

ВІДГУК

офіційного опонента доктора хімічних наук,
професора Ранського Анатолія Петровича
на дисертаційну роботу Гринишин Ксенії Олегівни «Одержання компонентів
моторних палив на основі продуктів переробки відходів термопластів»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – Хімічна технологія та інженерія,
галузі знань 16 – Хімічна інженерія та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Дисертаційна робота Гринишин К. О. присвячена дослідженню низькотемпературного піролізу полімерних відходів: поліетилену, поліпропілену та полістиролу з метою одержання максимальної кількості піролізної рідини/піроконденсату та дослідженню можливого використання отриманих світлих фракцій у складі моторних палив.

Актуальність цієї роботи очевидна і полягає в тому, що загальна кількість таких полімерних відходів в нашій країні щорічно зростає на 1,0 – 1,2 млн тон, а переробляється, як вторинна сировина, лише 10 – 15%. Тобто, кожного року кількість полімерних відходів збільшується і вони складають реальну загрозу навколишньому середовищі, забруднюючи при цьому ґрунти та водні басейни. Між тим, велика кількість полімерних відходів у світі в рамках циркулярної економіки переробляється з отриманням альтернативних джерел енергії: піролізної рідини, газової суміші та пірокарбону. Таким чином, в дисертаційній роботі здобувач вирішує важливу комплексну науково-практичну задачу, що стосується не лише дослідження низькотемпературного піролізу полімерних відходів з метою отримання альтернативних джерел енергії, а і з вирішенням важливої екологічної проблеми, яка пов'язана із зменшенням кількості полімерних відходів та їх неконтрольованого розповсюдження у навколишньому середовищі.

Дисертаційна робота виконана в рамках науково-дослідної роботи «Розроблення методів регенерації й утилізації відпрацьованих нафтопродуктів та одержання паливно-мастильних матеріалів з

відновлювальних джерел енергії» – № держреєстрації 0118U000414, що додатково підтверджує актуальність та практичну цінність отриманих здобувачем результатів.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Гринишин К. О. викладена на 134 сторінках машинописного тексту та складається із анотації, вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і одного додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 118 сторінок. Робота ілюстрована 47 таблицями та 13 рисунками. Список використаних джерел містить 108 найменувань.

Робота, що опонується, містить детальний огляд літератури за темою дисертації та великий об'єм експериментального матеріалу, що одержаний з використанням державних стандартних методів та сучасних методів дослідження.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформовано мету, задачі, об'єкт 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** проведено критичний аналіз найбільш поширених методів переробки полімерних відходів: захоронення, спалювання, механічної та хімічної (гідроліз, гліколіз, метаноліз) переробки та методу термодеструкції. Показано, що метод низькотемпературного піролізу дозволяє при переробці полімерних відходів одержувати максимальну кількість рідких вуглеводнів, а також є недорогим та простим у технологічному впровадженні. На підставі проведеного аналізу сформульовано задачі дисертаційних досліджень.

У **другому розділі** наведені фізико-хімічні характеристики досліджених полімерних відходів (ПЕ, ПП, ПС), методики експериментальних досліджень проведення процесу з описом лабораторних установок, а також дані по використанню термічного та рентгенофлуоресцентного спектрального аналізів.

У **третьому розділі** приведені дані термографічних досліджень ПЕ, ПП та ПС з використанням дериватографа Q – 1500 системи «Паулік-Паулік-

Ердей» (МОН, Угорщина) в атмосфері кисню повітря. Детальний аналіз отриманих термографічних (TG), диференційно термографічних (DTG) та диференційно термічних (DTA) даних підтвердив різну термічну стійкість досліджених полімерних відходів та став підґрунтям для оптимізації температурного інтервалу проведення процесу піролізу ПЕ, ПП та ПС. Для ПЕ – 410 °С, ПП – 380 °С та ПС – 400 °С. При цьому встановлено, що вихід рідкої фракції/піроконденсату при піролізі поліетилену складає 84,9% мас.; поліпропілену – 79,1% мас.; полістиролу – 86,8% мас. Для порівняння у випадку піролізу гумових відходів вихід піроконденсату склав лише 40,4% мас. Для піроконденсатів ПЕ, ПП та ПС, згідно до діючих стардартів, були визначені фізико-хімічні властивості та показано, що великі значення йодних чисел, відповідно, 85,9; 75,5 та 64,8 г/100 г, вказують на значну кількість ненасичених вуглеводнів у їх складі. Вихід бензинової фракції склав 21,2 – 62,6, дизельної 24,6 – 64,3, а залишків 12,2 – 14,5% мас. Максимальну кількість бензинової фракції (62,6% мас.) мав піроконденсат переробки ПС, а максимальну кількість дизельної фракції (64,3% мас.) піроконденсат переробки ПП. Результати проведених комплексних досліджень фізико-хімічних властивостей отриманих світлих фракцій підтверджують принципову можливість їх використання як компонентів моторних палив за умови їх додаткової переробки на нафтопереробних заводах.

У четвертому розділі наведені дослідження впливу температури та часу процесу на вихід світлих продуктів термодеструкції відходів ПЕ та ПП. Так, для ПЕ процес досліджували у трьох режимах: 1 – температура до 400 °С, час 65 хвилин; 2 – температура 420 °С, час 36 хвилин; 3 – температура 450 °С, час 28 хвилин. Подібні дослідження були проведені і для відходів ПП. Приведеними дослідженнями підтверджено, що збільшення температури піролізу відходів ПЕ та ПП приводить до зменшення виходу цільового піроконденсату та збільшення виходу газової фракції. Дистиляцією піроконденсатів ПЕ та ПП отримано бензинову та дизельну фракції світлих продуктів та, згідно до діючих стандартів, проведено дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

У п'ятому розділі наведені технологічні рекомендації (с. 103 – 105, табл. 5.1), як додаткові важелі для покращення якості бензинових та дизельних фракцій, що можуть бути використані як стандартні компоненти моторних олив. Для зменшення вмісту ненасичених вуглеводнів рекомендовано каталітичне гідрування, а для підвищення октанового числа – каталітичний риформінг. Розділ містить дані дослідження отриманого пірокарбону (зношені шини, ПС) у якості сорбенту при розливах нафти або нафтопродуктів. Сорбційна ємність пірокарбону із зношених шин складає 1,05 – 1,45 г/г (табл. 5.4), а пірокарбону із відходів ПС – 0,66 – 0,92 г/г (табл. 5.7). Наведені дані технологічного процесу піролізу полімерних відходів, технологічної карти процесу, матеріального балансу та розрахунку економічної доцільності проведення піролізу полімерних відходів.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій. Наукові положення, висновки та рекомендації дисертаційної роботи коректно обґрунтовані та базуються на основних положеннях загальної хімічної технології та закономірностях перероблення нафтових продуктів. Достовірність отриманих експериментальних даних підтверджується використанням державних стандартних методик визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей бензинової та дизельної фракцій, як складових компонентів моторних палив. Крім того, були використані сучасні методи дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих продуктів низькотемпературного піролізу: термографічний аналіз та рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз. Достовірність та обґрунтованість одержаних наукових результатів підтверджується і їх обговореннями на міжнародних науково-технічних конференціях (2021 – 2024 рр.)

Наукова новизна одержаних результатів:

- встановлено, що за вищих температур утворюється піроконденсат легшого фракційного складу, зокрема за температури 400 °С вміст в піроконденсаті піролізу поліетилену світлих фракцій складає 56,5% мас., а за температури 450 °С – 85,8% мас. У випадку піролізу поліпропілену

за 350 °C вміст світлих фракцій в піроконденсаті складає 75,5% мас., а за температури 400 °C – 90,0% мас.;

- встановлено, що пірокарбон, одержаний під час піролізу відходів полістиролу проявляє сорбційну здатність щодо нафти та нафтопродуктів в межах 0,66 – 1,45 г/г;

- отримало подальшого розвитку розроблення наукових основ низькотемпературного піролізу відходів поліетилену, поліпропілену та полістиролу з отриманням бензинової та дизельної фракції та можливістю їх використання як компонентів моторних палив. Встановлено, що при піролізі означених термопластів вихід піроконденсату в 1,9 – 2,1 рази більше, ніж при піролізі зношених шин.

Практична значимість одержаних результатів дисертаційної роботи.

Розроблено технологічні рекомендації для одержання бензинових та дизельних фракцій, як моторних палив з піроконденсату піролізу відходів термопластів. Для проведення піролізу відходів поліетилену рекомендована температура 450 °C; для відходів поліпропілену – 400 °C. Запропоновано методи вторинної переробки бензинової та дизельної фракції піроконденсату для забезпечення відповідності їх експлуатаційних характеристик вимогам нормативних документів на товарні моторні палива.

Вивчено склад та властивості пірокарбону, одержаного під час піролізу відходів полістиролу та гумових відходів. Встановлено, що здатність до поглинання нафти пірокарбоном піролізу зношених шин складає 1,05 – 1,45 г/г, а здатність до поглинання нафтопродуктів знаходиться в межах 1,02 – 1,46 г/г. Сорбційна здатність пірокарбону піролізу відходів полістиролу є дещо нижчою і знаходиться в межах 0,66 – 0,96 г/г. На підставі проведених досліджень запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях. Запропоновано принципову технологічну схему установки піролізу, складено технологічну карту, розраховано матеріальний баланс процесу піролізу. Розраховано виробничу собівартість піроконденсату піролізу відходів термопластів – 2070,73 грн/т. За наближеними оцінками

відпускна вартість піроконденсату в 5 разів менша, ніж вартість сирової нафти, що переконує у доцільності переробки відходів термопластів методом низькотемпературного піролізу. Результати досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки докторів філософії у НУ «Львівська політехніка» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Повнота викладення основних результатів дисертаційної роботи в опублікованих працях.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 14 наукових працях із них: 5 статей у наукових фахових виданнях України (дві входять до міжнародної наукометричної бази Scopus та Web of Science) та 9 тез доповідей на міжнародних науково-технічних конференціях.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації:

1. У розділі 2 (с. 43) наведено загальну методику піролізу полімерних відходів. Однак, у відсутності принципової схеми лабораторної установки, виникає ряд питань. Яким чином у металевий герметичний реактор завантажували відходи термопластів? Чи мала установка герметичний гідрозатвір? Як контролювалась температура процесу? Як визначалась кількість піролізного газу, що утворився (табл. 3.1, с. 56; табл. 3.7, с. 62; табл. 3.11, с. 69)?

2. В досліджених поліолефінах елементний склад карбону та гідрогену складає, відповідно, 85 та 14%, тоді як середньостатистичний склад радіальних шин легкового автомобіля має в сумі синтетичного та натурального каучуку лише 41% та сажі, як наповнювача, 28%. Наведені дані показують, що у випадку низькотемпературного піролізу поліолефінів вихід піроконденсату а ргіорі буде ~ 2 рази більше, ніж у випадку зношених шин. Однак, здобувач бере це під сумнів і уже експериментальним шляхом підтверджує ці дані. На наш погляд зношені шини – це інший технічний об'єкт дослідження.

3. В роботі наведені дані фракційної розгонки піроконденсату ПЕ (табл. 3.3, с. 58) і паралельно по тексту наведені графічні криві стандартної розгонки цього ж піроконденсату (рис. 3.5, с. 57), що частково дублює

отримані дані. Це відноситься також і до ряду інших табличних та графічних даних стосовно ПП (рис. 3.6, с. 64) та ПС (рис. 3.7, с. 71).

4. Методом рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу був досліджений елементний склад піроконденсату (табл. 3.6, с. 61; табл. 3.12, с. 68; табл. 3.18, с. 74), однак посиляться на ці дані та пов'язувати їх із хімічним складом піроконденсату, бензинової та дизельної фракцій є не коректним. Варто було б для визначення їх хімічного складу провести хроматографічні дослідження.

5. Для обґрунтування температурних діапазонів термодеструкції досліджених термопластів здобувач використовує дані дериватографічних досліджень (підрозділ 3.1, с. 50 – 55). Термічні дослідження на зразках ПЕ, ПП, ПС були проведені у присутності кисню повітря, тоді як сам процес піролізу досліджувався в «інертній» атмосфері. Наскільки отримані термографічні дані адекватно відповідають реально дослідженому процесу низькотемпературного піролізу термопластів?

6. Для більш повного підтвердження можливості використання отриманих світлих фракцій як компонентів моторних палив бажано було б визначити октанове і цетанове числа, відповідно, отриманих бензинових та дизельних фракцій.

До тексту роботи є зауваження стилістичного характеру, неточності та деякі цифрові помилки.

Однак, частина зауважень має дискусійний характер, вони не знижують наукову і практичну цінність дисертаційної роботи і не впливають на загальну позитивну оцінку.

Висновки щодо дисертаційної роботи.

Результати аналізу дисертаційної роботи, анотації, опублікованих наукових праць дають підстави вважати, що дисертаційна робота Гринишин К. О. «Одержання компонентів моторних палив на основі продуктів переробки відходів термопластів», є завершеним самостійним дослідженням.

За актуальністю, рівнем наукової новизни отриманих результатів, їхньою значимістю для науки та практики робота відповідає вимогам наказу

