

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Джабарова Георгия Викторовича

на тему: «**Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность работы. Одним из наиболее распространенных пластиков, широко применяющихся в быту и промышленности, является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Он обладает высокой химической стойкостью и инертностью по отношению ко многим материалам и физико-химическим воздействиям. По этой причине его используют для упаковки и хранения, в частности, пищевых продуктов. Однако другой стороной этих его свойств оказывается устойчивость в окружающей среде, и использованный ПЭТ ее загрязняет, оставаясь практически неизменным в течение многих десятилетий. Проблема сохранения природных ресурсов привела к активному развитию альтернативных видов топлива, прежде всего, биодизеля, который получают метанолизом (переэтерификацией) растительных масел. Побочно образуется глицерин-сырец, который с трудом поддается переработке и утилизации, так как его составом оказывается трудноразделимая смесь разнородных компонентов. Автор исследования поставил перед собой задачу одновременной переработки отходов ПЭТ и глицерина-сырца с получением полезных продуктов с одновременным снижением ущерба окружающей среде.

Научная новизна. Деструкция ПЭТ моно- и полиолами описана в многочисленных литературных источниках, однако практически отсутствуют сведения о кинетическом моделировании процесса в широком интервале изменения условий реакции с учетом диффузионных процессов. Впервые постулировано образование интеркалатов ионов калия в материале ПЭТ и учтено их влияние на кинетику процесса. Предложена развитая кинетическая модель, описывающая протекание практически всех реакций, которые составляют схему деполимеризации ПЭТ в присутствии различных спиртов, в том числе, и глицерина-сырца.

Несмотря на то, что процессы гликолиза ПЭТ довольно хорошо изучены, в научных работах отсутствуют сведения о применении в качестве деполимеризующего агента глицерина-сырца.

Практическая значимость заключается в нахождении и обосновании условий деполимеризации, которые создают возможность практически безотходной переработки двух видов трудноперерабатываемых веществ: ПЭТ и глицерина-сырца с получением ряда химических соединений, пригодных для применения в электронике, химической промышленности и сельском хозяйстве. Предложена принципиальная технологическая схема

переработки, в которой получают чистый глицерин, олигомеры ПЭТ, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), фосфат калия и другие продукты.

Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 68 рисунков и 20 таблиц, введение, 3 главы, заключение, список аббревиатур и сокращений и список используемых источников (146 наименований).

Во введении обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, выбрано направление исследований, сформулированы его цель и основные задачи работы.

Первая глава посвящена обзору научной и патентной литературы, в которой обсуждаются способы утилизации отходов ПЭТ, исходя из строения самого полимера и материалов на его основе. Проведен анализ различных химических и физико-механических методов переработки отходов ПЭТ с участием разных реагентов, на основании чего автор выбрал наиболее перспективный путь решения вопроса с учетом достоинств и недостатков существующих методов.

Во второй главе приведены характеристики реагентов, а также методики проведения синтеза, разделения и анализа реакционной смеси, при этом ряд методик разработан или модифицирован самим автором.

Третья глава диссертационной работы разделена на три основные части. В первой из них обсуждается процесс деполимеризации отходов ПЭТ как таковой. Рассмотрена деструкция макромолекул этиленгликолем, глицерином и глицерином-сырцом при катализе гидроксидом и стеаратом калия, установлены состав и структура образующихся продуктов. Найдены основные направления протекания реакций разложения полиэфира при использовании как индивидуальных полиолов, так глицерина-сырца, который содержит в себе и соли калия, создающие каталитический эффект. Здесь же показано, что на реакцию не влияют ни красители, входящие в состав полимерной композиции, ни полимерные материалы, из которых изготовлены крышки и этикетки бутылок.

Во втором разделе главы представлены схемы превращений ПЭТ при использовании различных соединений калия с различными полиолами. Изучены кинетические закономерности этих реакций и представлено их математическое описание с определением параметров кинетических моделей превращения ПЭТ с участием разных полиолов. Параметры моделей найдены путем минимизации остаточной суммы квадратов расхождений экспериментальных и расчетных значений концентраций участников реакции. Адекватность моделей эксперименту позволяет использовать их в проектных расчетах реакционного оборудования.

В третьем разделе представлена технологическая схема деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом с получением перспективной химической продукции и материальные

балансы основных стадий входящих в технологическую схему.

В заключении приводятся выводы из сделанной работы, формулирующие основные положения исследования и возможные направления их применения на практике.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 12 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в международные базы данных, и одна статья в журнале, входящем в перечень ВАК, а также получены 2 патента на изобретение.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**.

1. В целом методики анализов изложены достаточно подробно, однако нет описания способа определения содержания ионов калия в твердофазной части разлагающегося ПЭТ.
2. На стр. 11 указано, что «... *транс*-конформация является более вытянутой и ее длина составляет 1,075 нм». Непонятно, о длине какой структурной единицы материала ПЭТ идет речь.
3. Автор смешивает понятия «цвет» и «прозрачность». Окрашенные материалы тоже могут быть прозрачными, как и неокрашенные.
4. О каком эквиваленте ПЭТ идет речь на с. 62? Судя по структурной формуле, это димер. Почему в качестве эквивалента выбран именно он, а не мономер?
5. На с. 92 утверждается, что «... терефталат калия практически не оказывает влияния на протекание процесса», однако из рис. 53 следует, что вклад ТФКа в катализ составляет около 20-25% в случае этиленгликоля.
6. Схема превращений (с. 97) не последовательная, а последовательно-параллельная.
7. Параметры кинетических уравнений довольно сильно изменяются от опыта к опыту. Частично их вариации можно объяснить, как это и сделал автор, возможным изменением поверхности раздела фаз в ходе процесса, но объясняется далеко не все. К сожалению, отклонения значений констант не приведены. Возможно, часть этих параметров просто незначима. Кроме того, константы проявили бы бóльшую стабильность, если бы диссертант действительно подошел бы к стадиям интеркалирования и взаимодействия с поверхностью пластика как к топохимическим процессам с учетом изменения размеров и свойств реагирующей поверхности.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов.

Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, изучающих процессы гликолиза отходов ПЭТ. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10 Технология органических веществ в части направления исследований: п. 2 «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности», п. 4 «Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов», п. 6 «Математическое моделирование и оптимизация процессов химической технологии органических веществ, протекающих в отдельных аппаратах, технологических подсистемах и технологии в целом».

Диссертационная работа Джабарова Георгия Викторовича на тему: «Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области утилизации пластиковых отходов, в которой разработан способ деполимеризации ПЭТ глицерином-сырцом с получением олигомеров терефталевой кислоты различного строения и другой химической продукции.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Джабаров Георгий Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Бухаркина Татьяна Владимировна

«30» мая 2022 г.

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Телефон: 8(499)978-88-39

E-mail: bukharkina.t.v@muctr.ru

Подпись *Т.В. Бухаркина*
УДОСТОВЕРЯЮ
ЧЛЕНА СЕКРЕТАРИАТА
ФГБОУ ВО Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



(И.К. Каминин)