

## **ВІДГУК**

офіційного опонента д.т.н., професора Григорова Андрія Борисовича  
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 – хімічні технології та інженерія

### **Актуальність теми.**

Сьогодні відпрацьовані автомобільні шини відносяться до багатотоннажних відходів які утворюються при експлуатації автомобільного транспорту. Відпрацьовані автомобільні шини є джерелом тривалого забруднення навколишнього середовища, оскільки вони не піддаються швидкому біологічному розкладання; вони є вогнебезпечними та, в окремих випадках, можуть служити джерелом інфекційних захворювань. Відповідно до Закону України «Про управління відходами» № 2849-ІХ від 13.12.2022 відпрацьовані автомобільні шини як промислові відходи (IV клас небезпеки), потребують своєї обов'язкової утилізації.

Слід відмітити, що лише 30 % від загального об'єму відпрацьованих автомобільних шин піддається кваліфікованій утилізації шляхом їх спалювання для отримання теплової енергії та у механічному подрібненні у крихту, яка знаходить своє широке застосування у різних галузях промисловості. При цьому, спалювання є екологічно небезпечним методом утилізації, а механічне подрібненні у крихту не дозволяє залучити до переробки значні обсяги цих відходів. Тому, в останні роки свій бурний розвиток переживає технологія утилізації відпрацьованих автомобільних шин шляхом їх низькотемпературного піролізу, спрямованого на отримання рідких продуктів, що після їх очищення від небажаних компонентів

(сірковмісних сполук, олефінових та ароматичних вуглеводнів) є перспективними в якості сировини для виробництва різних видів палив, зокрема моторних.

Саме розробці технології отримання товарних бензинів, паливних мазутів та смол на основі формальдегіду з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин присвячена дисертаційна робота Липка Ю.В. «Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин». Реалізувати цю технологію запропоновано без використання водню та дорогих гетерогенних каталізаторів, що в умовах війни в Україні набуває свого особливо важливого значення.

На підставі всього викладеного вище, вважаю, що актуальність обраної теми дисертаційного дослідження Липка Ю.В. «Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин» не викликає жодного сумніву. Актуальність обраної теми дисертаційного дослідження підтверджується і тим, що окремі частини роботи виконано в рамках науково-дослідної роботи «Розробка «зелених» технологій використання низькометаморфізованих горючих копалин України» (державний реєстраційний номер: 0124U000516).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.**

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Липка Ю.В. в достатній мірі обґрунтовані як з наукового та і з технічного погляду. Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій базується на методах критичного та системного аналізу, обробка експериментальних даних, зокрема розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі, проводилися з використанням методів математичної статистики.



Проведення експериментальних досліджень для визначення фізико-хімічних показників якості рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин проходило згідно з ISO, ДСТУ.

#### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність отриманих теоретичних результатів підтверджується результатами проведених експериментальних досліджень з використанням сучасного обладнання: хроматографів Crystal 2000M, Кристалл-4000М-ЛЮКС та Shimadzu GC-MS-QP 2020; РФА-спектрометрів ElvaX Light SDD, Elvatech; спектрометрів PerkinElmer FT-IR Spectrum Two з Universal Attenuated Total Reflectance Accessory (UATR).

Нові наукові результати застосовані при розробки рекомендацій щодо виробництва товарних моторних та котельних палив що відповідають нормативним документам: для паливних мазутів (ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011 та ISO 8217:2017); для автомобільних бензинів Євро-4 (ДСТУ 7687:2015).

#### **Наукова новизна дисертаційної роботи.**

Дослідження за темою дисертації дозволили вперше отримати низку наукових результатів:

- за допомогою ІЧ-спектроскопії та хроматографії із застосуванням маспектрометричного детектора здійснено детальний якісний і кількісний аналіз 22 бензинових фракцій (БФ), що виділені з РППВАШ. Встановлено, що вони складаються, в основному, з ненасичених та ароматичних сполук, а саме: ароматичних – 29,90 % мас., парафінових – 10,14 % мас., ненасичених – 57,76% мас., нафтонових – 2,21 % мас. (в перерахунку на 100 %); водночас кількості ідентифікованих сполук, в середньому, становили 87,90 % мас. та 58,24 % мас. для фр. п.к.-140 та 140-200 °С, відповідно;

- встановлено можливість з допомогою обробки формальдегідом та селективними розчинниками одержувати з БФ адгезійні додатки до дорожніх

бітумів та ароматизовані пластифікатори. При цьому вдається зменшити вміст у БФ аренових і олефінових компонентів, тим самим покращити їх екологічні характеристики і стабільність у випадку подальшого їх застосування як компонентів товарних бензинів;

- вивчено вплив складу сировинної суміші на процес поліконденсації компонентів БФ і формальдегіду за присутності каталізатора (хлоридна кислота) та показано, що оптимальними, з точки зору виходу та подальшого застосування одержуваних смол, можна вважати вміст формаліну 7,5 % мас. на сировину, вміст каталізатора – 3% мас. на сировину;

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

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

### **Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання**

Розроблено основи технології отримання товарних бензинів, паливних мазутів та смоли на основі формальдегіду з рідких продуктів піролізу ВАШ без використання водню та дорогих гетерогенних каталізаторів.

Внаслідок відділення від РППВАШ, методом конденсації або ректифікації, БФ можна одержувати залишок  $> 200$  °С, який повністю відповідає вимогам 23 вітчизняних, закордонних та міжнародних нормативних документів (ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011 та ISO 8217:2017) до паливних мазутів.

Шляхом обробки бензинових фракцій формальдегідом та селективними полярними розчинниками вдається отримати рафінат, після змішування якого з легким газовим конденсатом одержується бензин, що за



основними показниками відповідає марці Євро-4 за ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови».

1. Смоли, отримані під час поліконденсації компонентів БФ 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».

2. На основі здійснених досліджень запропоновано напрямки удосконалення і реконструкції «типової» установки піролізу ВАШ.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі технології переробки нафти, газу та твердого палива Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»).

Практичну значимість отриманих результатів також підтверджено актом випробування котельного палива на відповідність діючій нормативній, який був виданий ТОВ «ВЕСТ ГРІН ЕНЕРДЖІ».

#### **Повнота викладення результатів в опублікованих працях.**

Основні матеріали дисертаційної роботи представлені у 13 друкованих наукових праць, з яких: 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, 9 тез доповідей опублікованих у збірниках матеріалів конференцій.

Участь здобувача у роботах, що опубліковано у співавторстві, зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають пункту 8 Порядку присудження ступеня доктора філософії.

### **Аналіз змісту і структури дисертаційної роботи.**

Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 178 сторінок. Дисертація містить 57 таблиць, 37 рисунків, 219 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 87 сторінок.

У **ВСТУПІ** представлено обґрунтування актуальності обраної теми дисертаційної роботи; наведено зв'язок роботи з існуючими науковими програмами та темами; сформульована мета та відповідні до неї завдання дослідження; представлено характеристику методів дослідження, сформульовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; визначено особистий внесок здобувача; представлена апробація результатів дисертаційної роботи; характеристика публікацій за темою дисертаційної роботи; структура і обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі дисертаційної роботи «**МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН І ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**» здійснено критичний аналіз існуючої в світовій технічній літературі інформації щодо методів раціональної утилізації відпрацьованих автомобільних шин. Представлено характеристику і застосування продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин, сформульовано напрямки наукових досліджень.

У другому розділі «**ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЗДІЙСНЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ**» наведено характеристику обраної для дослідження сировини: відпрацьованих автомобільних шин (ВАШ); газовий конденсат (ГК). Наведено характеристики рідких продуктів піролізу ВАШ та фракційний склад; перелік реактивів, що використовувалися для проведення синтезу і аналізів; методики проведення експериментів, аналізу вихідних речовин і продуктів, проведення розрахунків.



У третьому розділі **«РОЗРОБКА НАПРЯМКІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ»** обґрунтовано вибір методів, напрямків переробки сировини та бензинових фракцій. На основі стандартних методів аналізу та ІЧ-спектроскопічного аналізу отриманих фракцій (п.к.-140 °С, 140-200 °С, >200 °С) було встановлено, що необхідним є видалення ненасичених і ароматичних сполук з бензинових фракцій. При цьому, під час поліконденсації з формальдегідом фр. п.к.-140 °С і фр.140-200 °С в присутності каталізатора (концентрована хлоридна кислота) було отримано смоли (модифікатори бітуму). Так, при модифікації окисненого бітуму марки БНД 70/100 отриманими смолами було виявлено, що додавання 1% мас. модифікатора до бітуму призвело до підвищення адгезії бітуму з 54% до 79%, що дозволяє віднести отриманий бітум до марки БНДА 60/90.

Наведено характеристику методів розділення рідких продуктів піролізу ВАШ. Встановлено, що для розділення бензинових фракцій методом екстракції застосовували N-метилпіролідон. Визначено, що для вилучення бензинових фракцій бажано використовувати дистиляцію з дефлегмацією, що дає змогу чіткіше розділити продукти піролізу.

У четвертому розділі **«МЕТОДИ ЗАСТОСУВАННЯ БЕНЗИНОВИХ ФРАКЦІЙ, ОДЕРЖАНИХ З РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ»** встановлено, що фр. п.к.-200 °С не відповідає нормативним документам до бензину, тому вміст ароматичних і ненасичених сполук необхідно знижувати. З фр. п.к.-200 °С отримано смолу, яку можна використовувати, як модифікатор бітумів. Оптимальним складом реакційної суміші для отримання модифікатора можна вважати вміст формаліну 7,5 % мас., а каталізатора – 3 % мас. При цьому вдається отримувати бітум з адгезією до скла на рівні 83 %. Шляхом екстракції із застосуванням N-метилпіролідон чи ДЕГу можна отримати продукт (рафінат), який характеризується нижчим вмістом ароматики та дещо нижчою кількістю ненасичених відносно вихідної бензинової фракції. Визначено, що співвідношення сировини до розчинника 1:1-1:1,5 (Nметилпіролідон) та 1:15 (ДЕГ) слід вважати

оптимальними, а N-метилпіролідон має значно кращу розчинну здатність від ДЕГу та приблизно таку ж саму селективність. Експериментально доведено, що отримані рафінати характеризуються достатньо високими значеннями густини та бромного числа, тому можуть використовуватися лише як компоненти бензину.

У п'ятому розділі «**ПЕРЕРОБКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН**» розраховано матеріальні баланси отримання бензину, пластифікатора, котельного палива та модифікатора, які одержано з РППВАШ. Вищевказані продукти було отримано у наступних кількостях, % мас. у розрахунку на РППВАШ: товарний бензин – 36,82 % мас., котельне паливо – 70,97 % мас., модифікатор – 2,49 % мас., екстракт – 14,03 % мас.

Також запропоновано застосування екстракту, як пластифікатор до гідроізоляційної мастики на основі поліуретанових полімерів та модернізацію дослідно-промислової установки схему утилізації відпрацьованих шин з метою удосконалення переробки РППВАШ з отриманням бензинів, адгезійних модифікаторів та котельного палива, пластифікатор.

Висновки до розділів та до роботи сформульовано чітко та відповідають поставленим меті та задачам, а також змісту розділів та дисертації.

Список використаних джерел, якій складається з 219 найменувань, є достатньо повним та включає в себе вітчизняні та закордонні видання.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

#### **Академічна доброчесність.**

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



Усі результати, що виносяться автором на захист, отримано самостійно та відображено в опублікованих роботах. У роботах, що опубліковано у співавторстві, Липку Ю.В. належать тільки ті ідеї, положення та розрахунки, що отримано їм самостійно.

### **Зауваження та дискусійні положення.**

1. В пункті «методи дослідження» (стр. 21) не наведена інформація про програму, яка використовувалась для обробки експериментальних даних.
  2. Не досить вдало сформульований перший пункт наукової новизни (стр. 21). Ці дослідження можна охарактеризувати як ті, що набули подальшого розвитку.
  3. В дисертаційній роботі відсутня інформація щодо попередньої підготовки відпрацьованих автомобільних шин, їх очищення, подрібнення тощо. Адже ці процеси також впливають на склад та якість отриманих РППВАШ.
  4. Не зрозуміло, чи здійснювалося перемішування реакційної суміші при синтезі смол (стр. 55). За якими ознаками визначалось закінчення синтезу? Лише за тривалістю процесу?
  5. Який прилад використовували для модифікування бітуму отриманими смолами?
  6. Чи враховувався ефект накладення температур кипіння фракцій при їх розділенні?
  7. В таблицях 3.1, 3.19, 5.1, 5.4, 5.5 (стр. 65, 101, 139, 141) де наведено данні щодо матеріальних балансів процесів не враховані втрати. Чи дійсно їх не було?
  8. Гістограми залишків (стр. 121-124) доцільно б було розмістити у додатках.
  9. Відсутні данні щодо розрахунків показників техніко-економічної ефективності запропонованого виробництва.
- Вказані недоліки носять рекомендаційний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної дисертаційної роботи.

### Висновок.

Дисертаційна робота Липка Юрія Васильовича «РОЗРОБКА МЕТОДІВ ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою яка розв'язує важливу науково-практичну задачу, присвячену розробці нових ефективних методик застосування рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ).

Подана дисертаційна робота «РОЗРОБКА МЕТОДІВ ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН» відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії (PhD), а саме вимогам п.п. 6, 7, 8, 9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ від 12.01.2022 р. №44, а здобувач Липко Юрій Васильович заслуговує присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 - хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

професор кафедри технологій переробки  
нафти, газу та твердого палива

Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»

доктор технічних наук, професор



Андрій ГРИГОРОВ

Підпис <i>проф. Андрій Григоров</i>	<b>ЗАПЦЕВ Ю. І.</b>
ЗАСВІДЧУЮ: ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"	
" " " " 20__ р.	