також методику екстракції бензинової фракції. Визначення фізико-технологічних показників піролізної рідини, отриманих світлих фракцій, дорожніх та модифікованих бітумів проведено за стандартизованими методиками. Наведені характеристики приладів, що використані для визначення властивостей та складу рідких продуктів відпрацьованих автомобільних шин (рентгенофлуоресцентний аналіз; прилад ElvaX Light SDD, Elvatech) та бензинових фракцій (хроматографічний аналіз; хроматографи Crystal 2000M, Кристал-4000M-ЛЮКС, Shimadzu GCMS-QP2020).

У третьому розділі приведені дані дослідження рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин: фракція < 140 °С, фракція $140 - 200$ °С, фракція > 200 °С. Встановлено, що первинна піролізна рідина не відповідає вимогам ДСТУ 4058-2001 щодо пічних палив, тоді як відгонка низькокиплячих вуглеводнів до 200 °С дозволяє використовувати залишок (третя фракція), як ефективне котельне паливо (табл. 3.2, с. 67). З використанням хроматографічного аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено, що фракції < 140 °С та $140 - 200$ °С мають велику кількість алкенів та аренів, відповідно, 42,7 та 39,7 % і не відповідають сучасним екологічним вимогам до бензинів (табл. 3.4, с. 68). З метою усунення цього недоліку, а саме зменшення алкенів та аренів, дисертант досліджує переробку бензинових фракцій

(< 140 °С та 140 – 200 °С) без традиційної каталітичної гідрогенізації, яка застосовується на нафтопереробних заводах. Бензинові фракції оброблялись водним розчином стабілізованого формальдегіду (37 % мас.) в присутності хлоридної кислоти, як каталізатора, з отриманням смоли/модифікатора промислових бітумів. Вочевидь, це стосується ускладненого варіанту реакції Принса, а саме конденсації вищих заміщених алкенів та формальдегіду у присутності хлоридної кислоти з отриманням первинних 1,3-гліколів з низьким виходом:



Звісно, не можна виключати взаємодію аренів з формальдегідом з отриманням похідних бензилового спирту та їх поліконденсацію (211 посилання у списку літератури). В роботі не приведені кількісні дані стосовно загальної зміни алкенів та аренів до і після поліконденсації (с. 81). Дисертант у цьому контексті також не коментує зміну бромного числа (табл. 3.11), а приведені дані ІЧ-спектрів (рис. 3.5 – 3.8, табл. 3.12) для таких складних сумішей, на наш погляд, є не досить інформативними. Однак, додавання отриманого модифікатора до бітуму БНД 70/100 у кількості 1 % мас. призводить до зростання адгезії уже модифікованого бітуму (БНД 70/100 + R-1-3) в 1,46 рази (табл. 3.10). Таким чином, в результаті модифікації було отримано іншу марку бітуму, що має кращі адгезійні властивості, а саме марку БНД 60/90 (с. 79). З метою зменшення кількості ароматичних сполук була проведена екстракція фракції < 140 °С та 140 – 200 °С з використанням N-метилпіролідону як екстрагента. Отримані рафінат та екстракт мали різні фізичні характеристики (табл. 3.16) і за наведеними даними ІЧ-спектральних досліджень (рис. 3.13 – 3.20; табл. 3.17, 3.18) різний вміст алканів, алкенів, аренів та нафтенів.

У четвертому розділі проведені дослідження можливого практичного використання об'єднаної бензинової фракції п.к.–200 °С, характеристики якої приведені у табл. 4.1. Встановлено, що сама фракція п.к.–200 °С не відповідає

вимогам сучасних бензинів (табл. 4.1) і не може використовуватись як товарна продукція. Поліконденсацією фракції п.к.–200 °С формальдегідом в присутності хлоридної кислоти була отримана смола, як модифікатор товарних бітумів БНД-70/100, яка підвищує їх адгезію у 1,54 рази (табл. 4.7). Здобувачем встановлено, що взаємодія п.к.–200 °С з формальдегідом зменшує вміст алкенів і аренів у непрореагованому залишку після поліконденсації. Встановлено, що оптимальними умовами поліконденсації фракції п.к.–200 °С (модифікатор R-2-2, табл. 4.6) є:

- введення формаліну у кількості 7,5 % мас.;
- введення каталізатору HCl у кількості 3 % мас.;
- проведення процесу за температури 100 °С протягом 2 годин.

Досліджено селективну екстракцію різних компонентів/вуглеводнів фракції п.к.–200 °С з використанням N-метилпіролідону (NMP) та діетиленгліколю (ДЕГ). Встановлено оптимальні співвідношення фракції п.к.–200 °С для досліджених екстрагентів:

- для N-метилпіролідону 1 : 1 – 1 : 1,5
- для діетиленгліколю 1 : 15,

що забезпечує перерозподіл вихідних алкенів і аренів (фракція п.к.–200 °С) у кінцевому рафінаті та екстракті. Однак, при аналізі матеріальних балансів процесу екстракції N-метилпіролідонем (табл. 4.14) та ДЕГ (табл. 4.17) виникає питання, за рахунок чого досягається таке селективне розділення вуглеводнів. Адже у наведених таблицях кількість завантажених екстрагентів (NMP, ДЕГ) на початку екстракції та їх кількість у продуктах екстракції залишається незмінною. У табл. 4.14 завантажено NMP – 66,05, одержано – 66,05; у табл. 4.17 завантажено ДЕГ (1 : 5) – 486,17, одержано – 486,17. У такому контексті екстрагенти не беруть участь у селективному розділенні різнопланових вуглеводнів і це не є процесом екстракції. Здобувачем рекомендовано використовувати отримані рафінати лише як компоненти бензинів для двигунів внутрішнього згоряння.

У п'ятому розділі розроблені технологічні аспекти піролізної переробки відпрацьованих автомобільних шин з отриманням рідких продуктів

(РППВАШ), їх перероблення та можливе використання як:

- модифікаторів адгезії промислових бітумів;
- пластифікаторів гідроізоляційної мастики на основі поліуретанових полімерів;
- котельного палива (фракція > 250 °С);
- товарних бензинів, як продукту компаундування рафінату (35 % мас.) та фракції п.к.–180 °С газового конденсату Пролетарської тимчасової замірносепараційної установки Магдалинівського р-ну Дніпропетровської обл. (табл. 5.5). Отримані результати підтверджуються даними матеріальних балансів отримання модифікатора промислових бітумів (табл. 5.2); пластифікаторів гідроізоляційної мастики (табл. 5.3); котельного палива та товарних бензинів (табл. 5.5 та 5.7). Запропоновано модифікацію пілотної установки (рис. 5.1) переробки рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.

Обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендацій.

Наукові положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи коректно обґрунтовані та базуються на «класичних» закономірностях перероблення та дослідження нафтових продуктів. Достовірність отриманих експериментальних даних підтверджується використанням державних стандартизованих методик визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей отриманих рідких фракцій переробки піролізної рідини та технічних продуктів переробки для практичного використання. Також були використані сучасні методи дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів піролізу: ІЧ-спектроскопія високого розрішення, рентгенофлуоресцентний та хроматографічний аналізи. Достовірність та обґрунтованість одержаних наукових результатів підтверджується і їх обговореннями на 9 міжнародних науково-технічних конференціях (2021 – 2024 рр.).

Наукова новизна одержаних результатів:

- встановлено із використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-спектроскопії, хроматографії) склад бензинових фракцій, виділених із рідких

продуктів піролізної переробки відпрацьованих автомобільних шин, що, переважно, складались із ненасичених – 57,76 % мас., ароматичних – 29,90 % мас., насичених – 10,14 % мас. та нафтових – 2,21 % мас. вуглеводнів;

- встановлено можливість шляхом обробки формальдегідом. та селективними розчинниками одержувати з бензинових фракцій адгезійні добавки до дорожніх бітумів та ароматизовані пластифікатори. При цьому зменшується вміст у бензинових фракціях аренових і олефінових компонентів, що покращує їх стабільність та екологічні характеристики у випадку подальшого застосування як компонентів товарних бензинів;

- вивчено вплив складу сировинної суміші на процес поліконденсації компонентів бензинових фракцій і формальдегіду в присутності хлоридної кислоти та показано, що оптимальними, з точки зору виходу та подальшого застосування одержуваних смол, можна вважати вміст формаліну 7,5 % мас. та вміст каталізатора – 3 % мас. на вихідну сировину;

- досліджено вплив співвідношення розчинник : сировина на процес екстракційного розділення бензинових фракцій і показано, що оптимальним можна вважати відношення 1 : 1,5 у випадку застосування N-метилпіролідону та 1 : 15 для діетиленгліколю;

- розроблено експериментально-статистичні математичні залежності, що дають змогу розраховувати вміст вуглецю у аренових, алканових і ненасичених структурах бензинових фракцій та продуктів їх перероблення.

Практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи.
Розроблено основи технології отримання товарних бензинів, паливних мазутів та смоли на основі формальдегіду з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин без використання водню та гетерогенних каталізаторів.

Внаслідок відділення від рідких продуктів піролізної переробки відпрацьованих автомобільних шин методом конденсації або ректифікації бензинових фракцій можна одержувати залишок $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, який повністю відповідає вимогам вітчизняних, закордонних та міжнародних нормативних документів (ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011 та ISO 8217:2017) до паливних мазутів.

При обробці бензинових фракцій формальдегідом та селективними полярними розчинниками отримано рафінат, змішування якого з легким газовим конденсатом діє можливістю одержувати бензин, що за основними показниками відповідає марці Євро-4 за ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови».

Смоли, отримані під час поліконденсації компонентів бензинових фракцій рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин та формальдегіду, при додаванні до дорожнього бітуму покращують щепленість зі скляними пластинами з 54 % до 83 %, що відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними».

Повнота викладення основних результатів дисертаційної роботи в опублікованих працях.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 13 наукових працях: 2 статті входять до фахових видань України; 2 статті опубліковані у періодичних виданнях іноземних держав, що включені до наукометричних баз Scopus та/чи Web of Science та 9 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації.

1. У першому розділі здобувач аргументовано показує актуальність роботи, але при цьому чітко не формулює задачі досліджень.

2. В методиці проведення піролізу відпрацьованих автомобільних шин здобувач констатує, що «реторти працюють в періодичному режимі, тоді як вся установка піролізу, в цілому, працює в безперервному режимі». Яка все-таки стадія процесу є лімітуючою та визначає загальну продуктивність установки?

3. Лабораторна установка атмосферної перегонки рідких продуктів піролізної переробки відпрацьованих автомобільних шин (рис. 2.3, стор. 56) приведена з помилкою, а саме як ізольована система.

4. Процес екстракції бензинових фракцій екстрагентами N-метилпіролідонном і діетиленгліколем (табл. 3.15; табл. 4.14; табл. 4.17) потребує додаткового роз'яснення, адже у наведених матеріальних балансах кількість екстрагента до і після розділення бензинових фракцій на рафінат і екстракт залишається однаковою.

5. Не зрозуміло, чому здобувач не пояснює можливість взаємодії алкенів з формальдегідом за реакцією Прінса у присутності хлоридної кислоти, адже ця реакція є добре відомою та дослідженою для таких систем.

6. Теза стосовно того, що три заміщені арени не можуть вступати у реакцію електрофільного заміщення (стор. 81), є дискусійною, оскільки у такому разі необхідно розглядати можливість проходження «узгодженого» або «неузгодженого» електрофільного заміщення.

7. З метою зменшення кількості ароматичних сполук проведена екстракція фракції $< 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $140 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ з використанням N-метилпіролідонону і діетиленгліколю. Отримані рафінат і екстракт мали різні фізичні характеристики (табл. 3.16) та за наведеними ІЧ-спектральними даними (рис. 3.13 – 3.20; табл. 3.17, 3.18) – різний вміст алканів, алкенів, аренів та нафтенів. Було б логічним отримані дані спектральних досліджень підтвердити хроматографічними дослідженнями рафінату та екстракту у порівнянні із вихідними фракціями $< 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $140 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8. За показниками, що наведені у табл. 2.4, газовий конденсат (фракція п.к.– $180\text{ }^{\circ}\text{C}$) сам може використовуватись як бензин марки «Євро-4». Чи є економічно доцільним отримання компаундованих бензинів (табл. 5.5), адже в останньому випадку вміст сірки збільшується від 16 мг/кг (табл. 2.4) до 28 мг/кг (табл. 5.7)?

Висловлені зауваження не стосуються суті наукових положень та результатів досліджень і не впливають на її наукову новизну, практичну цінність та загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Висновки щодо дисертаційної роботи.

Аналіз дисертаційної роботи, анотації, опублікованих наукових праць дають підстави вважати, що дисертаційна робота Липка Ю. В. «Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин» є завершеним самостійним дослідженням.

За актуальністю тематики досліджень, рівнем наукової новизни, отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень і висновків та їх достовірністю робота відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), Порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 року (із змінами), а її автор, Липко Юрій Васильович, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 – Хімічна технологія та інженерія.

Офіційний опонент,
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри екології, хімії та
технологій захисту довкілля
Вінницького національного
технічного університету



Ольга ГОРДІЄНКО

Підпис Гордієнко О. А.

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар,
канд. техн. наук, доцент



Інна ВІШТАК