

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ивановой Светланы Анатольевны «Разработка технологии очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ»

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию очистки артезианских вод Ставропольского региона от соединений бора, аммония и железа методами коагуляции и электрокоагуляции. *Актуальность темы* не вызывает сомнения, так как проблема качества воды, используемой в питьевых целях крайне важна не только для Ставропольского края, но и для многих других регионов России. Длительное потребление воды и пищи с повышенным содержанием бора приводит к хроническим нарушениям основных систем жизнеобеспечения у людей, поэтому очистка воды от бора перед ее подачей потребителю является очень важной и актуальной задачей. Кроме того, бор является специфическим загрязнителем не только поверхностных, но и подземных вод.

Однако, известные методы удаления бора из воды, как правило, применяемые для очистки морских или сточных вод, содержание бора в которых составляет десятки грамм, оказались недостаточно эффективными для очистки артезианских вод от бора в диапазоне концентраций до 3 мг/л при проведении испытаний в Ставропольском крае, что и привело к необходимости проведения исследований по изысканию новых технологических решений.

В соответствии с темой работы ее целью была разработка технологии комплексной очистки артезианских вод Ставропольского региона от соединений бора, аммония и железа для получения воды питьевого качества. Для достижения поставленной цели были сформулированы и успешно *решены следующие задачи*:

- анализ существующих методов очистки вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов;
- разработка технологической схемы очистки воды от соединений бора, аммония и железа с целью получения воды питьевого качества;
- определение оптимальных параметров процесса очистки воды из артезианских скважин Ставропольского края на лабораторной установке;

– проведение опытно-промышленных испытаний технологической схемы комплексной очистки артезианской воды от соединений бора, аммония, железа и других сопутствующих компонентов в г. Буденновск (Ставропольский край).

Все поставленные задачи решены диссертантом полностью.

Научная новизна результатов представленной работы заключается в следующем:

1. Впервые изучены процессы удаления соединений бора из природных вод, содержащих от 0,6 до 3,0 мг/л, методами коагуляции и электрокоагуляции; определены основные физико-химические параметры технологических процессов (рН 9-10, время контакта реагентов – до 5 минут, время отстаивания, аэрации и фильтрации – до 30 минут и другие параметры), позволяющие эффективно проводить очистку воды до санитарных норм.

2. На основании лабораторных и опытно-промышленных исследований впервые установлено, что до 90% соединений бора удаляются в процессах электрокоагуляции за счет их сорбции на поверхности коагулянта и около 10% за счет химического взаимодействия.

3. Впервые предложен метод совместного использования электрохимического окисления и аэрации воздухом для выделения соединений бора, железа и аммония (в виде аммиака) из воды при рН 9-10.

Основным результатом работы является введенная в эксплуатацию в г. Буденновске промышленная установка очистки артезианских вод от соединений бора, аммония и железа (патент №143741 от 27.07.2014), которая была разработана и спроектирована на основании полученных диссертантом данных.

Диссертационная работа Ивановой С.А. содержит 110 страниц, 24 рисунка и 17 таблиц. Список литературы насчитывает 115 работ. Диссертация состоит из введения, 4-х глав и выводов.

Глава I диссертации представляет собой литературный обзор по теме, в котором проведен детальный анализ исследуемой проблемы: качества подземных вод в России и за рубежом, нормативы качества питьевой воды и влияние ее компонентов на здоровье человека. Проанализированы методы водоподготовки: механические, физико-химические, мембранные. Подробно рассмотрены пути загрязнения окружающей среды бором, его биологическая роль и влияние на организм человека. Проведен анализ методов удаления бора из воды: осаждение и

соосаждение борат-анионов в виде труднорастворимых соединений (гидроксиды металлов); сорбция неорганическими сорбентами; сорбция ионитами, в т.ч. селективными по бору; мембранная технология (обратный осмос, электродиализ). В заключение главы обоснован выбор метода очистки артезианских вод от соединений бора, содержание которых в этих водах варьируется в диапазоне 0,6-3,0 мг/л. Известные методы удаления бора применяются для очистки морских и сточных вод горнодобывающих предприятий, в которых концентрация бора достигает десятков граммов на литр воды. Что же касается подземных источников, используемых в питьевых целях, где содержание бора в среднем не превышает 5-10 мг/л, то данные об эффективных методах очистки такого типа вод практически отсутствуют.

Во второй главе диссертационной работы описана методика проведения анализа бора в артезианских водах. Наиболее используемыми методами определения концентрации бора в воде являются флуориметрический и фотометрический с азометином-Аш. Однако эти методы не позволяют получить точные, хорошо воспроизводимые результаты, они весьма трудоемкие и имеют высокую (до 40%) погрешность анализа.

Самыми точными, на сегодняшний день, методами определения концентрации бора в водных растворах являются методы атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии, однако утвержденных методик для определения бора в питьевой воде с использованием данных приборов не существует. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) основан на явлении поглощения резонансного излучения свободными атомами элемента и позволяет количественно определить содержание элемента в пробе на уровне долей нг/л с погрешностью анализа до 15%. В связи с этим, автором был усовершенствован метод определения общего содержания бора в воде на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В *главе III* представлены результаты экспериментального исследования процесса очистки воды от бора, аммония и железа методом коагуляции. В работе рассмотрено несколько схем очистки. Важным является то, что в экспериментах была использована природная вода из скважин Буденновского района.

На первом этапе работы было проведено исследование очистки артезианских вод от соединений бора с применением коагулянтов сульфата алюминия и сульфата железа(III). В ходе предварительных экспериментов было установлено, что удаление соединений бора наиболее интенсивно протекает при рН 8-9, в связи с чем вода предварительно подщелачивается 10% суспензией гидроксида кальция. На основании полученных экспериментальных данных диссертант показывает, что уже при небольшом расходе коагулянтов (от 0,2 мгAl³⁺/л, в случае использования в качестве коагулянта сульфата алюминия и 0,4 мгFe³⁺/л для сульфата железа) достигается эффективная очистка от бора (снижение концентрации до 0,3 мг/л). Однако полученная вода не могла быть использована в питьевых целях, так как имела кислую среду (рН 4-5). Поэтому вода пропускается через слой карбоната кальция, за счет чего происходит снижение рН воды до нормативных значений.

На основании проведенных испытаний диссертантом была разработана принципиальная технологическая схема очистки артезианской воды от соединений бора. Испытания метода проводились как в статическом, так и в динамическом режиме. Для исследований в динамическом режиме была задействована специальная установка по очистке воды производительностью до 20 л/ч. Согласно представленным данным были подтверждены, полученные в статическом режиме, значения и тем самым доказана возможность очистки воды с применением коагулянтов Fe₂(SO₄)₃ и Al₂(SO₄)₃. По оценке диссертанта, использование данных коагулянтов для получения питьевой воды приведет к увеличению ее себестоимости на 15-20%.

На следующем этапе работы ставится задача исследовать возможность использования более дешевых и эффективных коагулянтов, получаемых в процессе электрокоагуляции, совместив его с процессом удаления соединений аммония, которые также присутствуют в артезианских водах на данной территории в повышенных концентрациях. Для этого была создана специальная лабораторная установка, состоящая из двух блоков электрохимического окисления (БЭХО). В первом БЭХО (с растворимым железным анодом) происходит образование ионов железа (II), концентрация которых регулируется количеством прошедшего электричества. Второй блок, по данным экспериментов, необходим для доокисления ионов железа (II) кислородом, образующемся за счет электролиза

воды. Экспериментально было показано, что такая двухступенчатая схема способствует более глубокой очистке воды от бора.

В заключительной главе (*глава IV*) диссертант приводит результаты опытно-промышленных испытаний на станции водоподготовки в г. Буденновск, по результатам которых была разработана промышленная установка производительностью 6 м³/час. В работе приведен предварительный расчет себестоимость очистки воды, которая составит около 10 руб/м³, что в два раза дешевле отпускной цены артезианской воды в районе на сегодняшний день.

На представленный метод очистки было получено положительное экспертное заключение (заявка №2013141986), а на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора – патент № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года.

Акт о проведении опытно-промышленных испытаний и патент представлены в Приложении диссертации.

По содержанию диссертации необходимо сделать следующие *критические замечания*:

1. Завышен объем первой главы диссертационной работы – литературный обзор;
2. В диссертации отсутствует разработанный технологический регламент для технологической схемы в динамическом режиме на специальной установке по очистке воды производительностью до 20 л/ч, о котором упоминается на с.75 диссертации и на с.8 автореферата.
3. Раздел диссертации 3.3.2 посвящен изучению механизма осаждения борат-ионов коагулянтами, однако раздел носит чисто описательный характер, приведены известные литературные данные. Собственных результатов, посвященных изучению сорбции борат-ионов не приведено, а вывод о сорбции ионов поверхностью осадка только на основании “увеличения их концентрации при замене насоса с центробежного на мембранный” (с.74) научно не обоснован;
4. В диссертации применен метод электрокоагуляции с растворимым насыпным анодом из железной стружки. Однако в диссертации не приведено качество используемой стружки и соответственно возможность ее использования для очистки воды для питьевых целей,

поскольку стружка как правило содержит примеси самого различного характера и в первую очередь примесь технического масла.

5. Конструкция блока электрохимического окисления с нерастворимыми анодами представлена схематично;
6. Приведенная на рис.9 автореферата аппаратурно-технологическая схема промышленной установки очистки природных вод в диссертации не приведена. Кроме этого в самой схеме указана стадия гипохлоритной обработки воды, однако в тексте диссертации ни в одной из схем применение гипохлорита не учитывается и исследований по гипохлоритной очистке вод изучаемого состава не проводилось.

Тем не менее, отмеченные недостатки в целом не снижают научной и практической значимости работы.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.01 – Технология неорганических веществ. На основании проведенных исследований была разработана, спроектирована и введена в эксплуатацию промышленная установка очистки артезианских вод в г. Буденновск (получено положительное экспертное заключение на метод очистки и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года), что соответствует в части формулы специальности пункту 1 *«Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты»* и пункту 2 *«Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов»*, а также в части области исследований пункту 4 *«Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты»*. В результате очистки по предложенной технологии получают воду,

удовлетворяющую нормам СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой воды, а также СанПиН 2.1.4.1116-02 для бутилированной воды первой категории.

Диссертационная работа Ивановой С.А. «Разработка технологии очистки артезианских вод Ставропольского региона от соединений бора, аммония и железа» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Представленные в работе исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Результаты, полученные диссертанткой, имеют важное народно-хозяйственное значение.

Автореферат достаточно полно отражает суть исследования. В целом, работа отвечает критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор кафедры
общей и неорганической химии
НИТУ «МИСиС»

Т.А. Харламова

Ученый секретарь Ученого совета
НИТУ «МИСиС», профессор

В.И. Делян

ЗАВЕРЯЮ
И.М. ИСАЕВ