

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
ФГАОУ ВО «УрФУ

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

доцент А.В. Германенко

2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Протазанова Афанасия Андреевича

«Ингибиование солеотложений и коррозии в водоснабжении

промышленных предприятий и энергетике»,

представленной на соискание ученой степени кандидата наук
по специальности 2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные
системы охраны водных ресурсов

Актуальность темы диссертации

Образование минеральных отложений и коррозия конструкционных сталей при использовании воды в качестве теплоносителя и хладогента остаются серьезными проблемами для водных систем в технологических процессах. Эти явления, особенно в условиях замкнутых и бессточных систем водоснабжения, способствуют снижению эффективности работы оборудования, увеличению издержек и угрозе экологической безопасности. Использование ингибиторов на основе органических фосфонатов в сочетании с комплексонатами, такими как соединения цинка, позволяет одновременно уменьшать минеральные отложения и коррозию, однако требует значительных расходов реагентов и приводит к экологическим ограничениям из-за высокой концентрации цинка. Проблемы эффективности, стоимости и

С отзовом ознакомлен

16.11.2024

"07" 11.2024г.
Вход. № 5/4

соответствия экологическим нормативам особенно актуальны при ужесточении требований к качеству воды и ограничении загрязнения водоемов. Поэтому тема исследования Протазанова Афанасия Андреевича, направленная на разработку новых ингибиторов на основе органических фосфонатов и безопасных композиций, способных эффективно ингибировать как отложения, так и коррозию при низких концентрациях, представляется актуальной. Это позволит не только снизить издержки производства, но и повысить экологическую безопасность водоподготовки, что соответствует современным требованиям устойчивого и экологически безопасного технологического развития.

Целью работы соискателя является разработка и исследование новых композиционных составов на основе магниевых комплексонатов органофосфонатов, направленных на одновременное ингибирование минеральных отложений и коррозии в системах водоснабжения промышленных предприятий. Разработка данных составов предполагает создание высокоэффективных ингибиторов, которые обеспечат устойчивую защиту металлических поверхностей от коррозионного воздействия и минимизацию образования минеральных отложений, что, в свою очередь, позволит повысить эксплуатационную надежность и экономичность оборудования.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Диссертационная работа Протазанова А.А. представляет собой исследование новых магниевых комплексных соединений с органофосфоновыми кислотами для повышения эффективности ингибирования коррозии и солеотложений. В процессе работы были достигнуты значимые научные результаты, представляющие новизну и перспективы для применения в промышленности, в частности:

1. Автором синтезированы и охарактеризованы новые магниевые комплексные соединения с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой кислотой (НТФ) и 2-оксидиаминопропанолтетраметиленфосфоновой кислотой (ДПФ). Введены различные мольные соотношения лигандов и металлов, которые способствуют значительному повышению эффективности ингибиторов коррозии и солеотложений в водных системах.

2. Установлено, что магниевые комплексонаты с мольным соотношением органофосфонат (ОФ):Металл (Me) = 2:1 и 2,5:1 демонстрируют наивысшую ингибиторную активность при воздействии на солеотложения и коррозию в широком диапазоне температур и состава воды.

3. Экспериментально подтверждено, что комплексные соединения магния и цинка с ОЭДФ, НТФ и ДПФ не уступают «чистым» органофосфонатам по эффективности в предотвращении солеотложений. В результате комплексные соединения показали высокую перспективность в качестве альтернативы чистым органофосфонатам, снижая затраты на ингибиторы.

4. Показано, что образование защитной пленки на поверхности металла, вызванное действием комплексонатов, позволяет снизить расход реагента для ингибирования коррозии конструкционной стали, обеспечивая экономичность и долговечность защиты.

5. Методом атомной абсорбции (iCAP 6300 Duo “Thermo Scientific”) определен состав формируемой защитной пленки, что позволило предложить и уточнить механизм действия магниевых и цинковых комплексонатов в ингибировании коррозии и солеотложений.

Теоретическая и практическая значимость положений и выводов диссертации

Теоретическая значимость диссертационного исследования Протазанова А.А. заключается в расширении научных представлений о

механизмах ингибиции коррозии и солеотложений с использованием хелатных соединений на основе ОФ с магнием и цинком. Разработанные подходы к синтезу и исследованию комплексных ингибиторов позволили выявить наиболее эффективные мольные соотношения металла и лиганда, а также условия формирования защитных пленок. Эти данные способствуют повышению долговечности и устойчивости конструкционных материалов, используемых в промышленных водных системах, что имеет высокое значение для расширения фундаментальных знаний в данной области.

Практическая значимость работы выражается в создании новых хелатных ингибиторов коррозии и солеотложений на основе органоfosфонатов и магния, обладающих высокой эффективностью даже при низких концентрациях. Предложенные ингибиторы отличаются экономичностью и экологической безопасностью, что делает их подходящими для промышленного применения в таких отраслях, как металлургия, энергетика и химическая промышленность. В рамках исследования была разработана технология формирования защитных пленок на основе комплексонатов магния и цинка, которые обеспечивают эффективное ингибирование коррозии при существенно сниженных расходах реагентов, что также увеличивает экономическую эффективность и снижает влияние на окружающую среду.

На основании полученных результатов был разработан и рекомендован к применению в котельной г. Полевской универсальный ингибитор на основе магниевого комплексоната НТФ, который продемонстрировал высокую эффективность как средство комплексной защиты от коррозии и солеобразования. Кроме того, новый комплексный ингибитор на основе НТФ с магнием прошел испытания в производственных условиях, подтвердив свою высокую эффективность в защите от коррозии и карбонатных отложений. Внедрение этих решений в производственные процессы позволяет значительно повысить эксплуатационную надежность

оборудования и сократить затраты на водоподготовку, что подчеркивает высокую прикладную ценность разработанных технологий.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов в диссертационной работе Протазанова А.А. обеспечивается применением комплекса современных химических и инструментальных методов, которые позволяют всесторонне оценить эффективность ингибиторов, состав и свойства защитных покрытий, а также характеристики коррозионных и солеобразовательных процессов. Для оценки количества и состава минеральных отложений и степени коррозии конструкционных сталей использовался метод поляризационного сопротивления, выполненный с применением прибора «Эксперт-004», который позволяет точно измерять величину коррозии на металлических поверхностях. Данный метод был адаптирован и проверен в условиях водных систем с различными химическими составами, что подтверждает надежность результатов. Методы эллипсометрии и атомной абсорбции были использованы для исследования состава и толщины образующихся защитных покрытий. С помощью атомной абсорбции (использован прибор iCAP 6300 Duo «Thermo Scientific») был определен количественный и качественный состав пленок на основе магниевых и цинковых комплексонатов, что позволило уточнить механизм действия ингибиторов на металлических поверхностях. Эллипсометрия обеспечила высокоточное измерение толщины защитного слоя, что позволило дать объективную оценку эффективности применения ингибиторов для защиты от коррозии. Для минимизации погрешности измерений и обработки полученных данных применялись методы математической статистики, что позволило определить статистически значимые различия и подтвердить точность результатов экспериментов.

Автореферат диссертации соответствует основному тексту работы и отражает её содержание, обоснованность и научную значимость полученных результатов.

Рекомендации по практическому применению результатов и выводов исследования

Разработки, представленные в диссертации, имеют высокий потенциал для практического применения в мероприятиях по предотвращению минеральных отложений и коррозии на промышленных предприятиях. На основе полученных данных ведущая организация рекомендует следующие направления практического использования:

1. Внедрение ингибиторов на основе магниевых комплексонатов в промышленных водных системах. Предложенные в работе ингибиторы, разработанные на основе НТФ с магнием, рекомендованы для широкого применения в котельных установках и системах охлаждения, где необходимо эффективное ингибирование коррозии и солеотложений при низких концентрациях реагентов.

2. Использование на энергетических и металлургических предприятиях для защиты теплообменного оборудования. Разработанные ингибиторы рекомендованы для защиты теплообменных аппаратов и котлов, где отложения и коррозия представляют наибольшую угрозу для непрерывности и экономичности производства. Композиции на основе магниевого комплексоната НТФ позволяют продлить срок службы оборудования и снизить частоту его очистки.

Публикация результатов диссертации и их аprobация

Публикации по результатам исследований полностью отражены в 25 научных публикациях, в том числе в 5 статьях, опубликованных в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК России, и 1 в

изданиях базы данных Scopus и WoS; получены 3 патента на изобретение. Основные и промежуточные результаты исследования докладывались на основных отраслевых международных научно-практических конференциях. Помимо проведения собственных научных исследований, Протазанов А.А. является соавтором учебных методических пособий, используемых в образовательном процессе на практических занятиях по курсу «Промышленная экология».

Структура и содержание работы

Диссертация Протазанова Афанасий Андреевича объемом составляет 139 машинописных страниц и состоит из введения, 5 глав, списка литературы, включающего 202 наименования, а также содержит 31 рисунок, 28 таблиц и 3 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, представлены научная новизна и достоверность полученных результатов. В работе также выделены основные положения, выносимые на защиту, и отмечен личный вклад автора в проведении исследования.

В первой главе автором проведен обзор литературы, рассматривающий влияние различных реагентов на образование отложений и коррозию металла. Особое внимание уделено проблеме коррозии при использовании ингибиторов солеотложений. Установлено, что комплексонаты органофосфонатов являются перспективными ингибиторами коррозии. Однако, необходимость создания многоцелевых ингибиторов с низкой концентрацией и без вредных примесей является актуальной задачей для обеспечения эффективного ингибирования коррозии и солеотложений в системах водопользования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объектов использовались органофосфонаты и их композиции с цинком и

магнием с различным количеством функциональных групп и длиной углеводородного радикала. Для моделирования были выбраны три типа водных растворов с различной минерализацией, имитирующие промышленные среды. Влияние реагентов на кристаллизацию сульфата кальция изучалось в динамических условиях. Для определения состава и толщины защитной пленки использовался метод эллипсометрии и атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой. Для обработки экспериментальных данных и определения параметров зародышеобразования использовались уравнения Оствальда-Фрейндлиха, Христиансена Нильсена и Гиббса-Фольмера.

В третьей главе представлены результаты лабораторных исследований, посвященных получению и изучению физико-химических свойств как отдельных органофосфонатов (ОЭДФ, НТФ, ДПФ), так и композиционных составов на их основе с ионами цинка, кальция и магния. Исследования направлены на создание эффективных реагентов для одновременного ингибирования солеотложений и коррозии в воде с различным уровнем минерализации. Исследования показали, что цинковые и магниевые комплексонаты НТФ и ОЭДФ эффективно снижают коррозию ниже нормативных значений. Замена ДПФ на НТФ и ОЭДФ в диапазоне концентраций 30-50 мг/л не существенно влияет на эффективность, что позволяет рассматривать эти комплексонаты как многоцелевые ингибиторы. Магниевые комплексонаты по эффективности не уступают цинковым. Образование защитной пленки на поверхности металла может объяснить снижение коррозии с ростом температуры в присутствии композиций на основе комплексонатов.

В четвертой главе представлены результаты исследований по получению и изучению защитных покрытий на поверхности стали, ингибирующих коррозию. Исследования проводились с учетом полученных экспериментальных данных. В главе показано влияние продолжительности

экспозиции (2-24 ч.) на толщину защитного покрытия в растворах НТФ-Mg и НТФ-Zn. Модификация стальной поверхности магниевыми (цинковыми) комплексонатами обеспечивает защитный эффект при ингибиравании коррозии. Толщина защитного покрытия более 60 нм снижает коррозию до 80 мкм/год. Увеличение продолжительности обработки до 12-24 часов повышает толщину покрытия до 175-420 нм и снижает скорость коррозии до 1-22 мкм/год, увеличивая эффективность защитного действия до 42-240 часов.

В пятой главе получены результаты испытаний реагента НТФ-Mg в качестве ингибитора солеотложений и коррозии в системах водоподготовки ООО «УРАЛ-сахар 1» и ООО «Полевская коммунальная компания Энерго». Описано внедрение результатов на данных объектах.

В заключении обобщаются основные научные результаты и выводы, полученные в ходе исследования.

Содержание автореферата включает основные положения и результаты исследования.

Вопросы и замечания по диссертации

1. Необходимо детально описать применяемые методы определения количества минеральных отложений и обосновать их выбор с учётом специфики условий проведения исследования.

2. В работе необходимо чётко обозначить область и условия применения разработанных реагентов для предотвращения солеотложений в системах водоснабжения. Следует указать, к каким типам систем (замкнутым или прямоточным) относится рекомендация по использованию данных реагентов.

3. В главе 2 не представлено обоснование влияния значения pH синтезированных ингибиторов на их эффективность в ингибиравании солеотложений и коррозии. Уточнить, каким образом значение pH

ингибиторов отражается на их очистной эффективности при практическом применении.

Сделанные замечания не затрагивают достоверности результатов, полученных в диссертации и, в целом не снижают общую высокую оценку работы.

Общее заключение по работе

Диссертационная работа Протазанова А.А. «Ингибирование солеотложений и коррозии в водоснабжении промышленных предприятий и энергетике», является законченной научно-квалификационной работой, содержащей определенную в работе научную новизну и выполнена на достаточно высоком научном и техническом уровнях.

Диссертация соответствует предметной области научной специальности 2.1.4. Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов (технические науки).

По актуальности, научной новизне, объему приведенных исследований, научной ценности, а также теоретической и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа отвечает заявленной научной специальности и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г., № 842, а ее автор Протазанов Афанасий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Афанасия Андреевича Протазанова подготовлен кандидатом химических наук, доцентом, ученым секретарем кафедры «Водное хозяйство и технология воды» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего

образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Насчетниковой Ольгой Борисовной.

Отзыв на диссертационную работу А.А. Протазанова рассмотрен и утвержден на заседании кафедры «Водное хозяйство и технология воды» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург) 16 октября 2024 г., протокол № 10.

Присутствовало на заседании 11 человек, из них 2 доктора наук.

Результаты голосования: «За» - 11 чел., «Против» - нет,
«Воздержавшись» - нет.

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Водное хозяйство и технология воды» федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Мигалатий
Евгений Васильевич

Кандидат химических наук, доцент, ученый секретарь кафедры «Водное хозяйство и технология воды» федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Насчетникова
Ольга Борисовна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Адрес: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

e-mail: o.b.naschetnikova@urfu.ru; тел. +7 (343) 3747877

Получил
Мигалатий
Евгений Васильевич
Насчетникова Ольга
Борисовна
Задержан

Институт
Строительства
и Архитектуры
Уральского
Федерального
Университета

16.10.2024

Мигалатий Е.В.