

В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу Гайдай Ольги Олександрівни "Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами", надану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність теми дисертаційної роботи

В даний час асортимент і якість бензинів визначається не тільки технічними можливостями нафтопереробки і нафтохімії, а й структурою автомобільного парку країни, а також екологічними вимогами, які останнім часом стали визначальними.

На Україні з 2015 р діє галузевий стандарт ДСТУ 7687: 2015, в якому за рівнем екологічної безпеки встановлено три екологічні класи бензинів: Євро3, Євро4, Євро5. Реальний екологічний ефект може бути отриманий за рахунок широкого застосування кисневмісних добавок в складі автомобільних бензинів. Машини, що експлуатуються на бензині, які містять оксигенати, викидають значно менше токсичних продуктів. Найбільш перспективною октанозбільшуючою добавкою є етиловий спирт. Висока детонаційна стійкість, низька токсичність, можливість виробництва з поновлюваних джерел сировини, наявні в Україні вільні потужності для виробництва - все це робить етанол більш привабливим у порівнянні з іншими оксигенатами.

Основними недоліками бензиново-спиртових палив є їх фазова нестабільність, обумовлена наявністю в них невеликої кількості води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів, знижена теплота згоряння, вплив на конструкційні матеріали. Запобігти названим проблемам

може підбір універсальної добавки до палива, яка поліпшуватиме його фізико-хімічні та хімотологічні характеристики, не погіршуючи екологічних.

З-поміж поліфункціональних присадок привертають увагу нанорозмірні сфероїдальні карбонові матеріали. Використання таких присадок у незначних концентраціях у складі паливно-мастильних матеріалів (ПММ) призводить до покращення їх трибологічних характеристик. Вплив введення подібних сполук до складу моторних палив не досліджено. Автор пропонує нову присадку для сумішевих бензинів. Тому вважаю, що актуальність цієї дисертаційної роботи не викликає жодного сумніву.

Важливість роботи полягає в тому, що її автор – Гайдай О.О. внаслідок системних багатосторонніх досліджень сумішевих бензинів з етанолом та присадки на основі бромованих сфероїдальних карбонових кластерів, запропонувала рецептуру палива з поліпшеними експлуатаційними та екологічними характеристиками.

Дисертаційна робота Гайдай Ольги Олександрівни безперечно є актуальною і дуже важливою. Робота відповідає паспорту спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами та планами

Дисертаційна робота виконувалась у відділі гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря Національної академії наук України в межах цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» («Біопаливо») (2009–2012, номер державної реєстрації 0107U008587), науково-дослідних робіт Національної академії наук України «Покращення екологічних показників згоряння автомобільних палив» (2007–2009, номер державної реєстрації 0107U008589), «Розробка та впровадження хімічної технології одержання альтернативних високоенергетичних моторних палив на основі оксигенатів,

структурованих багатоцільовими нанорозмірними присадками» (2011, номер державної реєстрації № 0111U003671), «Виготовлення дослідної партії бензину Е-85 згідно ТУ У 24.6-35523958-001:2010 «Паливо моторне біологічне Е-85» та організація сертифікації» (2011, номер державної реєстрації № 0111U002828), «Сольватаційні та поляризаційні ефекти нанорозмірних молекул у каталізі радикальних реакцій» (2010–2012, номер державної реєстрації № 0110U000377), «Нові матеріали і процеси як складова енерго- та ресурсозберігаючих технологій» (2012–2016, номер державної реєстрації № 0112U002658), «Зменшення шкідливих викидів автотранспорту підвищенням повноти згоряння моторних палив у двигунах» (2013–2014, номер держреєстрації 0113U002435), «Нанорозмірні карбонові кластери як поліфункціональні екологічно чисті присадки до нових моторних палив з високими експлуатаційними якостями» (2016–2018, номер держреєстрації 0116U007568).

Оцінювання обґрунтованості наукових положень в дисертації, їх достовірності і новизни

Наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані, а їх достовірність ґрунтується на використанні емпіричних інженерних і теоретичних методів, підтверджується результатами експериментальних досліджень. Всі висновки базуються на масиві експериментального матеріалу з використанням сучасних стандартизованих і науково обґрунтованих методів досліджень.

За думкою опонента основний внесок дисертанта в наступному:

1. Вперше запропоновано використання бромованих сфероїдальних карбонових кластерів як присадок до етанольних моторних палив і встановлено їх позитивний вплив на низку експлуатаційних характеристик цих палив, таких як тиск насичених парів палива, корозійна агресивність, критичне навантаження до задиру.

2. Доведено, що покращення пускових, трибологічних, антикорозійних та енергетичних властивостей етанольних палив відбувається завдяки формуванню супрамолекулярних сольватованих угруповань (доменів), центром яких є нанорозмірні карбонові кластери. Склад і характеристика наночастинок, присутність гетероатомів і спряжених систем подвійних зв'язків визначає їх підвищену сорбційну здатність по відношенню до молекул етанолу, які є основою оксигенатного палива.

3. Виявлено вплив мікроструктурних змін у досліджуваній системі на її макрофізичні властивості та знайдено взаємозв'язок між фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями етанольних палив, що містять нанокарбонові кластери.

4. Встановлено, що утворення супрамолекулярних сольватних угруповань, центром яких є нанорозмірні карбонові кластери CNO_s-Br_n , в етанольному середовищі, відбувається за участю різних за природою сил міжмолекулярної взаємодії. Основу міжмолекулярної взаємодії становлять кулонівські сили взаємодії між електронами та ядрами молекул етанолу та поверхневими атомами наночасток. Наявність цієї взаємодії спричиняє позитивне відхилення від закону Рауля в системі сумішеве паливо–пар, що містить як етанол, так і легкі вуглеводні, та сприяє підвищенню тиску насичених парів. Останнє забезпечує поліпшення пускових властивостей та якісне згоряння сумішевого етанольного палива.

5. Показано, що орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією бромованих сфероїдальних карбонових кластерів зумовлює гідрофобізацію сумішевого палива, про що свідчить зменшення діелектричної проникності за низьких концентрацій добавки. Отже, покращуються протизношувальні (критичне навантаження структурованого розчину до задиру зростає) та антикорозійні властивості палива. Встановлено, що введення до етанольного палива нанокарбонової присадки гальмує корозію металів і не потребує додаткового введення інгібіторів корозії

Практична значимість дисертаційної роботи Гайдай Ольги Олександрівни не викликає сумніву, оскільки в результаті її виконання запропоновано: альтернативне моторне паливо – сумішевий бензин на основі етанолу, який за рахунок введення низьких концентрацій (10^{-3} – 10^{-2} %, мас.) сфероїдальних карбонових нанокластерів має покращені експлуатаційні та екологічні властивості.

Автор показав знання проблем застосування сумішевих бензинів з покращеними експлуатаційними властивостями, вміння поставити задачі дослідження, визначити їх методологію, вирішити поставлені задачі.

Аналіз змісту і структура дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (162 найменування) і 5 додатків. Робота викладена на 179 сторінках машинописного тексту, містить 37 рисунків і 25 таблиць.

Автореферат дисертації з достатньою повнотою відображує її зміст.

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету дисертаційної роботи та завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій, а також відзначено особистий внесок автора.

В **першому розділі** подано огляд літератури з проблем застосування палив, що вміщують етанол. Розглянуто переваги та недоліки сумішевих бензинів. Показано актуальність та ефективність застосування у складі паливно-мастильних матеріалів карбонових наноматеріалів в якості присадки.

В цілому, матеріал, що викладений в цьому розділі, достатньо повний та відбиває сучасний стан проблем, що розглядаються в роботі.

У **другому розділі** наведено інформацію про палива та реагенти, що досліджувались. Описано синтез сфероїдальних карбонових наночастинок методом електродугового розряду в середовищі пропан-бутану за

атмосферного тиску. Викладено застосовані сучасні методики досліджень: газорідинна хроматографія, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), растрова електронна мікроскопія (РЕМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ) – статичний та динамічний методи, фотонна кореляційна, ІЧ-спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР); рентгенофазовий аналіз (РФА), дослідження корозії металів у паливно-мастильних рідких матеріалах; трибологічні і стендові випробування протизношувальних властивостей паливних композицій; стендові дослідження енерго-екологічних показників палив; ходові випробування для визначення паливної економічності автомобілів.

У **третьому розділі** описано синтез, структурні дослідження та модифікації сферичних карбонових нанокластерів. Під час фізико-хімічних досліджень синтезованих карбонових матеріалів показали їх належність до наноматеріалів сферичної форми з розміром частинок у діапазоні 6...100 нм, які містять цибулеподібні (*carbon onion*) кластери.

Такі дослідження, на мій погляд, є сучасними та необхідними.

Четвертий розділ присвячено результатам дослідження експлуатаційних характеристик сумішевих етанольних палив з додаванням присадок на основі нанорозмірних карбонових матеріалів. Порівняльні випробування виявили, що розроблене сумішеве паливо за деякими енерго-екологічними показниками перевершує бензин А-95, а саме: збільшуються значення максимального крутного моменту (на 4 %) та ефективного коефіцієнта корисної дії (на 20 %); зменшується на 17 % показник питомої ефективної витрати теплоти. Результати підтверджуються стендовими випробуваннями зразків палив на двигуні МеМЗ-307.

На мою думку розділ побудовано логічно, результати досліджень є послідовними і зрозумілими.

У **п'ятому розділі** описано результати фізико-хімічних досліджень паливних композицій з нанокарбоною присадкою. Пояснюється її позитивний вплив на експлуатаційні властивості палив. Поліпшення

фізико-хімічних властивостей та експлуатаційних характеристик етанольного палива Е-85 при додаванні до нього 0,001 – 0,01 %, мас. присадки CNO_s-Br_n пояснюється орієнтаційним впорядкування молекул середовища навколо наночастинок за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії (сил Ван-дер-Ваальса) з утворенням супрамолекулярних комплексів – доменів.

Загальні висновки містять основні результати дисертаційних досліджень.

Повнота викладення матеріалу в опублікованих працях

Зміст дисертації відображено у 23 друкованих працях, у тому числі, в 10 статтях, 1 патенті України на винахід, 12 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Рукопис дисертації та автореферату оформленні відповідно вимог.

Зміст автореферату, рукопису дисертації та опублікованих праць загалом узгоджений.

Зауваження та дискусійні положення

1. В роботі корозійні властивості етанольного палива визначено в присутності мідних пластинок. Випробування на мідну пластинку характеризує корозію під впливом сірковмісних сполук, які відсутні в етанолі і вуглеводневому компоненті бензину Е-85 (згідно з сучасними вимогами нормативної документації). Доцільно було б провести такі випробування в присутності алюмінію, сталі, чавуну, хрому – металів, що застосовуються в двигунах.
2. Автор стверджує, що підвищення тиску насиченої пари (ТНП) забезпечує поліпшення пускових властивостей та кращу повноту згоряння сумішевого етанольного палива (с.134), але не звертає увагу на загрозу утворення парових пробок. Не зовсім зрозуміло яким чином підвищення ТНП забезпечить повноту згоряння палива.
3. При вивченні впливу бензину Е-85 на гуми не враховано, що у двигунах,

які працюють на етанольних паливах застосовують стійкі в спиртах гуми.

4. Не зовсім переконливе пояснення екстремального впливу синтезованих нанорозмірних кластерів CNOs-Brn на значення тиску насиченої пари сумішевого палива E-85 при зберіганні (рис.4.1, с.97). Утворення сольватних агрегатів, якщо і має місце, то зв'язує невелику частину етанолу і суттєво вплинути на ТНП не повинно. Не зовсім зрозуміло, чому ефект описаний автором, зникає через 6 місяців.
5. В тексті дисертації зустрічаються посилання на застарілі нормативні документи (таблиці 2.1, 2.2).
6. В тексті дисертації зустрічаються помилки редакційного та лексично-термінологічного характеру.

Зазначені зауваження не носять принципового характеру, не зменшують важливості роботи, деякі з них можна розглядати як побажання автору у його подальшій науковій роботі.

Висновок

Дисертаційна робота Гайдай Ольги Олександрівни "Експлуатаційні властивості етанольних бензинів з нанорозмірними сфероїдальними карбоновими кластерами ", є завершеною науковою працею, яка відзначається актуальністю та науковою новизною, має наукове і практичне значення і за ступенем обґрунтування викладених науково-теоретичних і науково-практичних положень, достовірністю та новизною наукових результатів, висновків і рівнем виконаних експериментів, обробки та аналізу їх результатів повністю відповідає вимогам Департаменту атестації кадрів Міністерства освіти і науки України, зокрема пп. 9, 11, 12, 13 Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 із змінами згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 і № 1159 від 30.12.2015.

Автор дисертаційної роботи – Гайдай Ольга Олександрівна – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за

спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів.

Офіційний опонент
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри хімічної технології палива
ДВНЗ "Український державний
хіміко-технологічний університет"

О. Б. Шевченко

Підпис засвідчую:
Вчений секретар
ДВНЗ "Український державний
хіміко-технологічний університет"



О.В. Охтіна