

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Васильевой Лады Виленовны «Формирование элементного и фазового состава отложений в теплоэнергетическом оборудовании в условиях различных схем водоподготовки и способы их удаления», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки)

Развитие производства в последние годы привело к значительному росту на предприятиях собственных промышленных котельных низкого и среднего давления. Надежная и экономичная работа паровых и водогрейных котлов в значительной степени зависит от качества питательной воды, применяемой для питания котлов. Несмотря на значительные успехи в области водоподготовки воды, образование отложений на теплопередающих поверхностях, а также их коррозия, продолжают оставаться серьезной технической, экономической и экологической проблемами в теплоэнергетическом производстве.

Одним из объективных показателей качества используемых природных и подготовленных вод при эксплуатации теплоэнергетического оборудования является химический состав отложений, появление которых – неизбежный и прогрессирующий во времени процесс. Поскольку существующие методы водоподготовки не позволяют полностью решать проблемы коррозии и отложений на теплопередающих поверхностях, а известные методы удаления отложений не всегда представляют собой экологически безопасный процесс из-за сброса в сточные воды загрязняющих веществ, образующихся в процессе очистки воды, тема диссертационной работы является актуальной.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи между элементным и фазовым составом отложений в теплообменниках систем горячего водоснабжения, на внутренних поверхностях водогрейных жаротрубных и паровых котлов с качественными характеристиками природной воды и способами ее обработки (на примере предприятий Краснодарского края). Выявлены особенности накопления макро- и микроэлементов в отложениях образованных в теплообменниках систем

горячего водоснабжения. Изучен процесс карбонизации образующихся в паровых котлах средней и малой мощности силикатных отложений, труднорастворимых в минеральных кислотах.

Практическая значимость работы состоит в разработке устройств для очистки от отложений трубок теплообменников и внутренней поверхности водогрейных жаротрубных котлов, в обосновании экологически эффективного способа очистки солевых отложений для паровых котлов малой и средней производительности.

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунка, 19 таблиц и список литературы, включающий 225 наименований.

В обзоре литературы анализируются существующие представления о процессах образования отложений в теплоэнергетическом оборудовании, о влиянии природной и подготовленной воды, водно-химических режимов эксплуатации оборудования на формирования элементного и фазового состава отложений. Особое внимание уделено способам удаления отложений с поверхностей теплоэнергетического оборудования. Обзор заканчивается кратким заключением, констатирующим состояние вопроса и позволяющим автору сделать вывод об актуальности развитого в диссертации подхода.

В экспериментальной части описаны объекты исследования, оборудование и материалы, использованные в работе.

Применением современных методов химического анализа (ИСП-АЭС – спектрометрии, рентгенофазового и рентгеноспектрального): изучен макро - и микроэлементный состав отложений в теплоэнергетическом оборудовании в условиях различных схем водоподготовки; идентифицированы основные фазы, входящие в состав отложений; выявлена зависимость качественного и количественного химического состава отложений, образованных в процессе получения технологического пара, от элементного состава природной (артезианской) воды, условий ее обработки и режимов эксплуатации котлов на

примере практической эксплуатации паровых котлов на ряде предприятий Краснодарского края.

Анализ полученных данных позволил автору заключить, что химический состав солевых отложений, образующихся на внутренних поверхностях паровых котлов в исследованных районах Краснодарского края, обусловлен в первую очередь качественным и количественным химическим составом используемой природной воды, а фазовый состав этих отложений зависит от молярного соотношения и равновесия катион-анионного состава природной и обработанной воды. Установлена взаимосвязь состава отложений от молярного соотношения элементов, содержащихся в природной воде, составляющих основу этих отложений, а также изучена природа их образования. Выявлено, что в зависимости от схемы водоподготовки и условий эксплуатации теплоэнергетического оборудования возможно образование отложений как легко удаляемых (карбонаты кальция и магния), так практически нерастворимых соединений (диопсид и тремолит), а также появление отложений, вызванных различными коррозионными процессами.

Одной из самой важной частью диссертации является раздел посвященный исследованию процессов и способов удаления отложений. Диссертант экспериментально изучила химизм, динамику и условия разложения труднорастворимых компонентов отложений в паровых котлах (волластонита, диопсида, тремолита, гидроксипатита кальция и карбонатов кальция и магния) карбонизацией и обработкой растворами соляной и фтористоводородной кислот. Показано, что в результате кислотной обработки полного разрушения данных соединений не достигается, в тоже время такая обработка приводит к образованию значительных объемов трудно утилизируемых высокореакционных и токсичных стоков. Применением рентгенофазового метода проведены экспериментальные исследования динамики растворения труднорастворимых компонентов отложений подготовленной водой после Na-катионирования с добавлением трилона Б и реагента HydroChem 160. На основании полученных результатов автором предложен и обоснован более экологически безопасный способ удаления

высокоплотных силикатных труднорастворимых соединений в паровых котлах содержащих более 10% кремния, основанный на использовании водно-химического режима котельного оборудования предприятия с добавлением трилона Б и реагента HydroChem 160 без остановки технологического процесса. В отличие от используемой многостадийной кислотно-щелочной обработки данных отложений приводящей к образованию больших объемов трудно утилизируемых сточных вод с высокими содержаниями хлорид и фторид ионов предложенный способ не приводит к образования агрессивных сточных вод, Важным результатом предлагаемого способа является улучшение экологической обстановки на теплоэнергетических объектах.

По результатам проведенных исследований состава отложений и особенностей их образования, анализа способов их разрушения и удаления диссертантом предложены экспериментальные установки по очистке теплообменников и жаротрубных водогрейных котлов. Предложенные устройства успешно использованы для очистки полностью забитых кожухотрубных теплообменников и водогрейных жаротрубных котлов типа «Dakon» и «Есомах» без демонтажа непосредственно в котельных предприятиях.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, выполнены полностью. Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений и хорошо экспериментально обоснованы в тексте диссертации. Работа Васильевой Л.В. выполнена на достаточно высоком научном уровне и является законченным на определенном этапе исследованием, результаты которого изложены четко и ясно.

Выводы, сделанные диссертантом, сомнений не вызывают.

Достоверность полученных данных подтверждена большим объемом результатов, полученных с привлечением современных физико-химических инструментальных методов анализа.

Результаты исследований прошли широкую апробацию, они докладывались на представительных конференциях. По материалам диссертации Васильевой Л.В. опубликовано 10 научных работ, включая 4

статьи в ведущих рецензируемых журналах, включенных в Перечень ВАК РФ, 4 тезисов докладов, получены 2 патента РФ.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания и вопросы:**

1. Для того, чтобы обоснованно утверждать о механизме образования отложений на с. 60 (абзац 1,2) и с. 61 (абзац 1) в табл.6 желательно было представить сведения об индексе насыщения воды, о коррозионно-активных растворенных газах (O_2 , CO_2).
2. Как можно объяснить, что содержание Si в подготовленной воде 2-5 раза выше, чем в природной воде (табл.9,11)?
3. Коррозионные процессы оборудования в основном будут связаны с растворенным в воде O_2 (с.71). Продукты разложения гидрокарбоната натрия - CO_2 будет способствовать усилению, а OH^- и CO_3^{2-} торможению коррозии, т.к. эти ионы будут способствовать связыванию свободной углекислоты, образованию карбонатных и гидратных отложений металлов на поверхности оборудования.
4. На с.86, в абзаце 3 первое предложение не согласуется со вторым. В первом предложении утверждается, что *«...образовавшиеся отложения практически не растворяются и не разрушаются в различных смесях минеральных кислот...»*, а из второго предложения следует, что *«...обработка смесью 10 % HCl и 5 % HF»* приводит к растворению 70 % отложений.
5. В диссертации не представлены данные, какой объем и какого состава образуются сточные воды при очистке парового котла при расходе 160 кг трилона Б (с.97); как предполагается утилизация этих сточных вод?
6. В диссертации встречаются опечатки. Так, в уравнениях 8 (с.10) и 10 (с.11) - знак равенства не соблюдается. На с.61 концентрация OH^- при pH 7 равняется $1 \cdot 10^{-7}$, а не 10^{-14} г-ион/дм³.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку представленной работы.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Васильевой Лады Виленовны «Формирование элементного и фазового состава отложений в теплоэнергетическом оборудовании в условиях различных схем водоподготовки и способы их удаления», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, пункта 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор – Васильева Лада Виленовна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 03.02.08 – экология (химические науки).

Заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии,
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»,
доктор химических наук, профессор

Рамазанов Арсен Шамсудинович



Почтовый адрес: 367002, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43А

Тел. (8722) 56-21-85.

a_ramazanov@mail.ru

