

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Хейн Тху Аунг на тему «Комплексный подход к очистке водных сред Республики Союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации

Она обусловлена целым рядом взаимосвязанных факторов, отражающих остроту экологической проблемы и необходимость эффективных решений. Интенсивное промышленное развитие Мьянмы, включая горнодобывающий сектор, машиностроение, перерабатывающие и текстильные предприятия, наряду с сельским хозяйством, использующим пестициды и удобрения, привело к значительному загрязнению водных объектов ионами высокотоксичных тяжелых металлов (таких как свинец, никель, кадмий, медь, железо, хром и т.д.) и алюминием. Эта проблема усугубляется устареванием инфраструктуры, недостатком современных очистных сооружений и слабым контролем за сбросами, что часто приводит к прямым попаданиям загрязненных стоков в реки.

Опасность этих загрязнителей крайне высока: тяжелые металлы и алюминий обладают выраженной токсичностью даже в малых концентрациях, не разлагаются в окружающей среде и склонны к биоаккумуляции в водных экосистемах – от донных отложений и растений до рыбы. Это создает прямую угрозу здоровью миллионов людей, зависящих от рек Мьянмы (Иравади, Салуин и др.) как источников питьевой воды, орошения и рыболовства. Параллельно происходит деградация водных экосистем – снижается биоразнообразие, угнетается рост гидробионтов, нарушаются естественные процессы.

Существующие подходы к очистке в Мьянме зачастую неадекватны масштабу проблемы: они могут быть разрозненными, устаревшими, экономически недоступными или не учитывающими специфику местных стоков и вторичных отходов (осадков).

Именно поэтому разработка и внедрение комплексного подхода к очистке сточных вод приобретает критическую важность. Такой подход, основанный на синергии механических, химических и физических методов, обладает уникальными преимуществами: позволяет эффективно и адаптивно удалять широкий спектр металлов из различных типов вод, может быть оптимизирован под местные условия и ресурсы, потенциально более экономичен и экологичен со стратегией безопасной утилизации или регенерации извлеченных металлов.

Общая характеристика работы

Цель работы – разработка физико-химических основ и технологических решений комплексной очистки водных систем от двух- и трехзарядных катионов металлов, включающей поэтапную последовательную обработку различными методами.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

- исследование процесса седиментации одно- многокомпонентных систем аналитов в зависимости от варьирования условий;
- установление закономерностей электрофлотации труднорастворимых соединений тяжелых металлов и алюминия, активированного угля с активными и пассивными анодами, в присутствии фоновых электролитов, флокулянтов, анионных, катионных и неионогенных ПАВ, коагулянтов, хелатирующего агента в зависимости от кислотности среды, концентрации компонентов, времени контакта;

- оценка возможности использования промышленных флотореагентов, органических компонентов и полимерного ионообменного волокна для эффективного удаления смеси (трех- и пятикомпонентных) тяжелых металлов и доочистки водных сред;

- создание технологических решений и схем комплексной очистки сточных вод сложного компонентного состава производств различных отраслей промышленности Республики Союз Мьянма.

Оппонируемая работа состоит из введения, девяти глав, выводов, списка литературы и приложений, изложена на 263 страницах, содержит 95 рисунков, 105 таблиц, 275 ссылок на литературные источники.

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимости, выносимые на защиту положения, апробация и публикации результатов.

В **первой главе** приведен критический литературный обзор по способам извлечения и сорбции объектов исследования, проблемам сточных вод Республики Союз Мьянма.

Во **второй главе** приведены данные об объектах исследования, используемых реагентах и реактивах, методах, применяемых в работе, а также составе сточных вод производства высоковакуумных электронных приборов и горнодобывающей компании Республики Союз Мьянма.

В **третьей главе** идет речь о первом этапе комплексного подхода к очистке сточных промышленных вод – седиментации труднорастворимых соединений катионов (II и III). Определены параметры при осаждении как одиночных катионов металлов, так и при их совместном присутствии, с применением различных реактивов, варьируя значениями концентраций аналитов, времени процесса, величины pH. Фоновыми электролитами служили растворы NaCl и Na₂SO₄, реагентами для осаждения - анионные, катионные и неионогенные флокулянты и ПАВ. Подобранные оптимальные условия позволяют максимально осаждать одно- и двухкомпонентных систем из многокомпонентной (Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) смеси.

Глава 4 посвящена второму этапу – электрофлотации (ЭФ) с активными анодами при извлечении трехзарядных катионов металлов и активированного угля ОУ-Б. Выбор последнего объекта обусловлен тем, что сточные воды горнодобывающих предприятий Республики Мьянма подвергают предварительной очистке, рассыпая активированный уголь и собирая его через некоторый промежуток времени, в воде остаются несобранные фрагменты сорбента, поэтому актуально изучение его поведения при ЭФ.

Соискателем исследовано ЭФ удаление ионов железа, алюминия и активированного угля с использованием активного анода (железо, алюминий), изучено влияние различных параметров. Фоновыми электролитами выступали растворы хлорида и сульфата натрия. Соли подбирались таким образом, чтобы их ионная сила была, практически, одинакова.

Резюмируя итоги полученных результатов по катиону железа (с активным железным электродом), можно сделать вывод, что первоначально эффективность ЭФ извлечения Fe³⁺ из раствора без ионов щелочноземельных металлов выше по сравнению с ионами Mg²⁺, Ca²⁺ и Ba²⁺, представленными в растворе, независимо от фонового электролита. Максимальная степень извлечения (96 %) ионов железа в отсутствие ионов щелочноземельных металлов достигается при 30 минутах флотации, pH = 7, в среде NaCl. Соискателем установлено, что содержание в анализируемом образце s-элемента значительно уменьшает степень извлечения Fe³⁺, что обусловлено ростом

отрицательного электрокинетического потенциала (ζ - потенциала) частиц. С увеличением продолжительности ЭФ эта разница нивелируется.

Исследована ЭФ Al^{3+} (исходная концентрация 100 мг/л) из раствора с активным анодом (алюминий) в присутствии различных ПАВ и флокулянтов, определены оптимальные условия процесса. В присутствии анионного ПАВ (NaDDS) минимальное значение остаточного содержания (1 мг/л) достигается по истечении 20 минут ведения процесса и фильтрации. С амфотерным ПАВ (БетаПАВ) степень извлечения ионов алюминия практически не меняется во времени при отсутствии фильтрации. С последней остаточная концентрация мешающих ионов в воде составляет 7 мг/л.

Изучены условия извлечения Al (III) из водных растворов (исходная концентрация 100 г/л) в присутствии флокулянтов различной природы и фонового электролита ($C(NaCl) = 1$ г/л). Меньшие значения остаточных концентраций анализатора обнаруживаются в системах, подвергшихся большему времени воздействия. Введение флокулянтов приводит к уменьшению количественных характеристик ЭФ по сравнению с исходной – максимальное извлечение (98 %) достигается в присутствии анионного флокулянта при 20 минутах в сочетании с фильтрованием, что меньше (99 %) данных, полученных без добавки.

Без добавок частицы ОУ-Б практически не извлекаются из водного раствора в присутствии $NaCl$. Максимальная степень извлечения (14 %) достигается при времени флотации 5-10 минут. Для определения возможности повышения эффективности ЭФ изучено одновременное влияние ПАВ анионной природы (NaDDS) и коагулянта $AlCl_3$ на степень извлечения ОУ-Б при $pH=7$ с варьированием содержания добавок и фонового электролита.

Увеличение концентрации поверхностно-активных веществ в два раза приводит к росту степени извлечения углеродного порошка до 91 %, что обусловлено потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, дисмеризма или сцепления частиц.

Глава 5 посвящена ЭФ труднорастворимых соединений (гидроксидов) железа (III), алюминия (III) и хрома (III) с пассивными анодами в присутствии ионов щелочноземельных металлов и ПАВ различного генезиса. Фоновыми электролитами служили нитрат и сульфат натрия, pH среды менялся от 7 до 10.

Диссертант провел исследования влияния ионов Mg^{2+} и ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из водных растворов в нитратной среде. Наибольший эффект наблюдается при добавлении анионного ПАВ – NaDDS: за 5 минут степень извлечения гидроксидов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} доходит до 80 %, а через 20 минут возрастает до 93-98%. Это связано с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы, которая уменьшается в ряду $Fe^{3+} < Al^{3+} < Cr^{3+}$.

В присутствии Ca^{2+} условия ведения процесса идентичны с Mg^{2+} . Ионы кальция лишь незначительно повышают степень извлечения трехзарядных катионов по сравнению с магнием – в водном растворе остается более 70 % ионов.

Введение ПАВ NaDDS приводит к интенсификации и повышению эффективности процесса извлечения дисперсной фазы всех трех катионов. Максимальные значения α находятся в интервале 90-94 % в первые 10 минут и 93-98 % при 20 мин ЭФ. Положительное влияние ПАВ NaDDS связано с гидрофобизацией поверхности образующейся дисперсной фазы и вытеснением молекул H_2O , что менее характерно для катионного ПАВ и, практически, отсутствует для неионогенного.

Количественные характеристики ЭФ трехзарядных катионов без ПАВ уменьшаются в ряду $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, что коррелирует с размерами ионов: более крупные ионы лучше флотируются пузырьками газа. При добавлении в раствор катионного и неионогенного ПАВ эффективность ЭФ извлечения дисперсной фазы увеличивается по сравнению с системами без ПАВ, но не превышают 85 и 65 %, соответственно. Присутствие в растворе ПАВ NaDDS интенсифицирует процесс, что ведет к возрастанию величин α : после 20 минут из водной среды удаляются 93, 98 и 98 % Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

Для повышения характеристик ЭФ в системах с катионным и неионогенным ПАВ, после завершения процесса необходима дополнительная фильтрация водных растворов, которая позволила бы улучшить эффективность извлечения дисперсной фазы.

Аналогичные эксперименты были проведены и в присутствии хлорида натрия, как фонового электролита. Установленные закономерности идентичны данным, полученным с нитратным фоном при постоянстве других условий.

Оптимизированы условия электрофлотационного извлечения гидроксидов Al и Fe с применением хелатирующего агента Decorrda, компонентный состав которого установлен методом рамановской спектроскопии. Максимальная степень удаления труднорастворимых соединения железа и алюминия достигается в щелочной среде ($pH=10$) и максимальном времени (30 минут) ведения процесса – 95-95%.

В Главе 6 приведены результаты ЭФ исследования попарного и совместного извлечения из водных многокомпонентных сред катионов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) без добавок и с применением ПАВ, флокулянтов. Рассмотрены системы с анионными и неионогенными добавками, используемыми для извлечения двухкомпонентных смесей катионов из водных сред с добавлением сульфатного фонового электролита. Применяемые флотореагенты: анионный и неионогенный ПАВы - NaDBS и полиэтиленоксид ПЭО-1500 соответственно; анионный флокулянт - магнафлок М-10.

Эффективность удаления пары Cu-Ni максимальная при сочетании ЭФ и фильтрации со всеми добавками во всем диапазоне pH. Единственное исключение – при $pH=8$ в системе с ПАВ NaDBS ион меди удаляется на 80 %.

Степень извлечения без добавок также имеет высокие значения кроме данных, полученных при $pH=8$. В сточных водах некоторых производств могут содержаться одновременно ионы никеля и цинка. Их смесь в отсутствие добавок наиболее эффективно (98-99 %) удаляется из водных сред при $pH=9$, последующая фильтрация не увеличивает степень извлечения.

Введение в систему ПАВ NaDBS смещает pH в щелочную область, последующая фильтрация позволяет повысить степень смеси гидроксидов цинка и никеля еще на 5%, что свидетельствует о наличии высокодисперсных соединений, не подвергающихся ЭФ извлечению.

Неионогенный ПАВ ПЭО-1500 не демонстрирует положительных результатов при ЭФ на всём диапазоне pH. Более высокие количественные характеристики ЭФ никеля и цинка наблюдаются в системе с флокулянт Магнафлок М-10 в интервале pH 10-11.

Кроме того, исследована ЭФ извлекаемых аналитов в присутствии катионных ПАВ (КатаПАВ, СептаПАВ) и флокулянта (Zetag 8160).

Флокулянт Zetag-8160 позволяет, практически полностью, удалить из водного раствора все катионы при pH-11 без дополнительной фильтрации.

Адсорбция, ζ -потенциал и эффективность флокуляции зависят от плотности заряда и молекулярной массы флокулянтов, используемых для ЭФ. Высокая плотность заряда

сополимера обуславливает его более высокую адсорбцию на частицах гидроксидов, что приводит к повышению извлекаемости катионов.

Исследована очистка водных сред от катионов (Fe, Ni, Zn, Co, Cu) в присутствии нитратного, фосфатного, карбонатного фонов с применением катионного, анионного и неионогенного ПАВ. В нитрат-содержащем растворе, вне зависимости от наличия флокулянта, эффективность извлечения достигает 85-99 % для всех образцов.

Глава 7 посвящена ЭФ мультикомпонентной смеси металлов (катионы: медь, никель, цинк, кобальт, железо) в среде хлоридного фонового электролита (1 г/л) в щелочной среде (рН 8-11) с применением промышленных флотореагентов (СТМ_л, СТМ_х, ФЛОН-1), применяющихся для повышения эффективности флотации рудных концентратов.

Введение СТМ_л в сточную воду в интервале значений рН 8,0 – 10,0 снижает эффективность очистки. При дальнейшем увеличении рН до 11,0 добавка ПАВ позволяет сохранить эффективность извлечения на уровне 99 %. Проведение ЭФ без добавки ПАВ на 20-50 % менее эффективно, что объясняется, в первую очередь, изменением условий адгезии на границе раздела фаз: пузырек - дисперсная фаза. Наименьшее влияние добавка ПАВ СТМ_л оказала на извлечение соединений никеля.

Описанные для ПАВ СТМ_л закономерности характерны и для систем с ПАВ СТМ_х, но этот флотореагент позволяет эффективное удаление ионов никеля.

Добавление ПАВ ФЛОН-1 в систему при рН от 8,0 до 10,0 приводит к снижению эффективности ЭФ, в среднем, на 10 – 20 %. Обратный эффект наблюдается при рН 11,0 – происходит частичное ингибирование процесса растворения гидроксидов металла, что сохраняет эффективность очистки на достаточно высоком уровне (более 80 %).

Изучено влияние рН среды и природы фонового электролита на эффективность извлечения труднорастворимых соединений двухзарядных катионов (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) и их смеси (Cu-Zn; Ni-Zn; Cu-Ni) из водных растворов в присутствии различных органических добавок (пенетрант, ОЖ-1, лак). В качестве фонового электролита применены соли (Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₃PO₄, Na₂CO₃). Подобраны оптимальные условия, позволяющие максимально извлечь ионы тяжелых металлов.

Последовательное применение седиментации и ЭФ не позволяет добиться требований нормативной документации по остаточному содержанию ПАВ и ионов тяжелых металлов в водных системах. Высокая эффективность выделения большей части их соединений позволяет использовать ЭФ в качестве стадии предочистки перед финишной – ионообменной сорбцией остаточных количеств загрязнений.

В **8 главе** приведены данные о сорбции исследованных катионов ионообменным волокном ВИОН КН-1.

В целях понимания основополагающих механизмов, регулирующих сорбцию металлов с использованием ионообменного волокна, необходимо было учитывать свойства и особенности воды во время ионного обмена. Удаление воды из волокна ВИОН КН-1 после сорбции катионов позволило установить механизм распределения кинетически неоднородной воды в ионных формах сорбента.

Соискателем проводилось исследование сорбции ионов железа (III) и хрома (III) с использованием волокна ВИОН КН-1 с целью получения количественных данных о процессе и определении оптимальных условий (температура, продолжительность обработки). Максимальное уменьшение концентрации в анализируемом водном растворе Fe³⁺ достигается при 293 К и 360 минутах сорбции, а Cr³⁺ при той же продолжительности и 353 К.

Автором установлен механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп волокнистого сорбента. Сорбция катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} сопровождается образованием ионно-координационных связей: ион металла, как комплексообразователь, взаимодействует с донорными атомами кислорода связывающих групп $\sim\text{COO}^-$. В зависимости от соотношения концентрации координационно-активных групп волокна ($\sim\text{COO}^-\text{Na}^+$) и ионов металла $[\text{Me}^{3+}]$, в системе могут образовываться координационные центры, включающие одну (тип I), две (тип II) или три карбоксильные (тип III)

Изучена сорбция Cd^{2+} и Pb^{2+} ВИОН КН-1, определена предельная сорбционная емкость волокна по отношению к извлекаемым катионам. Зависимость степени извлечения ионов свинца (II) и кадмия (II) волокном ВИОН КН-1 от концентрации раствора характеризуется выпуклой кривой с начальной областью, близкой к линейной (участок Генри). При низких концентрациях происходит практически полное поглощение. С увеличением концентрации ионов металла-комплексообразователя в растворе равновесие смещается в сторону образования комплексов по мере вовлечения дополнительных свободных функциональных групп ионообменника, что постепенно ведет к насыщению изотермы. Это способствует повышению сорбционной емкости сорбента.

Для количественного описания равновесного процесса сорбции катионов использовались уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра, применимость последнего для описания процесса сорбции ионов указывает на то, что все активные центры хемосорбционного волокна обладают одинаковой энергией и энтальпией сорбции, в результате чего на его поверхности формируется мономолекулярный слой.

Полученные соискателем уравнения могут быть использованы для создания моделей, позволяющих прогнозировать поведение системы в зависимости от изменяющихся условий, что является важным шагом к оптимизации технологических процессов.

В главе 9 представлены разработанные автором технологические схемы по комплексной очистке сточных вод от катионов (II и III) двух предприятий: машиностроительной компании «24 Hour Mining & Industry Co., Ltd» и горнодобывающей компании «Locrian Precious Metals Co., Limited» (Республика союз Мьянма).

Схемы позволяют сполна применять исследованные методы (седиментация, электрофлотация, ионный обмен) последовательно в связке с механической фильтрацией и, при необходимости, мембранной очистки, для практически полного удаления ионов тяжелых металлов и алюминия из объектов, с целью дальнейшего применения воды в технологическом цикле, что, несомненно, поможет частично решать проблему нехватки водных ресурсов Республики Союз Мьянма. Представлены акты внедрения соответствующих предприятий.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность результатов и обоснованность выводов основываются на применении современных физико-химических методов анализа, высокоточного оборудования и сертифицированных методик, множеством экспериментальных данных с высокой степенью их воспроизводимости. Установленные закономерности и описанные процессы не противоречат современным научным представлениям. Результаты исследования прошли апробацию на научных конференциях различного уровня, опубликованы в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий.

Научная новизна диссертационной работы

Соискателем:

1. Разработан комплексный подход по извлечению двух- и трехзарядных катионов из водных многокомпонентных систем с последовательным применением механической фильтрации (грубая очистка от механических примесей), седиментации (осаждение органических и части неорганических поллютантов), электрофлотации с использованием флотоагентов различной природы (извлечение большей части соединений металлов) и ионного обмена с полимерным волокном (окончательная доочистка вод), позволяющий использовать повторно сточные воды.

2. Определено, что при седиментации труднорастворимых соединений (гидроксидов) Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} ; Fe^{3+} и Al^{3+} при совместном присутствии в среде ПАВ различной природы 95% двухзарядных катионов выпадают в осадок в системах с неионогенным ПАВ Синтанол и препаратом ОС-20 с фоновым электролитом Na_2SO_4 в щелочной среде. Трехзарядные катионы осаждаются максимально (96 % Fe^{3+} и 79 % Al^{3+}) в среде NaCl при $\text{pH}=7$ без добавок.

3. Для электрофлотационного удаления из водных сред катионов Fe^{3+} и Al^{3+} в отсутствии/присутствии щелочноземельных металлов впервые использованы активные (железный/алюминиевый) аноды. Установлено, что при электрофлотации с хлоридным фоновым электролитом в нейтральной среде можно извлечь из водных сред до 84 % Fe^{3+} без присутствия щелочноземельных металлов и до 58 % при совместном присутствии одного из катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , из-за роста отрицательного электрокинетического потенциала. Удаление Al^{3+} с алюминиевым анодом более полно протекает при $\text{pH}=7$ в хлоридном и сульфатном фонах (97 %), а добавление в систему анионного (натрия додецилсульфат - NaDDS) и катионного (СептаПАВ) ПАВ позволяет достичь показателя 99 %.

4. Экспериментально подобраны оптимальные условия наиболее эффективного удаления активированного угля (96 %), как сопутствующего компонента сточных вод после предварительной очистки от ионов тяжелых металлов, при совместном добавлении анионного ПАВ (NaDDS) и коагулянта (AlCl_3) после 5 минут флотации в среде 1 г/л NaCl при $\text{pH}=7$. Максимальные характеристики извлечения достигаются при одновременном добавлении ПАВ и коагулянта, что обусловлено потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, дисмеризма или сцепления частиц.

5. Установлены закономерности флотирования трехзарядных катионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) с переменными характеристиками системы (ПАВ, pH , время, фоновый электролит) в присутствии солей жесткости водных сред. Определено, что ионы s-элементов отличаются от противоионов исходного двойного электрического слоя и при сжатии диффузного слоя происходит вытеснение противоионов из адсорбционного и диффузного слоев в объем раствора с последующей адсорбцией s-ионов, следовательно, увеличение значений α коррелирует с размерами ионов щелочноземельных металлов ($\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$).

6. При исследовании процесса попарного и полного удаления катионов из двух- и трехкомпонентной водной систем (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), путем совмещения флотации и постфлотационной фильтрации, с использованием Na_2SO_4 (электролит), катионных (КатаПАВ, СептаПАВ), анионных (додецилбензолсульфонат натрия - NaDBS) и неионогенных (ПЭО-1500) ПАВ, катионных (Zetag 8160) и анионных (ПЭО-1500) флокулянтов в широком интервале pH (8-11) и времени (5, 10, 20 минут) установлено, что Ni-Zn практически полностью переходят в дисперсную фазу (99 %) в системе без

добавок (pH=9), Cu-Ni – соответственно 47 и 97 % (отсутствие добавок и pH=10), Cu-Zn (97 и 99 %) с СептаПАВ. Применение фильтрации позволяет извлечь 98-99 % катионов в каждом образце. Из всех изученных в идентичных условиях фоновых электролитов (Na_3PO_4 , NaNO_3 , NH_4OH , Na_2SO_4) наиболее эффективным является сульфатный: с Zetag 8160 при pH=11 и 20 минутах флотирования одновременно удаляются 98-99 % гидроксидов Cu, Ni и Zn.

7. Показана возможность очистки водных растворов от многокомпонентной системы (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) с добавкой различного количества Decorr dal 40-80-2 с сульфатным фоновым электролитом в щелочной среде. Увеличение концентрации агента подавляет процесс электрофлотации: степень извлечения без добавок (94-98 %) намного выше, чем с Decorr dal (41-61 %) при его максимальном содержании. Введение катионного ПАВ (КатаПАВ) приводит к увеличению величин α (65-78 %). Сочетание фильтрации и флотации более эффективно – в водном растворе остаются не более 1-3 % ионов. Выбраны оптимальные условия электрофлотационного удаления с применением промышленных флотореагентов различного генезиса смеси двухзарядных катионов (Cu, Ni, Zn, Co, Fe) из водных сред с натрийсодержащими фоновыми электролитами (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3) в интервале pH 8-11. В среде NaCl наиболее эффективными ПАВ являются анионные СТМх, обеспечивающий 99 % извлечение всех ионов, кроме Fe (73 %) и СТМл – 93-95 %, кроме Zn (85 %) при pH=11. Из органических добавок максимальная эффективность характерна для лака ФЛ-5111 с концентрацией 10 мг/л – в сульфатном фоне при pH=9 и 20 мин флотации удаляется 99 % гидроксидов металлов.

8. Впервые предложена ионообменная доочистка вод, прошедших первые две стадии (седиментация, электрофлотация), полимерным волокном. Определены его основные характеристики: изотермы сорбции, термодинамические параметры гидратации ($\Delta_{\text{deh}}H$, $-\Delta_h G^\circ$, n_∞) для двух- и трехзарядных катионов. Установлен механизм распределения кинетически неоднородной воды в ионных формах сорбента, выявлены доли связанных форм воды. Оптимизированы условия сорбции (температура, время, pH) аналитов. Предложен механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп сорбента, подобрано оптимальное соотношение «объем раствора-масса навески волокна».

9. На основе полученных результатов предложены эффективные технические решения очистки сточных вод предприятий машиностроения и горнодобывающей промышленности Республики союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия.

Значимость диссертационной работы

1. Теоретически обоснованы и экспериментально доказаны физико-химические основы комплексной очистки водных сред от двух-, трехзарядных катионов, состав которых идентичен сточным водам горнодобывающего и машиностроительного предприятий Республики Мьянма, поэтапной обработкой и оптимизацией условий ведения процесса с целью повышения эффективности извлечения ионов металлов на уровне 0,1-0,01 ПДК.

2. Разработан алгоритм поэтапного удаления тяжелых и цветного металлов из водных растворов, включающий механическую фильтрацию, седиментацию, электрофлотацию (растворимые/не растворимые аноды) и финишную доочистку ионообменным волокном, с возвратом воды в технологический цикл, и последующего извлечения катионов из флотошлама и десорбированного материала.

3. Предложена и апробирована методика седиментации нерастворимых соединений тяжелых металлов из водной системы с катионами (II и III) в присутствии

мультикомпонентного ПАВ, позволяющая селективно извлекать поллютанты, которую можно использовать для предварительной очистки загрязненных вод.

4. Доказано преимущество электрофлотации (как с пассивным, так и с активным анодом), как второго основного этапа доочистки после седиментации, для двух и трехзарядных катионов, эффективность которого зависит от pH, времени ведения процесса, природы фонового электролита, ПАВов, коагулянтов, промышленных флотореагентов, их содержания в анализируемом растворе.

5. Рекомендован способ ионообменной финишной доочистки вод, прошедших седиментацию и электрофлотацию, с применением полимерного волокна, преимуществом которого является уменьшение концентрации ионов металлов до уровня 0,01-0,1 ПДК, позволяющая вернуть фильтрат в технологический цикл, характеризующего возможностью выдержать многочисленный цикл «сорбции-десорбции» без ухудшения сорбционных характеристик.

6. Разработаны две технологические схемы удаления ионов тяжелых металлов и алюминия из сточных вод различного происхождения, сочетающий последовательное применение методов фильтрации, осаждения, флотации, сорбции, прошедшие успешную апробацию на реальных объектах Российской Федерации и Республики Мьянма.

Оценка диссертационной работы

Работа актуальна, посвящена решению насущной проблемы. Соискателем выполнен большой объем эксперимента, проведен тщательный литературный обзор по теме (большинство литературных источников с 2022 года). Тщательно изучены и определены условия удаления ионов тяжелых металлов седиментацией, электрофлотацией и ионным обменом, с возможностью повторного использования очищенной воды. Разработанные технологии апробированы в промышленных условиях.

Материал изложен грамотным литературным языком, последовательно и логично. Автореферат полностью соответствует содержанию и выводам диссертации.

Но есть несколько замечаний и пожеланий по диссертационной работе:

1. Не совсем понятна логика применения активных анодов (алюминиевый и железный) в некоторых электрофлотационных исследованиях.

2. Чем обусловлен выбор волокна, а не традиционной смолы, на этапе ионного обмена?

3. Эффективность электрофлотации, в частности, зависит от размеров пузырьков газа, на который влияет, в частности, плотность тока. Из диссертации непонятно, учитывалось ли это соискателем при определении оптимальных условий удаления тяжелых металлов и алюминия из водных сред.

4. Странно увидеть в диссертации, посвященной удалению двух- и трехзарядных катионов, раздел об электрофлотации активированного угля.

5. Были ли проведены исследования по электрофлотации катионов при значениях pH меньше 7?

6. В большинстве изученных систем эффективность извлечения катионов выше в системах с анионными ПАВ. Чем это обусловлено?

7. При электрофлотации ионов Al и Fe наряду с другими органическими веществами использован хелатирующий агент Decorrda1, но не приведены объяснения такого выбора.

8. Автор утверждает, что флокулянт Zetag-8160 позволяет, практически полностью, удалить из водного раствора все двухзарядные катионы при pH=11 без дополнительной фильтрации. Почему такая эффективность именно в щелочной среде?

9. Почему нельзя было ограничиться использованием только промышленных флотореагентов, а проведены многочисленные эксперименты с различными ПАВ, флокулянтами, коагулянтами?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне, представляющей интерес широкому кругу исследователей.

Заключение

Результаты работы представлены в материалах множества научных конференций и опубликованы в 19 статьях, 13 из которых в изданиях, индексируемых в международных научных базах Scopus и Chemical Abstracts. Получены 2 патента Российской Федерации.

По своему содержанию диссертационная работа, несомненно, соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

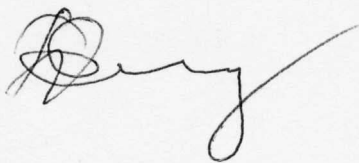
Диссертация Хейн Тху Аунг законченная научно-квалификационная работа, в которой изложены обоснованные комплексные технологические решения по очистке водных сред с возможностью их вторичного применения, направленная на решение важной экологической проблемы, связанной с удалением потенциальных канцерогенов и нехватки водных ресурсов.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертационная работа Хейн Тху Аунг «Комплексный подход к очистке водных сред Республики Союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия» отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в актуальной редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

Профессор кафедры экологии и промышленной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», доктор технических наук (05.15.05 – Технология и комплексная механизация торфяного хозяйства), профессор Борис Семенович Ксенофонтов

Подпись д.т.н., профессора
Б.С.Ксенофонтова заверяю



27.06.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет),
105005 г. Москва, ул. Лефортовская набережная, д.1, 5-6 этаж, кафедра Э9
Тел.: +7(499)263-68-93;
e-mail: borisflot@mail.ru

Подпись Ксенофонтова Б.С. заверяю



«ВЕРНО»

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА

КИНЯПИНА А.Н.
ОТДЕЛ ПООРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ
ЕДИНОЙ ПРИЕМНОЙ УСТА
МГТУ ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА

Вход. № 05-8515
« 08 » 09 / 2025 г.
подпись

