

## **ВІДГУК**

офіційного опонента д.т.н., професора Григорова Андрія Борисовича

на дисертаційну роботу **ВОВК ЮЛІЇ ОЛЕКСАНДРІВНИ**

**«ЗМІНА ЯКОСТІ СВІТЛИХ НАФТОПРОДУКТІВ В УМОВАХ  
ТРИВАЛОГО ЗБЕРІГАННЯ»,**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

### **Актуальність теми.**

Відомо, що зміна якості палив при їх тривалому зберіганні є важливим фактором, який суттєвим образом впливає на надійність транспортних засобів під час їх експлуатації. Залежно від виду палива (бензин, авіаційне або дизельне паливо), умов зберігання, типу резервуарів та тривалості зберігання, воно може зазнавати суттєвих фізико-хімічних змін у своєму складі, які погіршують його експлуатаційні властивості.

Зміни у складі палива, які відбуваються з ним під час тривалого зберігання можна поділити на процеси, що відбуваються безпосередньо з вуглеводнями – випаровування, окиснення, полімеризація та процес забруднення палив водою, продуктами корозії, частинками запиленості повітря.

Разом з тим, до числа забруднень палив, що виникає при їх тривалому зберіганні, можна віднести і мікробіологічне забруднення, яке представляє собою розвиток бактерій (*Pseudomonas*, *Clostridium*), пліснявих грибів (*Aspergillus*, *Hormoconis resinae*), ціанобактерій тощо. Такий вид забруднення, в свою чергу, призводить до утворення осаду на дні резервуарів; появи корозії на внутрішніх стінках резервуарів; погіршення якості пального (запах, колір, в'язкість); закупорювання фільтрів, паливопроводів і форсунок; зниженню ефективності згоряння палива у двигунах; зростанню ризику відмови двигунів.



Таким чином, дисертаційна робота Вовк Ю.О. яка спрямована на забезпечення стабільної якості світлих нафтопродуктів під час тривалого зберігання на підприємствах, що займаються їх постачанням, є досить актуальною, оскільки дозволяють попередити виникнення аварійних ситуацій при експлуатації транспортних засобів, внаслідок зниження якості світлих нафтопродуктів.

Актуальність обраної теми дисертаційного дослідження підтверджується і тим, що окремі частини роботи виконано в рамках наступних науково-дослідних робіт (НДР): «Зміна якості світлих нафтопродуктів в умовах тривалого зберігання» № 126-2021/10.02.022 ДР 0122U002007; «Дослідження динаміки змін якості бензину автомобільного в умовах зберігання в системі Держрезерву України» ДР 0120U000430; «Дослідження динаміки змін якості палива дизельного в умовах зберігання в системі Держрезерву України» ДР 0120U00036.

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

Положення, висновки і рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі Вовк Ю.О. 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).

При вивченні стану питання застосовувався метод критичного аналізу, при формуванні теоретичних положень – гепотизотворчій метод. При виконанні досліджень були використанні експериментальні та розрахункові методи досліджень. Експериментальні методи дослідження включали: визначення кислотного числа, посів мікроорганізмів, мікроскопіювання зразків, потенціометричне визначення показників рН і Eh, моделювання



типового обводнення палива, вплив мікробіологічного ураження на конструкційні матеріали проводили, досліджуючи стан поверхні металевих шайб з різних конструкційних матеріалів, з використанням мікроскопічного дослідження та візуального методу з застосуванням фотофіксації. Розрахунки та обробка експериментальних даних проводилась з використанням пакетів комп'ютерних програм.

### **Достовірність результатів досліджень.**

Достовірність отриманих теоретичних результатів підтверджується результатами проведених експериментальних досліджень з використанням сучасного обладнання (потенціометра EZDO MP-103, растровий мікроскоп РЕМ-106-И тощо) і методів дослідження та у відповідності до вимог існуючої нормативної документації.

Дослідження динаміки змін якості палив під час довготривалого зберігання проводилися за показниками, визначеними ДСТУ 4345:2004 «Нафтопродукти. Палива рідкі. Номенклатура показників якості».

Нові наукові результати отримані при дослідженні палива дизельного ДП-Арк-Євро5-В0 згідно ДСТУ 7688:2015, ДСТУ 8705:2017 «Паливо дизельне довготривалого зберігання»; бензину автомобільного А-92-Євро5-Е5 згідно ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови», ДСТУ 8704:2017 «Бензини автомобільні довготривалого зберігання. Технічні умови»; палива авіаційного для газотурбінних двигунів згідно 320.001149943.007-97.

Експериментальні дослідження проводили за наступними стандартизованими методами: визначення вмісту кисню та кисневмісних сполук у паливі визначається відповідно до ДСТУ EN 13132:2012 «Нафтопродукти рідкі. Бензин не етилований. Визначення органічних кисневмісних сполук та загального вмісту органічно зв'язаного кисню газохроматографічним методом з перемиканням колонок (EN 13132:2000,



IDT)»; окиснювальна стабільність визначалася відповідно до ДСТУ 7684:2015 «Нафтопродукти. Метод визначення стійкості до окиснення дистилатного рідкого палива (прискорений метод)», що є аналогом ASTM D2274-03a Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method); змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °C визначали згідно з ДСТУ ISO 12156-1:2009 «Паливо дизельне. Оцінювання змащувальної здатності з використанням пристрою високочастотного зворотно-поступального руху (ПВЗР). Частина 1»; Об'ємна частка ароматичних вуглеводнів, об'ємна частка олефінових вуглеводнів та об'ємна частка бензолу, визначалися за ДСТУ 7686:2015 «Бензин. Визначення індивідуальних складників методом газової хроматографії високого ступеня розділеності на 100-метровій капілярній колонці»; фракційний склад бензину автомобільного визначався згідно з ГОСТ 2177 «Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу»; тиск насиченої пари визначався відповідно до ДСТУ EN 13016-1:2012 «Нафтопродукти рідкі. Тиск насиченої пари. Частина 1. Визначення тиску насиченої пари з вмістом повітря (ASVP) і розрахування еквівалентного тиску сухої пари (DVPE)»; визначення кислотного числа проводилося відповідно до діючого міждержавного стандарту ГОСТ 5985 (СТ РЕВ 3963-83) «Нафтопродукти. Метод визначення кислотності та кислотного числа». Зі змінами № 1 (ІВД № VIII-84), № 2 (ІВД № IV-92) та Поправками; визначення ступеню мікробіологічного ураження нафтопродуктів проводиться згідно міжнародного стандарту ASTM D7978 (MicrobMonitor2).

### **Наукова новизна дисертаційної роботи**

Наукова новизна роботи базується на таких основних положеннях:

*уперше:*

- науково-обґрунтовано закономірності змін та особливості динаміки змін якості моторних палив (палива дизельного, бензину



автомобільного та палива для реактивних двигунів) в умовах тривалого зберігання, що дозволило здійснити прогностичну оцінку втрат якості світлих нафтопродуктів при їх тривалому зберіганні на підприємствах нафтопродуктозабезпечення;

- експериментально встановлено особливості перебігу руйнувань металевої поверхні конструкційних матеріалів Ст3 і нержавіючої сталі в умовах мікробіологічного забруднення вуглеводневих палив. Доведено, що мікробіологічне ураження палив і продукти їх деструкції призводить до активного прояву піттингової корозії на Ст3 та міжкристалічної корозії нержавіючої сталі.

*дістало подальшого розвитку:*

- дослідження щодо мікробіологічної стійкості біодобавок із відновлюваної сировини, які дозволили встановити, що їх недостатня стійкість може призводити до зниження якості продукції та негативно впливати на можливість тривалого зберігання;

- знання про перебіг корозійних процесів у вуглеводневому паливному середовищі. Визначено, що в експлуатаційних умовах тривалого зберігання палив присутній біокорозійний чинник, який впливає не тільки на погіршення якості вуглеводневих палив продуктами біодеструкції вуглеводнів, а й сприяє інтенсифікації корозійного ушкодження технологічного обладнання. Встановлено підвищення кислотності мікробіологічно-уражених палив, що свідчить про присутність кислотоутворюючих мікроорганізмів, які сприяють підвищенню корозійного ураження технологічного обладнання при зберіганні.

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

Практичне використання результатів дисертаційної роботи дає можливість виявити фактори, які суттєво впливають на процеси зміни



фізико-хімічних і експлуатаційних показників палив при довгостроковому зберіганні, це:

- покращення технологій зберігання та транспортування вуглеводневих палив. Дослідження змін якості світлих нафтопродуктів допомагає виявити ключові фактори, що впливають на їх стабільність під час зберігання. Це може призвести до розробки нових, ефективніших методів зберігання моторних палив, що мінімізує втрати їх якості.

- покращення ефективності використання світлих нафтопродуктів. Визначення та мінімізація факторів, що призводять до погіршення якості нафтопродуктів, допомагає підвищити експлуатаційну надійність обладнання та термін їх служби.

Основні теоретичні положення, сформульовані висновки та практичні рекомендації дисертаційного дослідження використано:

Національним авіаційним університетом у навчальному процесі при підготовці та проведенні лекційних і лабораторних робіт із навчальних дисциплін «Технології модифікації та оптимізації складу й експлуатаційних властивостей альтернативних моторних палив», «Альтернативні паливно-мастильні матеріали», «Технологічне обладнання паливо-заправних комплексів», «Мікробіологічне ураження альтернативних моторних палив та паливних систем» (акти про впровадження від 08.12.202, 22.10.2024).

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

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано у 18 наукових працях, із них 5 статей у наукових фахових виданнях України; 1 публікацію, включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, а також 13 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня.

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 зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 164 сторінки, із них – 125 основного тексту. Робота містить 72 рисунки, 16 таблиць, 2 додатків.

У *вступі* наведено мету та завдання дисертаційного дослідження, а також обґрунтовано актуальність даної теми. Також визначено наукову новизну, сформульовано практичне значення отриманих результатів. Продемонстровано зв'язок дослідження з науковими темами.

У *першому розділі* здійснено аналіз проблеми зберігання світлих нафтопродуктів і показано, що воно супроводжується змінами фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив. Чинниками, які суттєво впливають на якість палив під час їх зберігання є процеси випаровування, окиснення, обводнення, забруднення твердою дисперсною фазою. На основі проведеного аналізу, були сформовані основні завдання дисертаційної роботи, які необхідно виконати для реалізації мети роботи. Основним завданням роботи є підтримання якості світлих нафтопродуктів в умовах довготривалого зберігання на підприємствах нафтопродуктозабезпечення. Для цього були поставлені завдання: провести аналіз зміни якості вуглеводневих палив при довготривалому зберіганні, встановити закономірності змін якості світлих нафтопродуктів при тривалому зберіганні, дослідити мікробіологічне ураження моторних палив при їх тривалому зберіганні, розробити рекомендації щодо удосконалення технології тривалого зберігання світлих нафтопродуктів.

У *другому розділі* зазначено стандартизовані методи, передбачені актуальними нормативними документами, які регламентують якість



вуглеводневих палив та визначають їх фізико-хімічні властивості. Аналіз усіх зразків проводився згідно з встановленими процедурами, що забезпечувало отримання надійних результатів, необхідних для всебічної оцінки якості та експлуатаційних характеристик палив в умовах реального використання. Обґрунтовано методики дослідження мікробіологічного ураження палив, що дозволяють виявити та ідентифікувати присутні мікроорганізми. Визначено та обґрунтовано методику оцінки впливу мікробного ураження на конструкційні матеріали, що перебувають у контакті з паливом, з використанням фотофіксації змін зовнішнього вигляду поверхонь, а також за допомогою растрової електронної мікроскопії.

У *третьому розділі* було досліджено динаміку змін якості світлих нафтопродуктів: паливо дизельне, бензин автомобільний, паливо для реактивних двигунів. При аналізі дизельного палива марки ДП-Арк-Євро5-В0, що має гарантійний термін зберігання п'ять років, виявлено накопичення твердих дисперсних частинок у процесі зберігання в умовах підприємства паливозабезпечення. Встановлено зростання вмісту механічних домішок – від 3,2 до 13 мг/кг протягом зазначеного періоду. Доведено як теоретично, так і експериментально, що в процесі тривалого зберігання дизельне паливо зазнає змін окиснювальної стабільності. Зафіксовано збільшення цього показника з 3 до 10 г/м<sup>3</sup>, що свідчить про постійно діючі процеси окиснення, які впливають на структуру та якість палива. Встановлено, що зі збільшенням терміну зберігання дизельного палива спостерігається покращення його протизношувальних характеристик. Зокрема, зменшення плями зносу на 18 % (від 436 мкм до 359 мкм) пояснюється накопиченням окиснених сполук, серед яких — високомолекулярні продукти, такі як смоли, що сприяють зниженню зношування. Дослідження бензину А-92-Євро5-Е5 показало зміни таких показників як: ароматичних і олефінових вуглеводнів, бензолу, кисню та етерів. Ці процеси свідчать про наявність фізико-хімічних перетворень під час зберігання. Встановлено, що у результаті п'ятирічного зберігання



реактивного палива типу РТ, найбільші зміни спостерігаються у значеннях йодного числа (зменшення з 0,3 % до 0,1 %) та концентрації фактичних смол (збільшення з 1,8 % до 2,1 %). Такі зміни пояснюються зниженням концентрації олефінів, що окиснюються та полімеризуються в умовах тривалого зберігання. Встановлено закономірності змін якості світлих нафтопродуктів при тривалому зберіганні.

У *четвертому розділі* досліджено вплив мікробіологічного ураження на паливо та конструкційні матеріали. Встановлено, що кислотність досліджуваних палив, уражених мікроорганізмами, підвищилася. Потенціометричне визначення показників рН і Е<sub>h</sub> довело більш високе значення кислотності у біокомпоненті в порівнянні з Jet A-1, що свідчить про присутність кислотоутворюючих мікроорганізмів та високий позитивний окисно-відновний потенціал, який визначає інтенсивну окисну здатність зразків. Підтверджено негативний вплив мікробіологічного забруднення вуглеводневих палив на конструкційні матеріали. При моделюванні зараження водно-вуглеводневої фази із застосуванням палива Jet A-1 та біокомпонента було виявлено утворення біоплівки на поверхнях дослідних зразків. Досліджена динаміка прояву ознак мікробіологічно індукованої корозії на зразках із вуглецевої сталі Ст3 та нержавіючої сталі, визначені відмінності та особливості перебігу мікробіологічного ушкодження конструкційних матеріалів за період до 143 діб. Растрова електронна мікроскопія з використанням приладу РЕМ-106-И підтвердила наявність суттєвих пошкоджень на поверхні дослідних шайб, що перебували у середовищі з мікробіологічним зараженням (Jet A-1, 143-й день). Зокрема, на зразках зі Ст3 виявлено щільні біоплівки та численні осередки піттингової корозії. Поверхня нержавіючої сталі характеризується типовими проявами міжкристалічної корозії.

У *п'ятому розділі* сформульовано рекомендації щодо вдосконалення технологічних підходів до тривалого зберігання світлих нафтопродуктів на



підприємствах паливозабезпечення. Установлено, що досягнення ефективного зберігання вуглеводневих палив вимагає забезпечення належного контролю за умовами зберігання, впровадження відповідних технічних рішень, а також організації регулярного навчання персоналу з метою оперативного виявлення та усунення потенційних ризиків. Дотримання наведених рекомендацій дозволить зберегти якість нафтопродуктів, знизити економічні втрати підприємств нафтопродуктозабезпечення та екологічні ризики.

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 126 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, Вовк Ю.О. належать тільки ті ідеї, положення та розрахунки, що отримано нею самостійно.

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

1. Інформація, що наведена на рис. 1.1. б та в дублює одна одну. Згідно, вимог ДСТУ 7687:2015, об'єм змішування кисневмісних сполук обмежено максимальною масовою часткою кисню в бензині (2,7 % - у



бензинах E5 та E7 і 3,7 % - у бензинах E10). Замість рис. 1.1.в доцільно було надати інформацію, щодо вмісту та структури ароматичних вуглеводнів, які при певних умовах (присутності кисню, продуктів первинного окиснення, металів) можуть вступати в реакції полімеризації або конденсації, що призводить до утворення смол і осаду.

2. Як узгоджуються, наведені на стор. 36 спеціальні характеристики якими повинні володіти палива, призначені для формування довгострокового запасу з державною політикою (закон 3769-IX від 04.06. 2024 «про обов'язкову частку рідкого біопалива в автомобільних бензинах»)? Здобувачка пише: «... вміст оксигенатних сполук (етилового, ізопропілового, ізобутилового, третбутилового спиртів, етерів тощо), які спричиняють швидке окиснення, взагалі повинен бути відсутнім.».

3. У РОЗДІЛІ 2 «**МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ**» непотрібно наводити інформацію щодо розрахункових формул, відтворюваності та збіжності фізико-хімічних методів дослідження. Наведені методи є стандартизованими і буде достатньо навести лише посилання на стандарт.

4. Задля формування логічної послідовності експериментальних досліджень, проведених для підтвердження теоретичних положень, висунутих здобувачкою, у РОЗДІЛІ 2 «**МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ**» доцільно представити програму проведених досліджень.

5. В РОЗДІЛІ 3 «**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ЯКОСТІ СВІТЛИХ НАФТОПРОДУКТІВ ПРИ ТРИВАЛОМУ ЗБЕРІГАННІ**» на стор. 90, 101, 102 немає сенсу дублювати лінійні рівняння регресії, яке наведено на рис. 3.4, рис. 3.14, рис. 3.15, відповідно.

6. На стор. 95 здобувачка пише: «Збільшення кількості аренів може також спричиняти зниження тиску насиченої пари нафтопродукту...». Але збільшення кількості аренів при тривалому зберіганні, відносно вихідного



значення, пов'язано з випаровуванням летких фракцій із складу бензину, що і впливає на тиск насиченої пари.

7. Зниження стійкості до детонації після певного моменту зберігання можна пояснити не лише за рахунок перетворення ароматичних вуглеводнів, а також зниженням вмісту олефінових вуглеводнів, які перетворюються на смоли та інші продукти старіння.

8. Рисунок 2.2 ідентичне рисунку 4.5, а рис. 2.3 – рисунку 4.6.

9. Задля формування технологічної складової дисертаційної роботи РОЗДІЛ 5, доцільно б було доповнити схемами вводу біоцидних присадок до резервуарів або трубопроводів для перекачування нафтопродуктів.

10. Відсутні данні щодо розрахунків показників техніко-економічної ефективності запропонованих відповідних технічних рішень.

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 Вовк Юлії Олександрівни «ЗМІНА ЯКОСТІ СВІТЛИХ НАФТОПРОДУКТІВ В УМОВАХ ТРИВАЛОГО ЗБЕРІГАННЯ» 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 «ЗМІНА ЯКОСТІ СВІТЛИХ НАФТОПРОДУКТІВ В УМОВАХ ТРИВАЛОГО ЗБЕРІГАННЯ» 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 Вовк Юлія Олександрівна 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

