

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Гулько Сергея Евгеньевича на тему: «Научные основы экологически безопасных технологий при использовании шахтных вод», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.19 – экологическая безопасность строительства и городского хозяйства.

Актуальность избранной темы

Обеспечение водными ресурсами, предотвращение их загрязнения и истощения является одной из важнейших проблем во всем мире. Дефицит пресных вод и увеличение их стоимости вызывает необходимость их рационального использования и предотвращения негативного влияния на экосистемы.

В Донбассе имеется острый дефицит пресной воды, используемой для питьевого водоснабжения и коммунальных нужд, а также для технологических процессов в энергетической, металлургической, химической и коксохимической отраслях промышленности. Поэтому возникает вопрос применения альтернативных источников воды.

Эксплуатируемые и закрытые шахты создают мировую проблему загрязнения окружающей среды. Ежегодно только в Донбассе в поверхностные водные источники сбрасывается около 60 млн. м³ шахтных вод. Учитывая дефицит водных ресурсов в Донбассе шахтные воды могут быть реальным альтернативным источником водоснабжения. Однако они обладают повышенной минерализацией и содержат токсичные соединения тяжелых металлов. При поступлении шахтных вод в поверхностные водоемы происходит их интенсивное загрязнение, что исключает возможность использования поверхностных вод в промышленных и коммунальных целях без предварительной очистки. Однако при традиционных ионитных и реагентных технологиях очистки, обратном осмосе и электролизе происходит вторичное загрязнение окружающей среды.

Несмотря на значительный практический опыт применения и большой объем аналитических исследований технологий очистки еще недостаточно полно сформулированы теоретические положения влияния основных факторов, обеспечивающих экологическую безопасность использования шахтных вод в качестве подпиточной воды и теплоносителя в системах теплоснабжения, в качестве охлаждающей воды в оборотных циклах тепловых электростанций. При очистке шахтных вод от соединений жесткости и тяжелых металлов отсутствуют приоритеты технологических решений в выборе предпочтительных реагентов, обеспечивающих уменьшение загрязнения окружающей среды. Поэтому актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Диссертация направлена на решение актуальной проблемы научного обоснования экологической безопасности выбора технологий очистки

шахтных вод и основных параметров технологического процесса: необходимых объемов и степени очистки, типов используемых реагентов с учетом их экологических свойств, что в итоге позволит обеспечить рациональное использование водных ресурсов и устойчивость окружающей среды.

Актуальность выполненных автором работ подтверждена тем, что работа выполнялась в рамках госбюджетной научно-исследовательской темы (№ госрегистрации – 01170000277), а также по поручению Департамента анализа и стратегического развития управления делами Совета Министров Донецкой Народной Республики «Разработка технического задания на использование шахтных вод промышленными предприятиями как альтернативного источника водоснабжения», по заданию Правительства Донецкой Народной Республики «Выполнить технико-экономическое обоснование использования шахтных вод закрытых угледобывающих предприятий для дополнительного водоснабжения г. Снежное».

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Автором на достаточном научном уровне продемонстрировано владение дескриптивной методологией, о чем свидетельствует список из 207 используемых источников, в том числе и зарубежных, которые были изучены и критически проанализированы для определения области методологических и методических подходов к решению поставленных задач.

Адекватность установленной автором критериальной зависимости переноса пермиата через обратноосмотическую мембрану с учетом скорости потока ретентата, концентрации солей, коэффициентов диффузий соли и вязкости потока, длины хода потока и расстояния между мембранами, позволяющей количественно установить влияние отдельных факторов и выбрать оптимальные условия эксплуатации установок поперечной фильтрации подтверждена результатами натурных исследований.

Постановка задач, обсуждение полученных результатов, формирование выводов свидетельствует о том, что соискатель достаточно глубоко владеет изучаемой темой и можно сказать, что выводы и результаты, полученные диссертантом, обоснованы.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: сходимостью экспериментальных данных с достоверной вероятностью $\Phi(D) = 0,95$, полученных на современных приборах: электрофотокolorиметре ФЭК-М, фотометре Photolab Spectral, WTW (Германия), анализаторе ионов AI-123 (*pH*), Konduktometer LF-318 с ячейками TetraCon 325, микроскопе МБС-10, вискозиметре ПВР-2, *pH*-метре И-101М; адекватностью статистических математических модулей описания процессов с использованием аналогий и принципа Хантли.

Основные научные результаты диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 23 научных изданиях, общим объемом

44,66 п. л., лично автором – 22,74 п. л., в том числе шесть работ в специализированных научных изданиях, рекомендованных МОН Украины, четыре работы в специализированных научных изданиях, рекомендованных МОН РФ, четыре работы в специализированных научных изданиях, рекомендованных ВАК МОН ДНР, четыре публикации по материалам научных конференций, пять публикаций в других изданиях, в т. ч. в монографии «Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации», а также «Руководящие указания по использованию и совершенствованию процессов очистки шахтных вод на предприятиях народного хозяйства», утвержденные Председателем Государственного комитета по науке и технологиям Донецкой Народной Республики Аноприенко А.Я.

К числу наиболее существенных результатов работы необходимо отнести следующие:

1. Обосновано использование шахтных вод, как недооценённого ресурса, позволяющего решить проблему дефицита пресной воды и обеспечить экологическую безопасность аридных регионов.

2. Для повышения экологической безопасности систем теплоснабжения разработаны теоретические положения использования шахтных вод для подпитки тепловых сетей с закрытым водоразбором, заключающиеся в определении: величины снижения карбонатного индекса с применением карбоксильных катионитов; растворимости полиморфных соединений карбоната кальция; а также индукционного периода кристаллизации гипса, что обеспечивает безопасные условия регенерации фильтров.

3. Впервые установлены граничные значения карбонатного индекса и получены аналитические зависимости индукционного периода кристаллизации карбоната кальция, что обеспечивает условие надежной работы оборотных систем водопользования при использовании шахтной воды в качестве теплоносителя.

4. Обоснованы экологически безопасные инновационные технологии противонакипной отработки воды в оборотных системах через снижение карбонатной жесткости известью, а также определены приоритетные реагенты с учетом оценки эффективности очистки от накипеобразователей.

5. Впервые установлены условия кристаллизации карбоната кальция на различных материалах, используемых в качестве оросителей градирен, заключающиеся в получении аналитической зависимости интенсивности осаждения от угла смачивания поверхности.

6. Впервые установлена критериальная зависимость переноса пермиата через обратноосмотическую мембрану в зависимости от скорости потока ретентата, концентрации солей, коэффициентов диффузий соли и вязкости потока, длины хода потока и расстояния между мембранами, что позволяет количественно установить влияние отдельных факторов и выбрать оптимальные условия эксплуатации установок поперечной фильтрации.

7. Установлено влияние различных рабочих схем подключения обратноосмотических модулей на степень обессоливания исходной воды и производительность обратноосмотической установки по пермиату.

8. Впервые обосновано использование режима близкого к идеальному вытеснению при термической переработке ретентата за счет использования секционированного потока выпариваемой жидкости.

9. Впервые разработаны теоретические положения выбора экологически безопасной технологии вымораживания ретентата и обоснованы причины относительно низкой степени обессоливания – перехода солей в лед за счет дискретной молекулярной структуры воды.

10. Установлены аналитические зависимости остаточного содержания тяжелых металлов в шахтной воде в зависимости от уровня pH и обоснована необходимость ступенчатого осаждения соединений тяжелых металлов, что обусловлено их амфотерными свойствами.

Основное содержание работы

Во **введении** сформулированы актуальность работы, цель и задачи исследования, предмет и объект исследования, приведены научная новизна, практическая ценность полученных результатов, сведения об апробации проведенных исследований и публикациях научных работ.

Первый раздел посвящен анализу негативного влияния шахтных вод на экологические системы. На основе публикаций, ведущих отечественных и зарубежных исследователей, сделан подробный анализ рассматриваемой проблемы.

Установлено, что в энергетике, металлургической и химической промышленности огромные объемы пресных вод используются в качестве теплоносителя – для отвода тепла в установках, применяемых в технологических процессах. В тоже время из действующих и ликвидируемых шахт откачивается огромное количество шахтных вод, использование которых может значительно уменьшить использование пресных вод, что позволит существенно снизить их дефицит.

Проведенный анализ состава шахтных вод показал, что большинство из них загрязнены органическими и минеральными частицами различной степени дисперсности, растворимыми минеральными солями (включая соли тяжелых металлов), различными видами бактерий (в том числе и болезнетворными), в отдельных случаях имеют кислую реакцию. Установлено, что без предварительной очистки использование шахтных вод невозможно.

Рассмотрено современное состояние научных исследований и сделан анализ различных технологий очистки, предложенных отечественными и зарубежными учеными, обобщен опыт их практического внедрения в производство.

Во **втором разделе** рассмотрено использование вод повышенной минерализации для подпитки тепловых сетей. Установлено, что при использовании шахтных вод в качестве теплоносителя для закрытых тепловых сетей следует учитывать два ограничения: минерализацию воды и карбонатный индекс. Следует учитывать также, что с одной стороны температура сетевой воды существенно больше, что интенсифицирует

коррозионные процессы, а с другой стороны подпиточная вода проходит стадию деаэрации, что снижает интенсивность кислородной коррозии. Основной составляющей накипи является карбонат кальция, интенсивность кристаллизации которого зависит от карбонатного индекса – произведения концентрации ионов кальция и гидрокарбонатов.

Исследована зависимость количества отложений на поверхности нагрева от концентрации угольной кислоты, показателя pH и карбонатного индекса. Установлено, что при подготовке воды для подпитки тепловых сетей произведение остаточной концентрации ионов кальция и щелочности не должно превышать карбонатный индекс. Важным условием обеспечения надежной эксплуатации фильтров, загруженных карбоксильным катионитом, является предотвращение гипсования катионита при его регенерации. Указанный катионит имеет очень высокую обменную емкость. При регенерации катионита раствором серной кислоты в слое ионообменной смолы образуется высокая концентрация сульфата кальция, который отличается низкой растворимостью и способен к кристаллизации в виде двуводного сульфата кальция. Для предотвращения гипсования слоя ионита необходимо, чтобы длительность пребывания регенеранта в слое ионита была меньше по сравнению со скрытым (латентным) периодом кристаллизации. В работе получено уравнение для определения длительности пребывания регенерационного раствора в слое ионита.

Индукционный период кристаллизации гипса зависит от температуры и произведения концентраций ионов кальция и сульфатов. Выполненные исследования показали, что индукционный период кристаллизации сульфата кальция описывается экспоненциальной функцией обратной величины абсолютной температуры.

Получено уравнение зависимости индукционного периода от температуры и произведения концентраций (ПК) кальция и сульфат-ионов, которое позволяет определить предельное значение (ПК) для предупреждения гипсования фильтрующего слоя, с учетом допустимой величины индукционного периода. Данная зависимость позволила установить, что для высокоёмких карбоксильных катионитов целесообразно осуществлять ступенчатую регенерацию.

В третьем разделе рассмотрено использование шахтных вод в оборотных циклах систем охлаждения оборудования промышленных предприятий. При этом необходимо обеспечить условия отсутствия карбонат-кальциевого и сульфат-кальциевого накипеобразования (этот компонент очень важен для шахтных вод, имеющих, как правило, повышенное содержание сульфатов).

Соискателем на основе разработанных теоретических положений, используя эксплуатационные данные Зуевской ТЭС по содержанию карбонатной кальциевой жесткости в циркуляционной системе, подпиточной воде и очищенной после осветлителя воде установлено, что при обработке подпиточной воды (вместо циркуляционной) при одинаковом количестве обрабатываемой воды (50%) количество карбонатной жесткости,

выпадающей в циркуляционной системе, снижается в 1,56 раза. При сравнении с условиями без обработки воды количество отложений соединения кальция в циркуляционной системе снижается в 2÷2,4 раза. Увеличение доли обрабатываемой воды резко повышает эффективность обработки, особенно, при обработке подпиточной воды. Так при увеличении доли обрабатываемой воды до 80%, количество карбонатной жесткости, выпадающей в циркуляционной системе при обработке циркуляционной воды, снижается в 2,35 раза, а при обработке подпиточной воды в 8,75 раза.

Для выбора оптимальной схемы обработки воды соискателем предложен параметр, характеризующий эффективность удаления из подпиточной воды осадкообразующих ионов, т.е. своеобразный КПД процесса очистки. Он учитывает кальциевую жесткость исходной и обработанной в осветлителе воды, щелочность исходной воды, карбонатную и гидратную щелочность осветленной воды.

Для оценки эффективности применения схемы обработки подпиточной воды известкованием и содоизвесткованием проведены лабораторные исследования с различными дозами извести и соды. Установлено, что при обработке воды содой и известью кальциевая жесткость обработанной воды снижается в семь раз по сравнению с режимом обработки только известью. Однако КПД повышается только на 4%. Таким образом, применение только известкования может обеспечить такой же эффект удаления осадкообразующих ионов при повышении производительности осветлителя всего на 5÷10% по сравнению с содоизвесткованием. Учитывая дефицит и высокую стоимость кальцинированной соды (по сравнению с известью), а также сложность приготовления ее рабочих растворов, применение соды для обработки воды направленной на подпитку циркуляционной системы, является нецелесообразным.

В работе предложена и апробирована новая технология обработки воды – обработка подпиточной воды с использованием фильтровального оборудования. По этой технологии умягчение, декарбонизация и частичное обессоливание воды производится путем водород-катионирования на слабокислотном карбоксильном катионите. Сущность обработки воды путем водород-катионирования заключается в замене катионов жесткости пропорционально щелочности исходной воды на катионы водорода. Данная технология может быть использована даже при обработке вод повышенной минерализации, какими являются шахтные воды. Учитывая высокую обменную емкость карбоксильных катионитов, при небольших объемах загрузки фильтров обеспечивается высокая производительность водоочистного оборудования. Учитывая то, что 1 кг·экв серной кислоты примерно в 2,4 раза дешевле 1 кг·экв извести, применение технологий очистки воды без известкового хозяйства позволяет существенно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты.

Соискателем проведены лабораторные исследования по определению интенсивности отложений карбоната кальция при изменении таких параметров качества воды, как концентрация бикарбонатов и кальциевая

жесткость. Установлено, что образование в растворе определенной формы кристаллов влияет на условия накипеобразования. Мелкие кристаллы отталкиваются от теплопередающей поверхности за счет сил термофореза, а крупные кристаллы отлагаются на поверхностях теплопереноса за счет адгезии. Установлено, что при образовании накипи самыми вредными являются кристаллы арагонита, которые имеют объемную, игольчатую разветвленную структуру, обладающую соответственно наибольшим термическим сопротивлением.

Условия накипеобразования зависят также от индукционного (латентного) периода кристаллизации отдельных кристаллов. При индукционном периоде кристаллизации, превышающие время нахождения раствора в теплообменном аппарате, накипеобразование не происходит, поэтому предлагается использовать теплообменники с ограниченным временем нагрева жидкости.

В лабораторных условиях изучены условия кристаллизации карбоната кальция на различных поверхностях элементов оросителя. Установлено, что скорость накипеобразования на асбоцементных пластинах, практически повсеместно используемых в настоящее время, примерно в 60 раз больше, чем на поверхности стеклопластика, и в 200 раз больше, чем на поверхности полиэтилена.

Вызывает интерес предложенная в работе схема генерации электрической энергии с минимальными сбросами сточных вод. При этом составляющая подпиточной воды – конденсат готовится в испарителях, обеспечивающих концентрирование продувочной воды котлов до 80 г/дм^3 .

В четвертом разделе, для повышения экологической безопасности поверхностных водных источников, представленных шахтными водами загрязненными соединениями тяжелых металлов, разработана технология очистки сбрасываемых в поверхностные водоемы вод от тяжелых металлов.

Особенности поведения отдельных тяжелых металлов, содержащихся в шахтных и других сточных водах, зависят от свойств других соединений металлов, растворенных в воде. Тяжелые металлы могут присутствовать в различных химических соединениях, в разной степени окисления, таким образом, их токсическое действие может изменяться в зависимости от формы, в которой они находятся. Информация о суммарной концентрации того или иного металла в растворе часто является недостаточной для оценки токсического действия. Доказана необходимость учета таких характеристик как: токсичность, способность к биодegradации и биоаккумуляции, подвижность, растворимость и пр.

Степень мобильности тяжелых металлов в воде зависит от следующих параметров: pH воды, содержания в воде карбонатов и фосфатов, содержания и тип органических веществ, наличия сульфид-ионов и пирита. Однако, основным фактором воздействия среды на поведение тяжелых металлов является значение pH .

Соискателем обработаны данные отечественных и зарубежных исследователей и получены аналитические уравнения зависимости

концентрации отдельных элементов от уровня pH и, соответственно, активности водородных ионов. Установлено, что оптимальные значения показателей pH для осаждения отдельных тяжелых металлов существенно отличаются.

С учетом амфотерности свойств тяжелых металлов и существенного отличия стоимости реагентов-осадителей (известки и сульфата натрия), доказано преимущество применения ступенчатого осаждения, кроме увеличения степени очистки воды это обеспечивает возможность реализации соединений металлов в осадках.

В пятом разделе рассмотрено применение обратноосмотического обессоливания шахтных вод. Увеличение минерализации исходной воды, значительное увеличение стоимости реагентов и ужесточение экологических требований к сбросу засоленных стоков вызывает необходимость замены существующих ионообменных технологий на мембранные.

Последние обладают рядом достоинств: практически полное исключение потребления реагентов на процесс обессоливания воды, высокая степень обессоливания за один цикл и снижение сброса солей до уровня, эквивалентного содержанию солей в исходной воде.

К режимным факторам, которые характеризуют процесс обратноосмотического обессоливания относятся: солесодержание и ионный состав исходной воды, солесодержание концентрата, температура раствора, скорость раствора и рабочее давление. К основным конструктивным особенностям установок относят: длину хода потока воды, которая обессоливается, расстояние между мембранами, типы мембран и турбулизаторов (спейсеров) потока между мембранами.

Предложено для оценки влияния отдельных параметров на процесс обратноосмотического разделения водных растворов осуществлять представление зависимостей в виде комплекса безразмерных величин. Это позволяет сопоставить и обобщить результаты работы разнообразных конструкций обратноосмотических аппаратов и режимов их работы. Использование зависимостей безразмерных комплексов также позволяет рассматривать процесс, который описывается разнообразными уравнениями, в целом и осуществлять прогноз параметров процесса в неисследованной области.

Проведенное автором исследование эффективности применения обратноосмотических аппаратов для обессоливания вод повышенной минерализации позволило получить критериальное уравнение, характеризующее влияние основных режимов: расхода, скорости потока обессоливания воды, солесодержания воды, длины хода потока, расстояния между мембранами и давления исходной воды на степень обессоливания в обратноосмотических установках, что позволяет количественно установить влияние отдельных факторов и выбрать оптимальные условия эксплуатации установок поперечной фильтрации.

Расчеты технологических параметров работы обратноосмотических установок, выполненные соискателем, показали, что при одинаковом

давлении поступающей воды и одинаковом количестве корпусов изменение конфигурации подключения позволяет в значительной мере увеличить расход обессоленной воды – пермеата. При неизменном расходе поступающей воды и выходе пермеата переход с трехступенчатой схемы подключения корпусов на одноступенчатую позволяет уменьшить давление поступающей воды и затраты электроэнергии.

Доказано, что изменение конфигурации подключения корпусов обратноосмотических аппаратов позволяет гибко регулировать производительность оборудования за счет изменения выхода пермеата и регулировать качество пермеата. Наиболее целесообразно использовать двухступенчатую схему включения мембранных аппаратов, при которой достигаются наилучшие показатели пермеата по сравнению с другими схемами.

В шестом разделе рассмотрено применение процессов с фазовым переходом для переработки концентрата (ретентата). При обессоливании шахтных вод возникает проблема сбросов засоленных стоков (концентратов после обратноосмотического оборудования) и защиты поверхностных водоемов от засоления.

Для экологической безопасности применения обратноосмотических технологий обессоливания шахтной воды обоснована целесообразность использования испарения и вымораживания для обработки ретентата.

Разработана экспериментальная установка для исследования процесса выпаривания засоленных стоков после технологии обратного осмоса. Обосновано использование режима близкого к идеальному вытеснению при термической переработке ретентата за счет использования секционированного потока выпариваемой жидкости. Результаты исследований показали, что чем меньше высота слоя и выше температура, тем большее количество воды испаряется. Показано, что применение секционирования емкости для упаривания обеспечивает существенное уменьшение выхода рассола и увеличение производительности оборудования.

Автором разработаны теоретические положения выбора экологически безопасной технологии вымораживания ретентата. В результате выполненных лабораторных исследований определены ее основные параметры: производительность оборудования, коэффициент распределения солей между льдом и раствором, коэффициент концентрирования солей, что позволило спроектировать и внедрить данную технологию.

Анализ результатов процесса деминерализации воды путем ее вымораживания показал, что относительно низкая степень перехода солей в лед, обусловлена дискретной молекулярной структурой воды. Установлено, что дискретные характеристики структуры воды вызывают необходимость отмывки твердой фазы или применения ступенчатого вымораживания.

Согласно полученным результатам степень обессоливания изменяется в пределах от 50 до 70%. Это свидетельствует о том, что одноступенчатое вымораживание шахтной воды повышенной минерализации не позволяет

получить воду требуемого качества и целесообразно использование многоступенчатого вымораживания.

Доказано, что применение вымораживания обеспечивает ряд экологических преимуществ, обусловленных значительно меньшими затратами энергоресурсов. Таким образом разработанные технологии, обеспечивают охрану окружающей среды и низкую энергоемкость процесса.

Замечания

1. Использование шахтных вод для подпитки оборотных циклов промышленных предприятий проблематично, учитывая сложность их доставки до места назначения.

2. Использование кислот для подготовки, умягчения шахтных вод усложняет технику безопасности для обслуживающего персонала и необходимость выполнения достаточно сложных антикоррозионных мероприятий.

3. Состав шахтных вод является весьма переменчивым. Следовало бы привести данные, какие воды из каких шахт можно использовать и на каких предприятиях.

4. Агропромышленный комплекс является одним из приоритетных потребителей воды для полива сельскохозяйственных угодий. Этот вид потребителей обычно находится вблизи от шахт. Следовало бы уделить внимание проблеме очистки вод для этих потребителей.

5. Угольные шахты сами являются потребителями значительных количеств пресных вод. Очевидно, следовало бы уделить основное внимание использованию шахтных вод непосредственно на шахтах для разнообразных целей.

6. В работе нашло отражения применение биоплато для очистки шахтных вод, однако отсутствуют данные по эффективности этого метода и области его применения.

Сделанные в отзыве замечания не затрагивают основных научных результатов, но вместе с тем отражают сложность затронутой диссертантом научной и практической задачи экологической безопасности использования шахтных вод для промышленных и коммунальных потребителей и предполагающей дальнейшее ее развитие на более высоком научном уровне.

Общее заключение о диссертационной работе

Проведенный анализ диссертационного исследования Гулько С.Е. на тему «Научные основы экологически безопасных технологий при использовании шахтных вод» позволяет утверждать, что работа соответствует всем критериям, установленным п. 2.1 «Положения о присуждении ученых степеней», представляет собой законченную научную работу.

По своему объему, научному уровню и практической ценности работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор заслуживает

присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.19 – экологическая безопасность строительства и городского хозяйства.

Настоящим я, Копылов Андрей Борисович, даю согласие на автоматизированную обработку персональных данных с указанием фамилии, имени, отчества.

Официальный оппонент
доктор технических наук по специальности
25.00.22 – «Геотехнология (подземная,
открытая и строительная)», доцент,
профессор кафедры «Городского
строительства, архитектуры и дизайна»
ФГБОУ ВО «Тульский
государственный университет»

Копылов Андрей
Борисович

Адрес: 300012, г. Тула, пр. Ленина, 92
Телефон: 8(910)941-29-16
E-mail: toolart@mail.ru

