

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Хейн Тху Аунг на тему:

**«Комплексный подход к очистке водных сред Республики союз Мьянма
от ионов тяжелых металлов и алюминия»**

на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности

2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертации

Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов является одной из сложно решаемых технологических проблем.

В Республике Мьянма основными источниками поступления ионов тяжелых металлов (ИТМ) в водные объекты являются сточные воды предприятий горнорудной, электрохимической (гальваническое производство) промышленности, а также поверхностные стоки с сельскохозяйственных площадей, где используются реагенты, содержащие ИТМ. Сточные воды представляют собой сложные многокомпонентные системы, что значительно усложняет выбор и обоснование технологий их очистки.

Разработка физико-химических основ и технологических решений комплексной очистки воды от ИТМ с возвратом очищенной воды в технологический цикл особенно актуальна для стран Азии, ощущающей дефицит пресной воды.

В работе представлены результаты исследований по очистке многокомпонентных водных систем, содержащих ИТМ, комплексом методов: седиментация, электрофлотация с активными и пассивными анодами, сорбция, на основе которых разработаны комплексные технологии очистки.

Общая характеристика работы

Диссертация написана грамотным литературным языком с использованием научных и инженерных терминов. Автором проведен значительный объем экспериментальных исследований. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Цель работы – разработка физико-химических основ и технологических решений комплексной очистки водных систем от двух- и трехзарядных катионов металлов (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3}), включающей поэтапную обработку различными методами, оптимизацию условий проведения процесса для повышения эффективности удаления примесей.

Для достижения поставленной цели соискателем были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Исследование процесса седиментации двух- и трехзарядных катионов в одно- и многокомпонентных водных систем в зависимости от рН водного раствора, времени контакта, природы фонового электролита и органической добавки (ПАВы, флокулянты).
2. Установление закономерностей электрофлотации с активными анодами гидроксидов Fe^{3+} и Al^{3+} из многокомпонентных сред в присутствии реагентов (анионного, катионного и неионогенного ПАВ и флокулянтов).
3. Оценка возможности извлечения активированного угля, содержащегося в сточных водах горнодобывающего предприятия после очистки от катионов, методом электрофлотации с использованием активного анода.
4. Выявление особенностей электрофлотационного извлечения Cr^{3+} , Fe^{3+} и Al^{3+} с пассивными анодами в присутствии ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и реагентов – ПАВ и флокулянтов.
5. Оценка возможности проведения процесса электрофлотации ионов тяжелых металлов из водных сульфатсодержащих систем с использованием флотоагентов различного генезиса и варьированием рН, времени контакта и природы фонового электролита (Na_3PO_4 , NaNO_3 , NH_4OH , NaCl , Na_2SO_4).
6. Определение эффективных условий электрофлотационного удаления ионов Fe, Cu, Ni, Zn, Co в виде гидроксидов в присутствии хелатирующего агента Decorrdal 40-80-2, применяемого в гальванотехнике и содержащегося в сточных водах этих производств, из нейтральных и щелочных сред в присутствии ПАВ.
7. Оценка возможности использования промышленных флотореагентов, ПАВ для эффективного удаления смеси (трех- и пятикомпонентных) тяжелых металлов и доочистки водных сред с использованием полимерного ионообменного волокна.
8. Создание технологических решений и схем комплексной очистки сточных вод сложного компонентного состава производств различных отраслей промышленности Республика Союз Мьянма.

Рецензируемая диссертационная 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 исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В первой главе (стр. 17-61) представлен обзор научно-технической информации по способам очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов методами электрофлотации и

сорбционного извлечения, рассмотрены способы определения и контроля ИТМ в многокомпонентных системах. Большое внимание уделено проблемам очистки сточных вод Республики Мьянма.

Во второй главе (стр. 62-79) представлены характеристики объектов исследования, описаны методики проведения экспериментов, а также методы контроля исследуемых процессов, включающие широкое использование современных методов физико-химического анализа: атомно-абсорбционная спектроскопия, потенциометрия, лазерная дифракция, описаны используемые лабораторные установки и аналитическое оборудование.

В третьей главе работы (стр. 80-93) представлены результаты исследований по седиментационной очистке многокомпонентных водных сред от ИТМ в присутствии флокулянтов и ПАВ.

В работе исследовалась серия флокулянтов марки Праестол катионного, анионного и неионогенного типов, FERROCUYL 8737 (Неионогенный), Zetag 8160 (катионного типа), ПАВ СептаПАВ (К), ПАВ NaDDS (А), ПАВ Синтанол АЛМ-10 (Н), ПАВ Препарат ОС-20Б (неионогенный).

Исследовалась седиментация ИТМ из одно- и многокомпонентных растворов, содержащих ионы Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} в щелочной среде при рН 9 и 10.

Седиментация гидроксидов металлов из многокомпонентных систем, содержащих ионы Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , протекает достаточно эффективно и не выявлено значимое влияние добавляемых реагентов на степень извлечения. Установлено, что степень осаждения гидроксидов Fe (II), Ni (II), Zn (II), Co (II), Cu (II) в присутствии реагентов из одно- и двухкомпонентных растворов не превышает 10-20 %, что требует использования более эффективных методов – электрофлотации с использованием активных и пассивных электродов.

Показано, что метод седиментации в щелочной среде эффективен при извлечении гидроксидов Fe^{+3} и Al^{+3} , установлены условия проведения процесса – время контакта, выбор и доза реагенты - катионный флокулянт Zetag 8160.

Исследовано влияние фонового электролита – сульфата и хлорида натрия на протекание процессов седиментации гидроксидов Fe(III) и Al(III).

В четвертой главе (стр. 95 – 123) представлены результаты исследования процессов электрофлотационной очистки водных сред с активными анодами (железо, алюминий) от ионов железа (III) и алюминия (III), а также порошкообразного активного угля марки ОУ-Б, используемого для очистки сточных вод горнорудных производств.

Исследовано влияние сопутствующих ионов - ионов кальция, магния и бария, сульфат-иона, хлорид иона на эффективность и скорость извлечения ионов железа и алюминия электрофлотацией и показано, что присутствие ионов щелочноземельных металлов снижает эффективность очистки и требует дополнительной операции - фильтрации.

В работе исследуются способы извлечения порошкообразного активного угля ПАУ коагуляционными и электрофлотационными методами. Проведенные эксперименты позволили выявить факторы, влияющие на степень извлечения ПАУ - концентрация и природа фонового электролита, природа и доза коагулянтов, флокулянтов и ПАВ при электрофлотации, исследованы кинетические особенности формирования флотопены.

Анализ полученных результатов позволил разработать способ извлечения ПАУ, включающий предварительную обработку сточной воды коагулянтом - хлоридом алюминия и ПАВ анионного типа и последующей электрофлотацией.

Пятая глава (стр. 124 - 137) посвящена вопросам электрофлотационного извлечения смеси ионов железа (III), алюминия (III) и хрома (III) в присутствии ионов щелочноземельных элементов.

Изучено влияние природы ПАВ, флокулянтов, фонового электролита, pH на процесс флотации малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) (гидроксиды, фосфаты металлов). Установлено, что присутствие ионов щелочноземельных элементов снижает эффективность извлечения ИТМ и автором определены условия проведения процесса электрофлотации в присутствии анионных ПАВ, обеспечивающие необходимый результат.

Сточные воды гальванических производств содержат ПАВ, используемые при обезжиривании и травлении деталей. В работе проведены исследования по влиянию ПАВ - Decordal на степень извлечение ИТМ флотационным методом и установлены условия эффективного проведения процесса.

В **шестой главе** (стр.138 - 164) представлены результаты исследования по извлечению ионов цинка (II), меди (II) и никеля (II) электрофлотационным методом с пассивными анодами.

Исследовано влияние ряда ПАВ и флокулянтов с различной ионогенной активностью (ПАВ: катионные КатаПАВ, СептаПАВ, анионные - додецилбензолсульфонат натрия - NaDBS и неионогенные (ПЭО-1500) ПАВ, флокулянты: катионные - Zetag 8160 и анионных - ПЭО-1500), фонового электролитов в широком интервале pH (8-11) на эффективность извлечения ИТМ из одно-и двухкомпонентных водных растворов.

Для каждой пары ионов металлов Cu - Ni, Ni - Zn обоснованы условия проведения процессов (рН, время контакта) и подобраны соответствующие реагенты, обеспечивающие их эффективное извлечение.

Показана целесообразность двухстадийной обработки сточных вод, включающей электрофлотацию в присутствии реагентов и последующую фильтрацию.

В **седьмой главе** (164 - 179) проведена оценка влияния промышленных флотореагентов и органических добавок, характерных для сточных вод гальванических производств, на эффективность ЭФ многокомпонентной смеси металлов (катионы: медь, никель, цинк, кобальт, железо) в среде различных фоновых электролитов (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3).

Автором проведены многочисленные эксперименты, позволившие установить влияние природы исследуемых органических добавок на флотационное извлечение ИТМ из многокомпонентных растворов, выявлены механизмы извлечения ИТМ в исследуемых средах.

В **восьмой главе** (180- 218) рассмотрены вопросы доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Впервые для очистки водных сред от ИТМ использован волокнистый ионообменный материал ВИОЛОН, подробно исследованы его основные физико-химические характеристики. Особенное внимание уделено вопросам водопоглощения ВИОЛОНа в присутствии ИТМ, определены термодинамические параметры гидратации сорбента (изменение энергии Гиббса), с использованием методов термического анализа ДСК установлен механизм распределения воды в ионных формах сорбента (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Исследованы кинетические кривые адсорбции ИТМ на ВИОЛОНе при различных температурах, влияние рН на эффективность извлечения ионов металлов, установлены необходимые дозы сорбента для доочистки водных сред.

Полученные изотермы ионного обмена аппроксимированы уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, что позволяет определять в растворе необходимые дозы сорбента в зависимости от концентрации иона в растворе по полученным уравнениям

В **девятой главе** (стр. 217 -221) представлены разработанные комплексные технологические схемы очистки сточных вод горнорудного и машиностроительного предприятия, включающие стадии механической очистки, седиментации, обработки щелочными реагентами, ПАВ и/или флокулянтами, электрофлотации и доочистки на ионообменном волокнистом материале.

Разработанные способы апробированы на предприятиях горнодобывающей компании «24 Hour Mining&Industry Co., Ltd» и машиностроительного предприятия «Loctian Precious Metals Co., Limited», Республика Союз Мьянма, получены акты о внедрении.

Заканчивается диссертационная работа выводами, списком литературных источников и приложениями.

Автореферат диссертации полностью отражает содержимое работы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений и выводов работы не вызывают сомнений, так как они базируются на известных физико-химических законах, не противоречат данным научно-технической информации и подтверждаются лабораторными экспериментальными исследованиями.

Достоверность и научная новизна результатов

Экспериментальные исследования процессов извлечения ионов тяжелых металлов (Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3}) из одно- и многокомпонентных растворов методами седиментации, электрофлотации с активными и пассивными электродами проводились по общепризнанным стандартным методикам, контроль процессов очистки сточных вод от ИТМ осуществлялся по методикам, принятым в практике очистки сточных вод.

При проведении исследований использованы современные методы физико-химического анализа и соответствующее аналитическое оборудование, что обеспечивает получение достоверных результатов.

Соискателем впервые получены следующие результаты:

1. Разработан комплексный подход по извлечению двух- и трехзарядных катионов из водных многокомпонентных систем с последовательным применением методов механической фильтрации (грубая очистка от механических примесей), седиментации, электрофлотации с использованием флотоагентов различной природы (извлечение большей части соединений металлов) и ионного обмена позволяющий вторично использовать очищенные сточные воды.

2. Установлены закономерности процессов седиментации труднорастворимых гидроксидов Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} ; Fe^{3+} и Al^{3+} из одно- и многокомпонентных водных растворов в присутствии ПАВ различной природы, выявлены факторы влияющие на процесс и доказано, что эффективность седиментации гидроксидов двухзарядных катионов в системах с неионогенным ПАВ Синтанол и препаратом ОС-20 и фоновым

электролитом Na_2SO_4 в щелочной среде составляет более 95%. Трехзарядные катионы осаждаются максимально (96 % Fe^{3+} и 79 % Al^{3+}) в среде NaCl при $\text{pH}=7$ без добавок.

3. Впервые для эффективного извлечения из водных сред катионов Fe^{3+} , Al^{3+} использован метод электрофлотации с активными анодами (железо, алюминий). Установлено влияние фонового электролита (сульфат или хлорид натрия), pH , присутствие ионов щелочноземельных элементов, ПАВ и флокулянтов на эффективность удаления гидроксидов.

4. Установлены закономерности и механизмы флотирования трехзарядных катионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) из водных сред с переменными характеристиками (ПАВ, pH , время, фоновый электролит) в присутствии солей жесткости и ионов бария.

5. Обоснованы оптимальные условия извлечения активированного угля (96 %), характерной примеси сточных вод горнорудных предприятий, после предварительной очистки воды от ионов тяжелых металлов. Показано, что максимальная эффективность достигается при проведении процесса в присутствии анионогенного ПАВ и коагулянта и сопровождается потерей агрегативной устойчивости дисперсной системы в результате взаимодействия компонентов, дисмеризма или сцепления частиц.

6. Установлены закономерности извлечения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} из двух- и трехкомпонентных водных систем в присутствии фоновых электролитов, ПАВ и флокулянтов при совмещении процессов электрофлотации и фильтрации, определены условия извлечения пар ионов Ni-Zn , Cu-Ni , Cu-Zn . Показано, что применение фильтрации позволяет извлечь 98-99 % катионов. Из всех изученных в идентичных условиях фоновых электролитов (Na_3PO_4 , NaNO_3 , NH_4OH , Na_2SO_4) наиболее эффективным является сульфатный. При проведении процесса флотации при $\text{pH}=11$, времени контакта 20 мин., в присутствии флокулянта - Zetag 8160 одновременно удаляются 98-99 % гидроксидов Cu , Ni и Zn .

7. Экспериментально обоснованы оптимальные условия электрофлотационного удаления смеси катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} с применением промышленных флотореагентов различного генезиса из водных сред с натрийсодержащими фоновыми электролитами (Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaNO_3 , NaCl , Na_2CO_3) и органическими добавками в интервале pH 8-11.

8. Впервые предложена ионообменная доочистка воды от ИТМ полимерным ионообменным волокном. Установлены основные характеристики ионообменного извлечения ИТМ: изотермы ионного обмена, термодинамические параметры гидратации (ΔdehH , $-\Delta\text{hG}^\circ$, $\text{p}\infty$) для двух- и трехзарядных катионов. Установлен механизм распределения кинетически неоднородной воды в ионных формах сорбента, выявлены

доли связанных форм воды. Установлен механизм взаимодействия катионов металлов с карбоксильными группами волокна и оптимизированы условия сорбции (температура, время, pH) ИТМ.

Значимость результатов для науки и практики

Автором разработаны инновационные подходы и способы, очистки многокомпонентных сточных вод от ряда ионов тяжелых металлов, характерных для сточных вод горнорудной промышленности, машиностроительных предприятий, гальванических производств, установлены механизмы извлечения ИТМ:

- реагентная электрофлотационная очистка водных сред с растворимыми анодами;
- обоснован выбор реагентов (ПАВ, флокулянтов), фоновых электролитов, pH для эффективного флотационного извлечения ИТМ;
- глубокая доочистка сточных вод от ИТМ с использованием ионообменных волокнистых материалов,
- установлены механизмы гидратации ВИОЛОНа и извлечения на нем ИТМ.

Работа обладает научной новизной и практической значимостью.

Соискателем разработаны и апробированы эффективные комплексные технологии очистки сточных вод предприятий машиностроения и горнодобывающей промышленности Республики Союз Мьянма от ионов тяжелых металлов и алюминия.

Замечания и предложения по диссертационной работе

1. Автор исследует влияние pH на процессы седиментации и электрофлотации гидроксидов тяжелых металлов, процессы проводятся в щелочной среде. Известно, что цинк и алюминий обладают ярко выраженными амфотерными свойствами и ионы способны образовывать устойчивые растворимые комплексные соединения с OH-группами. При выборе pH целесообразно было бы учитывать значения pH начала и полного осаждения гидроксидов металлов и pH начала комплексообразования.

2. В главе 6 исследуется извлечение ионов меди, цинка и никеля в присутствии гидроксида аммония. Ионы этих металлов способны образовывать растворимые комплексные соединения с аммиаком. Недостаточно понятно учитывался ли этот фактор.

3. В работе и автореферате имеются неточности и опечатки.

4. В результате очистки сточных вод электрофлотационным методом образуется флотошлам, содержащий гидроксиды или иные труднорастворимые соединения тяжелых металлов. Каковы пути утилизации флотошлама?

5. Целесообразно было бы представить технико-экономическую оценку разработанных технологий очистки сточных вод от ИТМ.

Отмеченные недостатки в целом не влияют на общую положительную оценку работы Хейн Тху Аунг и не снижают высокую научную и практическую значимость проведенного исследования.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По теме диссертации автором подготовлено и опубликовано 37 работ, в том числе 13 – в изданиях, индексируемых в международных научных базах Scopus и Chemical Abstracts. Получены 2 патента Российской Федерации.

Заключение

Диссертационная работа Хейн Тху Аунг отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842 (в текущей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой представлены научно обоснованные технологические решения по комплексной очистке многокомпонентных водных систем от ионов тяжелых металлов и могут быть использованы для очистки сточных вод предприятий горнорудной и электрохимической промышленности.

Диссертационная работа **Хейн Тху Аунг** отвечает требованиям паспорта специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ:

- 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;

Хейн Тху Аунг заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

профессор кафедры охраны окружающей среды ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), доктор технических наук (05.23.04 – Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов), профессор

Ирина Самуиловна Глушанкова

«28» 08 2025 г.

Подпись д.т.н., профессора И.С. Глушанковой заверяю:

ученый секретарь по науке и инновациям ПНИПУ,

к. ист. н., доцент

Адрес: 61499 Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ).

Тел.: (342) 219-80-00, 212-39-27. Факс: (342) 212-11-47, E-mail: rector@pstu.ru



Владимир Иванович Макаревич

Вход. № 05-8509

« 02 » 09 2025 г.

подпись