

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертации

Загрязнение природных водных объектов токсичными промышленными сточными водами, содержащими, в том числе, ионы тяжелых металлов, является серьезной глобальной проблемой. Присутствие тяжелых металлов в воде выше установленных норм приводит к изменению ее физических и химических свойств и наносит огромный экологический ущерб флоре и фауне водоемов. Эти проблемы не обошли стороной и Республику Союз Мьянма в связи с постоянно развивающимися горнодобывающей промышленностью и машиностроением. Современные тенденции в области обезвреживания промышленных сточных вод направлены на поиск комплексного подхода, предполагающего использование нескольких методов, совокупность которых позволяет эффективно удалять загрязнения, обеспечить повторное использование воды и утилизировать извлеченные из воды вещества. Диссертационная работа Хейн Тху Аунг по разработке физико-химических основ и технологических решений комплексной очистки водных систем от двух- и трехзарядных катионов металлов, включающей последовательную обработку воды различными методами, оптимизацию условий проведения процессов с целью повышения эффективности удаления примесей является актуальной и имеет особую значимость для решения проблемы обезвреживания и утилизации опасных отходов на территории Республики Союз Мьянма.

Новизна исследований и полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, заключающиеся в следующем:

1. Разработан комплексный подход к очистке промышленных сточных вод горнодобывающего и машиностроительного предприятий путем последовательного применения механических (фильтрование и седиментация) и физико-химических (электрофлотация и ионный обмен) методов для удаления взвешенных веществ, ионов тяжелых металлов и алюминия из воды с эффективностью более 99 %;

2. Установлены закономерности и определены оптимальные условия (время процесса, pH среды, концентрации вспомогательных реагентов) седиментации отдельных труднорастворимых соединений тяжелых металлов и алюминия и их смесей в водных растворах с добавлением и без добавления хлорида натрия и сульфата натрия в качестве фонового электролита, а также ионогенных и неионогенных флокулянтов и ПАВ. Наиболее интересные результаты, имеющие важное практическое значение, получены при осаждении катионов в пятикомпонентном растворе, содержащем ионы Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} и Cu^{+2} . Максимальная степень осаждения (95 %) смеси гидроксидов тяжелых металлов наблюдается в растворе сульфата натрия с концентрацией 1 г/л при pH 10 и использовании неионогенного ПАВ Синтанол АЛМ-10 и препарата ОС-20. Наиболее эффективно процесс седиментационного извлечения двухкомпонентных смесей гидроксидов меди и цинка, никеля и цинка протекает в водном растворе сульфата натрия с концентрацией 1 г/л при pH 9 и присутствии катионного ПАВ СентаПАВ, а смеси гидроксидов никеля и цинка – при добавлении в место СентаПАВ катионного флокулянта Zetag 8160. Двухзарядные катионы осаждаются максимально в среде сульфата натрия при pH 9 и добавлении ПАВ и флокулянтов, а трехзарядные катионы металлов – в среде хлорида натрия при pH=7 без добавок;

3. При исследовании процессов электрофлотации в аппаратах с растворимыми железными или алюминиевыми анодами в нейтральных водных растворах хлорида и сульфата натрия установлено влияние на степень извлечения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} , присутствие которых приводит к росту отрицательного дзета-потенциала, снижающего степень очистки воды от ионов Fe^{3+} 1,5-2 раза, что соответствует не более 58 %, и практически не оказывает никакого влияния на эффективность удаления ионов Al^{3+} . Максимальная степень извлечения ионов Fe^{3+} (99 %) наблюдается при совмещении процесса флотации с постфлотационной фильтрацией в присутствии 0,5 г/л ионов Ca^{2+} в среде сульфата натрия или хлорида натрия. При очистке растворов от ионов Al^{3+} не требуется присутствие катионов щелочноземельных металлов. Степень извлечения ионов Al^{3+} , равная 98 %, может быть достигнута в электрофлотаторе с алюминиевым анодом в среде хлорида натрия при добавлении в раствор анионного флокулянта PRAESTOL 2503 и сочетании флотации с фильтрованием;

4. Определены параметры электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б из нейтральных водных растворов в присутствии хлорида натрия в качестве фонового электролита, анионного ПАВ додецилсульфата натрия (NaDDS) и различных коагулянтов (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$). Установлены оптимальные условия проведения процесса (1 г/л NaCl , 30 мг/л AlCl_3 , 5 мг/л NaDDS , время процесса 5 мин.), позволяющие извлечь активированный уголь на 96 %, что обусловлено разрушением дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, агрегации или сцепления частиц;

5. Установлены закономерности электрофлотирования смеси малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в аппарате с пассивным анодом при использовании в качестве вспомогательных реагентов натрийсодержащие фоновые электролиты, различные типы ПАВ, соли щелочноземельных металлов и моющее средство Decorrdal 40-80-2. Показано, что нитрат и хлорид натрия оказывают

идентичное влияние на электрофлотацию и щелочноземельные металлы, особенно Ca^{2+} , отрицательно влияют на данный процесс. Степень извлечения трехзарядных катионов без ПАВ уменьшается в ряду $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, что коррелирует с размерами ионов: более крупные ионы лучше флотируются пузырьками газа. Наибольшая степень извлечения малорастворимых соединений наблюдается при добавлении анионного ПАВ NaDDS, что связано с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы, которая уменьшается в ряду $\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+}$. Наличие в системе Decorrdal в небольших количествах подавляет процесс извлечения Fe^{3+} , но положительно влияет на удаление Al^{3+} . При извлечении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии Decorrdal оптимальное значение pH среды равно 7, а для $\text{Al}(\text{OH})_3$ pH=5;

6. Определены рациональные параметры работы электрофлотатора с пассивными анодами при очистке водных растворов в интервале значений pH от 8 до 11, содержащих два, три и пять катионов тяжелых металлов (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+}), фоновые электролиты (Na_2SO_4 , NH_4OH , NaNO_3 и Na_3PO_4), катионные (КатаПАВ, СептаПАВ), анионный (NaDBS) и неионогенный (ПЭО-1500) ПАВ, катионный (Zetag 8160) и анионный (ПЭО-1500) флокулянты, моющее средство Decorrdal 40-80-2. Также были проведены опыты без добавления вспомогательных реагентов и с применением постфлотационной фильтрации. Установлено, что в системе Ni^{2+} - Zn^{2+} ионы металлов практически полностью переходят в дисперсную фазу (99 %) в растворе без добавок при pH 9. В системе Cu^{2+} - Ni^{2+} без добавок при pH 10 медь (II) извлекается на 47 %, а никель – на 97 %. В системе Cu^{2+} - Zn^{2+} при pH 10 с добавлением СептаПАВ медь (II) извлекается на 97 %, а цинк – на 99 %. Применение фильтрации позволяет извлечь 98-99 % катионов в каждом образце. Из всех изученных в идентичных условиях фоновых электролитов наиболее эффективным является Na_2SO_4 . При этом из растворов с Zetag 8160 при pH=11 через 20 минутах флотирования удаляются 98-99 % гидроксидов меди никеля и цинка. Добавление Decorrdal снижает эффективность процесса

электрофлотации (степень очистки раствора не превышает 61 %). Максимальное извлечение ионов металлов (99 %) в среде Decorrdal достигается при сочетании процессов флотации и фильтрования;

7. Установлены механизмы и количественные характеристики электрофлотационного извлечения смесей двухзарядных катионов при различном сочетании Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} из водных растворов с натрийсодержащими фоновыми электролитами (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_3PO_4 и Na_2CO_3), промышленными флотореагентами (анионными ПАВ $\text{STM}_\text{л}$ и $\text{STM}_\text{х}$, катионным ПАВ ФЛОН-1), органическими добавками (очищаемой жидкостью ОЖ-1, пенетрантом ЛЖ-6А, растворителем Р-5 и лаком ФЛ-5111). Установлено, что в среде NaCl при pH 11 наиболее эффективными ПАВ являются анионный $\text{STM}_\text{х}$, обеспечивающий 99 %-ое извлечение всех ионов, кроме Fe^{2+} (степень извлечения $\alpha = 73\%$) и анионный ПАВ $\text{STM}_\text{л}$, при применении которого $\alpha = 93\text{--}95\%$, кроме Zn^{2+} ($\alpha = 85\%$), что обусловлено накоплением ПАВ на поверхности дисперсной частицы и повышением степени адгезии на границе раздела фаз. Из органических добавок максимальная эффективность достигается при применении лака ФЛ-5111 с концентрацией 10 мг/л в среде Na_2SO_4 при pH=9 и времени флотации 20 мин. При таких условиях удаляется 99 % гидроксидов металлов;

8. Установлены гидратационные и сорбционные характеристики ионообменного волокна ВИОН КН-1. Анализ S-образных изотерм сорбции водяного пара волокном и данных о влиянии солевой формы волокна на равновесное количество адсорбированной воды и процесс удаление воды из сорбента методом дифференциальной сканирующей калориметрии позволил установить механизм распределения кинетически неоднородной воды: молекулы воды слабо взаимодействуют между собой в удаленной области гидратации; молекулы воды, расположенные рядом с функциональными группами волокна, образуют гидратные оболочки; молекулы воды образуют водородные связи с карбоксильными группами волокна; индукционное взаимодействие молекул воды с противоионами. Выделено три формы

адсорбированной воды: слабо-, средне- и прочно связанная вода. Разработанная классификация помогает выбрать металлическую форму волокна для достижения желаемых свойств и характеристик в применениях, требующих оптимизации гидратационных свойств. Установлен механизм взаимодействия катионов металлов и карбоксильных групп ионообменного волокна. В зависимости от соотношения концентрации координационно-активных групп волокна ВИОН КН-1 ($\sim\text{COO}^-\text{Na}^+$) и катионов железа (III) и хрома (III) в системе могут образовываться координационные центры, включающие одну, две или три $\sim\text{COO}^-$ группы. При изучении сорбционных свойств волокна ВИОН КН-1 по отношению к ионам Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и смесей из двух ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , а также Ca^{2+} и Mg^{2+} определены его обменная емкость, равновесные зависимости, влияние условий проведения процесса (рН и температура раствора, соотношение «объема раствора – масса навески волокна») на скорость ионного обмена, что позволило рекомендовать данный сорбент для проведения процесса окончательной очистки промышленных сточных вод.

В целом полученные автором результаты являются новыми знаниями в области очистки сточных вод и растворов от ионов тяжёлых металлов и алюминия.

Степень обоснованности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации

Научные положения и заключение теоретически обоснованы в рамках современных представлений о механических и физико-химических методах очистки воды от ионов тяжелых металлов и алюминия, подкреплены значительным экспериментальным материалом, полученным с использованием сертифицированных методик, стандартных методов исследования и высокоточного оборудования. Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, опубликованы в журналах из перечня ВАК РФ и

индексирующихся в международных базах. Получено 2 патента РФ на изобретение.

Значимость результатов работы для науки и практики

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении закономерностей процессов седиментации труднорастворимых соединений тяжелых металлов и алюминия в водных растворах с добавлением ионогенных и неионогенных флокулянтов и ПАВ, процессов электрофлотационного извлечения из воды активированного угля и очистки одно- и многокомпонентных водных растворов, содержащих двух- и трехзарядные катионы металлов, при использовании активных и пассивных электродов, добавлении в растворы натрийсодержащих фоновых электролитов, различных ПАВ, коагулянтов, флокулянтов и органических веществ, солей жесткости и бария, процессов сорбции и десорбции воды, сорбции ионов тяжелых и щелочноземельных металлов на ионообменном волокне ВИОН КН-1.

Практическая значимость работы состоит в применении технологических решений комплексной очистки промышленных сточных вод от двух- и трехзарядных катионов металлов на предприятиях горнодобывающей компании «24 Hour Mining&Industry Co., Ltd» и машиностроительного предприятия «Locrian Precious Metals Co., Limited», находящихся в Республике Союз Мьянма, а также использовании в учебном процессе кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации

Диссертационная работа Хейн Тху Аунг соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям. Она представляет собой завершенное научное исследование и состоит из введения, девяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 263

страницах, содержит 95 рисунков и 105 таблиц. Список литературы включает 275 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Соответствие автореферата диссертации

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеются вопросы и замечания.

1. В структурном элементе диссертации «Степень проработанности темы исследований» приводятся ссылки только на зарубежных ученых. К сожалению, не указаны российские ученые, внесшие значительный вклад в разработку эффективных методов очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. В силу ограниченности объема отзыва отмечу только несколько российских ученых (в скобках указан год защиты докторской диссертации): Тураев Д.Ю. (2020) разработал новые мембранные электролизеры, Гордина Н.Е. (2020) получила новые сорбенты на основе цеолитов, Дмитриева Е.Д. (2022) получила сорбенты на основе гуминовых кислот, Кузин Е.Н. (2024) получил титансодержащие коагулянты.

2. В пункте 7 теоретической и практической значимости работы указано, что ионообменное волокно выдерживает многочисленный цикл «сорбция-десорбция». Данное утверждение сделано, по-видимому, только на основании литературных данных, поскольку исследование процесса регенерации волокнистого ионита ВИОН КН-1 от ионов тяжелых металлов в работе не проводилось.

3. На странице 71 диссертации приведена формула для определения сорбционной емкости (СЕ) волокна. Для этой формулы единица измерения СЕ не может быть моль/г, поскольку единица измерения концентраций раствора (C_n и C_k) мг/л, объема раствора V_p – см³ и навески волокна p – г, что указано на этой же странице.

4. В методике исследования сорбции в динамических условиях, приведенной на страницах 71 и 72 диссертации в разделе 2.4.4, не приведено

значение удельной нагрузки по раствору, которое согласно ГОСТ. 20255.2-89 «Иониты. Методы определения динамической обменной емкости» равно $20 \text{ дм}^3/(\text{дм}^3 \cdot \text{ч})$.

5. Необходимо обосновать поведение графиков на рисунке 3.2, приведенном на странице 83 диссертации. Вначале степень осаждения растет, достигая максимальных величин на седьмой минуте, а затем уменьшается к десятой минуте. Также необходимо дать характеристику ПАВ ХЭВ(К), которая отсутствует в разделе «2.2 Используемые реактивы и материалы».

6. В названии раздела 4.1 целесообразно добавить Al^{3+} , поскольку на странице 102 приведены результаты исследования электрофлотационного извлечения Al^{3+} в присутствии катионов щелочноземельных металлов.

7. В разделе 4.4 не указан материал, из которого изготовлены активные аноды для электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б.

8. В работе изучались процессы ионообменной сорбции кадмия и свинца на волокнистом ионите ВИОН КН-1. Почему не исследовались процессы электрофлотационной очистки растворов от ионов кадмия и свинца, которые также присутствуют в сточных водах?

9. Допускается дублирование данных в таблицах и рисунках. Например, данные в таблице 6.7 дублируются в таблицах 6.8 и 6.10. Данные в таблице 6.9 дублируются в таблице 6.10 и рисунке 6.1. Данные в таблице 6.11 дублируются в таблицах 6.12, 6.13, 6.14 и рисунке 6.5. Данные в таблице 6.15 дублируются в рисунке 6.9. В соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления» в диссертации не запрещено дублировать данные таблиц и рисунков (графиков). Однако, по моему мнению, этого следует избегать, поскольку дублирование не несет нового смысла и увеличивает объем диссертации.

10. На странице 156 диссертации в условиях проведения эксперимента приведено значение концентрации катионов (II) 50 мг/л. Необходимо

уточнить, это концентрация одного иона в растворе или общая концентрация смеси катионов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} .

11. В первом пункте заключения седиментация отнесена к физико-химическому методу очистки сточных вод воды. Согласно классификации методов очистки воды, приведенной в книге Яковлева С.В. «Очистка производственных сточных вод», 1979 г., седиментация относится к механическим методам очистки воды.

12. К сожалению, в диссертации и автореферате имеются ошибки и опечатки.

На странице 15 диссертации и странице 6 автореферата в названии кафедры лишняя буква «и». В пункте 6 задач исследований ошибочно написано «Сов», на странице 98 диссертации - «извлечение Fe^{3+} », на странице 99 - «соаутсвующего», на странице 102 - «двух трехзарядных катионов», в таблице 8.11 диссертации и таблице 17 автореферата вместо IgCE , $\text{Ig}\alpha$ и IgC_p нужно писать $\lg\text{CE}$, $\lg\alpha$ и $\lg\text{C}_p$. На странице 133 диссертации ошибочно написано: «Наиболее перспективно применение системы $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+} + \text{ПАВ(А)}$: после 10 минут удаляется полностью удалить из водной среды гидроксид». Слова флокулянт и препарат на странице 81 диссертации пишется со строчной буквы. На странице 146 диссертации в первом абзаце между словами Zetag 8160 и КатапПАВ нужно вместо запятой писать точку.

В автореферате не указано расшифровка буквенного обозначение α . Буква α встречается в автореферате на страницах 5, 13, 14 и др. На странице 12 автореферата в рисунке 5 подписана ось координат «степень извлечения $\alpha_{\text{эф}}$ ». Чем отличается α от $\alpha_{\text{эф}}$? Буквенное обозначение α также встречается в диссертации на страницах 10, 11 и др. Расшифровка буквенного обозначения α дается на странице 74 диссертации. Обычно сначала пишут название физической величины, а затем ее обозначение.

Можно только догадываться, что данные, приведенные в таблице 4.19, получены при условиях эксперимента, описанных ниже таблицы 4.19. Аналогичные замечания для таблиц 4.20, 4.21, 4.22.

На странице 115 диссертации обозначено значение массы активированного угля $\Delta m_{\text{ОУ-Б}}$. Однако далее (страницы 118, 120, 121) масс активированного угля обозначена буквой m .

На странице 90 диссертации автор пишет: «В таблице 3.10 представлены результаты анализа. Из результатов видно, что скорость осаждения AlCl_3 ниже, не достигает даже 80 %». В названии таблицы 3.10 написано FeCl_3 , т.е. другое химическое соединение.

На странице 130 диссертации автор пишет: «5.2 Влияние ПАВ на эффективность извлечения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в сульфатном фоновом электролите». В исходных данных в качестве фонового электролита указан $\text{NaCl}=1$ г/л, т.е. другое химическое соединение.

Отмеченные замечания и вопросы не снижают значимости диссертационной работы и носят частный характер, не ставя под сомнение полученные результаты исследований и сделанные на их основе выводы по работе.

Заключение

Диссертационная работа «Комплексный подход к очистке водных сред Республики Союз Мьянма от ионов тяжёлых металлов и алюминия» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой изложены физико-химические основы и технологические решения комплексной очистки водных систем от ионов тяжёлых металлов и алюминия, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области защиты окружающей среды от токсичных отходов промышленных предприятий.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (отрасль наук – технические) по направлению исследований пункт 5 «Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность

технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ».

Диссертация отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ 842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Хейн Тху Аунг, заслуживает присуждения ученой доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

профессор кафедры технологических машин и оборудования ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ), доктор технических наук (05.17.08 – Процессы и аппараты химической технологии), профессор Натареев Сергей Валентинович

23 июня 2025 г.

153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7.

Рабочий телефон: +7(4932) 30-73-46, добавочный 2-46.

E-mail: natoret_sv@isuct.ru

Подпись д.т.н., профессора Натареева С.В. заверяю:

Ученый секретарь



Хоминков А.В.

Вход. № 05-8505
« 10 » 07 2025 г.
подпись *[Signature]*