

ВІДГУК

офіційного опонента д.т.н., професора Григорова Андрія Борисовича
на дисертаційну роботу

ПОПИТАЙЛЕНКО ДАРИНИ ВОЛОДИМИРІВНИ
«БІОЛОГІЧНО ІНЕРТНІ МОДИФІКОВАНІ ЕСТЕРАМИ
КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПАЛИВНІ КОМПОЗИЦІЇ»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми. Існуюча, на сьогоднішній день, гостра нестача класичної вуглеводневої сировини, сприяє розвитку технологій, які передбачають розширення сировинної бази процесу виробництва моторних палива за рахунок використання альтернативної сировини, зокрема рослинного походження.

Одним із перспективних напрямків розвитку технології дизельних плив з рослинної сировини – біодизелю, вважається виробництво естерів жирних кислот, зокрема метилових або етилових ефірів жирних кислот (FAME — Fatty Acid Methyl Esters, FAEE — Fatty Acid Ethyl Esters).

Основними перевагами від використання естерів жирних кислот можна вважати: відновлюваність сировинного ресурсу (сировиною для виробництва FAME є рослинні олії (соняшникова, соєва, ріпакова, пальмова) та відпрацьовані жири, що робить біодизель відновлюваним видом пального); зниження шкідливих викидів (SO_x , CO, CH і CO_2 та твердих частинок); біорозкладність і нетоксичність (естери жирних кислот біологічно розкладаються в навколишньому середовищі в десятки разів швидше, ніж мінеральне дизельне паливо); сумісність із існуючими двигунами (FAME можна використовувати як добавку до дизельного палива (наприклад, B5, B10, B20) або як чисте паливо (B100) без значних модифікацій двигуна);

розвиток сільського господарства (сприяє економічному зростанню аграрного сектору).

Разом з тим, використання естерів жирних кислот у якості біодизельного палива існує і ряд суттєвих недоліків: естери жирних кислот мають тенденцію до окиснення під час зберігання; підвищена в'язкість та температура застигання; корозійність і агресивність до матеріалів.

Незважаючи на певні технологічні виклики застосування естерів жирних кислот у дизельних паливах сприятиме декарбонізації транспорту, що є важливою складовою «зеленої трансформації» економіки та дозволяє знизити залежність від викопного палива та негативний вплив продуктів його згоряння на довкілля.

Таким чином, дисертаційна робота Попитайленко Д.В. яка спрямована на дослідження впливу біологічно інертних паливних композицій, модифікованих естерами карбонових кислот на полімерні матеріали та протидію мікробіологічному ураженню, є досить актуальною, оскільки дозволяє забезпечити стабільність моторних палив при зберіганні та їх експлуатації.

Актуальність обраної теми дисертаційного дослідження підтверджується і тим, що окремі частини роботи виконано в межах науково-дослідних проектів: № 17150799 «Вплив компонентів, присадок на фізико-хімічні властивості альтернативних сумішевих палив», № 17/180899 «Переробка традиційних та альтернативних енергоресурсів» (державний реєстраційний номер 0118U000915), №35/200599 «Переробка енергоресурсів та інноваційних полімерних і еластомерних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0120U100704).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі. Положення, висновки і рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі Попитайленко Д.В. з наукового та технічного погляду, в достатній мірі є обґрунтованими. Обґрунтованість наукових положень, висновків і

рекомендацій підтверджується коректною постановкою завдань досліджень, результатами проведених експериментальних досліджень, а також апробацією результатів дисертаційної роботи (13 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня).

Достовірність результатів досліджень. Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджується тим, що при вивченні стану питання застосовувався метод критичного аналізу, при формуванні теоретичних положень – аналіз, синтез, узагальнення та гіпотетико-дедуктивний метод.

Достовірність результатів експериментальних досліджень підтверджується тим, що визначення фізико-хімічних характеристик палив та полімерних матеріалів проводили згідно вимог ДСТУ, ГОСТ та ASTM. Для визначення групового складу дизельного палива використано розрахунковий метод n-d-M. Розробка математичної моделі, котра дозволяє визначити мінімально ефективну концентрацію біоциду в сумішевому паливі, проводилася методом регресійного аналізу за допомогою системи для статичного аналізу даних STATISTICA 10. Визначення ступеня мікробіологічного ураження палив проводилося за ново розробленою методикою, яка враховує переваги та недоліки існуючих методів для визначення мікробіологічного забруднення. Визначення основних компонентів біоцидної присадки проводилося методом газової хроматографії. Дослідження стійкості полімерних матеріалів в середовищі сумішевих палив проводили відповідно ДСТУ ISO 1817:2019

Наукова новизна дисертаційної роботи.

1. Уперше розроблена сумішева паливна композиція модифікована естерами карбованих кислот біологічно інертна.

2. Уперше запропоновано в якості біоцидної присадки кубові залишки ректифікації бутилових спиртів.

3. Удосконалено метод виділення та ідентифікування штамів мікроорганізмів, які є активними деструкторами біологічно-інертних паливних композицій з додаванням естерів карбонових кислот.

4. Визначено особливості кінетичних закономірностей набрякання полімерних матеріалів при контакті із сумішевою паливною композицією. Підібрані полімерні матеріали стійкі до впливу естерів карбонових кислот. Запропоновано використовувати константи Хагінса в якості критерію придатності полімерних матеріалів до використання в двигунах, які працюють на сумішевому паливі.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання. В результаті проведених досліджень:

- Уперше розроблено методику кількісного визначення ступеня мікробіологічного ураження сумішевих палив, що враховує природу палива.

- За отриманими результатами дослідження одержано Патент України на винахід 127003. «Сумішеве біодизельне паливо з біоцидною добавкою», де пропонується використовувати кубові залишки ректифікації бутилових спиртів в якості біоцидної присадки в кількості 0,5-7 % мас.

- Розроблені технічні умови та запропоновано принципову технологічну схему процесу компаундування сумішевої паливної композиції.

- Розроблено математичну модель, що дозволяє визначати оптимальний склад біологічно інертних паливних композицій.

- Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальному процесі на кафедрі технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ННІ УДХТУ Українського державного університету науки та технологій в матеріалах дисциплін «Технології виробництва альтернативних палив», «Сучасні технології модифікації, оптимізації складу й експлуатаційних властивостей моторних палив» за спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та підтверджені випробуваннями ТОВ «ПАСІПОЛ».

Повнота викладення результатів в опублікованих працях. Результати дисертації викладено у 21 друкованій роботі, серед них: 6

наукових статей (з них 4 проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus, 1 стаття опублікована у закордонному періодичному виданні, 1 стаття у фаховому виданні України), 1 розділ колективної монографії, 13 тез та матеріалів доповідей на наукових конференціях, 1 патент на винахід.

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. Дисертація складається із анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (163), 4 додатків (А, Б, В, Г), містить 35 рисунків, 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 162 сторінки.

У *вступі* доведена актуальність дисертаційної роботи, вказаний зв'язок даної роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри ТПП та ПМ, узагальнені об'єкт, предмет, мета і задачі дослідження, обґрунтована новизна та практичне значення отриманих результатів, виділений особистий внесок здобувача та апробація результатів дисертаційної роботи.

В *першому розділі* проведений критичний аналіз досліджень за темою дисертаційної роботи, охарактеризований сучасний стан використання метилових естерів жирних кислот, наведені основні властивості палив для дизельних двигунів та порівняльна характеристика альтернативного та мінерального дизельних палив, висвітлені проблеми, пов'язані з гігроскопічністю МЕЖК, схильністю до мікробіологічного ураження. Проаналізовано існуючі методики визначення мікробіологічного забруднення, визначені їх основні переваги, недоліки та межі використання. Розглянуто вплив МЕЖК на полімерні матеріали паливної системи.

В *другому розділі* охарактеризовані об'єкти дослідження, наведені методи аналізу піддослідних зразків, описані методики проведення кожної стадії експерименту. На основі комбінації існуючих методів визначення

мікробіологічного ураження розроблено методику якісного та кількісного визначення ступеня мікробіологічного (бактеріального та мікологічного) ураження палив.

В *третьому розділі* розглянуто процес деградації альтернативного палива рослинного походження (ріпакового та соняшникового) під впливом мікроорганізмів. Встановлені кількісні та якісні характеристики мікробіологічного ураження традиційних та альтернативних дизельних палив. Дизельне паливо та метилові естери жирних кислот з соняшникової олії характеризуються середнім ступенем мікологічного ураження (1389 КУЕ/л та 5278 КУЕ/л відповідно), в той же час альтернативне паливо на основі ріпакової олії характеризується сильним мікологічним забрудненням (21667 КУЕ/л). Ідентифіковані мікроорганізми, які є найбільш активними деструкторами палив та матеріалів двигуна. У всіх досліджуваних зразках палива були виявлені бактерії роду *Pseudomonas*, котрі здатні використовувати вуглеводні в якості енергії. В МЕЖК на основі соняшникової та ріпакових олій були ідентифіковані гриби родів *Cladosporium Resinae* та *Aspergillus*. Досліджено вплив запропонованої біоцидної присадки на пригнічення росту мікроорганізмів.

На основі отриманих результатів розроблено чисельний метод визначення ефективної концентрації присадки для сумішевих палив із різною концентрацією МЕЖК. Визначено що в діапазоні концентрацій МЕЖК 0..30% ефективна концентрація присадки на основі кубового залишку ректифікації бутилових спиртів становить 5..8% для МЕЖК з соняшникової олії та 2..8% для МЕЖК з ріпакової олії.

В *четвертому розділі* досліджені зміни механічних (міцність на розрив) та сорбційно-дифузійних властивостей полімерних матеріалів при контакті із сумішевими паливами різного складу. При взаємодії оливобензостійкої гуми з МЕЖК на основі ріпакової олії спостерігається зниження міцності на розрив з 9,96 МПа до 9,39 МПа. Порівняно властивості полімерних матеріалів марок БНК-26, поліуретану, поліхлоропрену та

полісечовини. Встановлено, що найсильнішого руйнівного впливу внаслідок контакту із сумішеvim паливом зазнають поліуретан (зниження умовної міцності на розрив після 10 днів становить 67%) та полісечовина (47%), водночас, бутадієн-нітильний каучук БНК-26 (9%) майже не змінив свої міцнісні характеристики. Отримано кінетичні рівняння для прогнозування поведінки полімерних матеріалів при контакті із сумішеvim паливом за різних температур. Вивчені особливості кінетичних закономірностей набрякання полімерних матеріалів різної хімічної будови в сумішевому дизельному паливі. Встановлено, що для будь-яких температурних умов процес перебігає в дві стадії – активної (перші 3 доби) та повільної (3..30 днів). Стійкість до набрякання за робочої температури дизельного двигуна падає в ряді БНК-26—поліхлоропрен—полісечовина—поліуретан (константа швидкості першої стадії набрякання 0,0294, 0,0615, 0,0731, 0,0771 год.⁻¹ відповідно). Дана закономірність зберігається для другої стадії набрякання (константи швидкості становлять 0,0082 год.⁻¹ для БНК-26 та 0,0171 год.⁻¹ для поліхлоропрену, в той час як зразки полісечовини та поліуретану руйнуються протягом перших 96 та 72 годин відповідно). Визначено вплив естерів жирних кислот та біоцидної присадки в складі сумішевого дизельного палива на стійкість полімерних матеріалів з урахуванням їх будови та температурного фактора. Визначено, що полімерний матеріал на основі каучуку БНК-26, який характеризується максимальним параметром розчинності $(22,54 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2})$, є найбільш стійким по відношенню до паливних композицій, що містять метилові естери жирних кислот.

Висунута гіпотеза щодо залежності олівостійкості полімерних матеріалів від їх параметра розчинності та різниці між ним та параметром розчинності паливних композицій.

В *п'ятому розділі* обґрунтовано доцільність використання розробленої методики для контролю якості сумішевих палив на предмет мікробіологічного забруднення. Запропонована паливна композиція з покращеною стійкістю до мікробіологічного ураження, яка складається з

МЕЖК (5..30%), дизельного палива (62..94%) та біоцидної присадки (1..8%). Запропоновано принципову технологічну схему установки виробництва сумішевого палива з біоцидною присадкою. Проведено техніко-економічний аналіз, встановлено, що виробництво сумішевого дизельного палива на основі метилових естерів жирних кислот та компонентів рослинного походження є економічно доцільним та інвестиційно привабливим. Розрахунки показали рентабельність проєкту (індекс рентабельності=9,37 грн), швидку окупність та значний прибуток при раціональному виборі сировини.

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 163 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. Поршень 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, Попитайленко Д.В. належать тільки ті ідеї, положення та розрахунки, що отримано нею самостійно.

Зауваження та дискусійні положення.

1. Інформацію щодо основних методів виявлення мікробіологічного забруднення палива доцільно навести в 2 розділі дисертаційної роботи.

2. Згідно ДСТУ 7688:2015 «ПАЛИВО ДИЗЕЛЬНЕ ЄВРО. Технічні умови», густина дизельного палива вимірюється за температури 15 °С, кінематична в'язкість за температури 40 °С. Чому для визначення цих показників обрана температура 20 °С?

3. В таблиці 2.1. (стор. 55) наведено значення фізико-хімічних характеристик конкретної марки дизельного палива? Здобувачка особисто їх визначала?

4. В розділі 2 відсутня інформація про засоби (кореляційний та регресійний аналіз, 3D моделювання тощо) пакету STATISTICA 10.0, які використовувалися для статистичної обробки експериментальних даних.

5. Розділі 3 «ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ СУМІШЕВОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА» доцільно б було доповнити інформацією про змінення фізико-хімічних характеристик сумішевого дизельного палива під час цього забруднення.

6. На сторінці 109 наведено технологічну схему компаундування сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою, але відсутні дані щодо режимів (температури, тривалості) компаундування.

7. Як визначається тривалість процесу компаундування сумішевого дизельного палива за схемою, що наведена на рисунку 5.1 (стор. 109)?

8. Відсутня інформація про технічну характеристику обладнання, яке застосовується для компаундування сумішевого дизельного палива з біоцидною присадкою.

9. На підставі чого було визначено, що доцільним, перспективним та більш екологічним видом палива є суміш, яка складається з 63% мінерального дизельного палива, 30% МЕЖК та 7% КЗРБС?

10. Для отриманої суміші, яка складається з 63% мінерального дизельного палива, 30% МЕЖК та 7% КЗРБС доцільно було б провести дослідження щодо її стабільності та зміні фізико-хімічних характеристик при зберіганні.

11. В тексті дисертаційної роботи присутні граматичні та технічні помилки та стилістичні недосконалості.

Вказані недоліки носять рекомендаційний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної дисертаційної роботи.

Висновок.

Дисертаційна робота Попитайленко Дарини Володимирівни «БІОЛОГІЧНО ІНЕРТНІ МОДИФІКОВАНІ ЕСТЕРАМИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПАЛИВНІ КОМПОЗИЦІЇ» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою яка вирішує актуальне науково-практичне завдання підтримання якості світлих нафтопродуктів в умовах довготривалого зберігання на підприємствах нафтопродуктозабезпечення.

Подана дисертаційна робота «БІОЛОГІЧНО ІНЕРТНІ МОДИФІКОВАНІ ЕСТЕРАМИ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ПАЛИВНІ КОМПОЗИЦІЇ» відповідає вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії (PhD), а саме вимогам пп. 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 здобувачка Попитайленко Дарина Володимирівна заслуговує присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 - Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

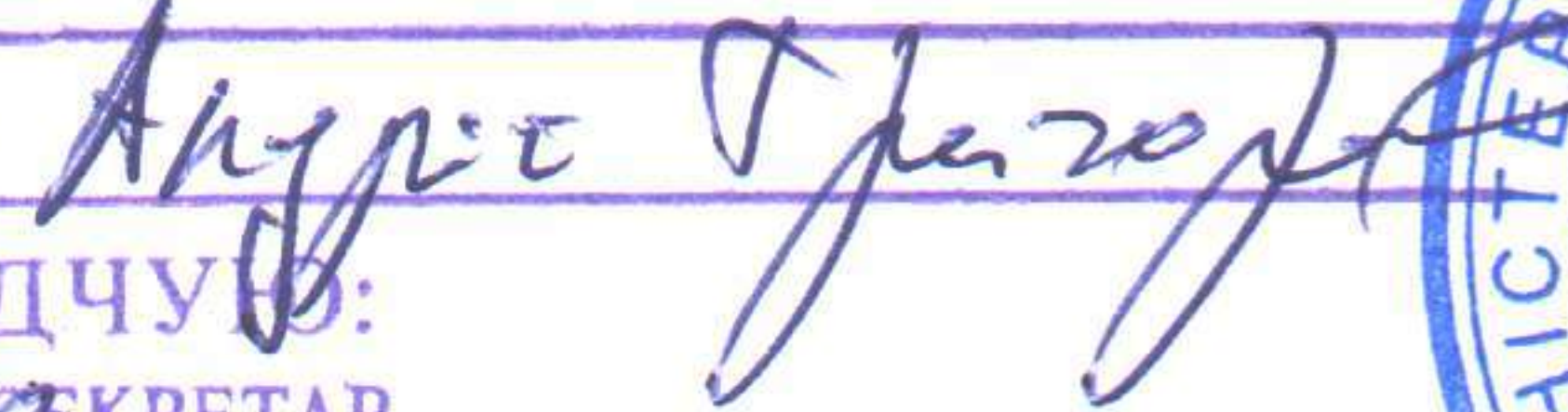
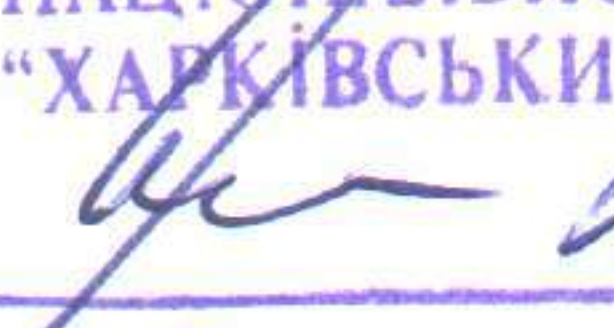
професор кафедри технологій переробки
нафти, газу та твердого палива

Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»,

доктор технічних наук, професор



Андрій ГРИГОРОВ

Підпис 
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
 
"18" 07 2025 р.

