

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԼՈՒՍԻՆԵ ՍԵՐԳԵՅԻ ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ pH – Ի ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՑԹՈՒՄ, ԻՐԱԿԱՆ ԴԻՍՊԵՐՍ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԼՈԿՈՒԼՅԱՑՈՒՄ ԵՎ ՋՐԱԶՐԿՈՒՄ

Բ.00.04 – «Ֆիզիկական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման աստենայիտության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Դ

ԵՐԵՎԱՆ – 2020

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б.НАЛБАНДЯНА НАН РА

ЛУСИНЕ СЕРГЕЕВНА АЙРАПЕТЯН

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ pH, ФЛОКУЛЯЦИЯ И ОБЕЗВОЖИВАНИЕ РЕАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

ЕРЕВАН – 2020

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գիտական խորհրդի կողմից:
Գիտական ղեկավար քիմ. գիտ. դոկտոր,
Ս.Ս. Հայրապետյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր,
Վ. Ռ. Գրիգորյան
քիմ. գիտ. թեկնածու,

Առաջատար կազմակերպություն՝

Լ.Ա. Մանուչարովա
«Հայաստանի ազգային ագրարային
համալսարան»:

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2020 թ. սեպտեմբերի 24-ին,
ժամը 14³⁰ -ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի
ինստիտուտում գործող ԲՈՒԿ-ի 017 «Քիմիա» մասնագիտական խորհրդում (0014,
Երևան, Պ.Սևակի փ.5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան ՔՖԻ-ի
գրադարանում:

Մեղմագիրն առաքված է 2020 թ. հուլիսի 23-ին

017 Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար
ֆիզիկա-մաթեմատիկական գիտությունների թեկնածու

Հ.Պ. Սարգսյան

Тема диссертационной работы утверждена на Ученом Совете Института химической
физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА.

Научный руководитель:

доктор хим. наук,

С.С. Айрапетян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук,

К.Р. Григорян

кандидат хим. наук

Л.А. Манучарова

Ведущая организация: «Национальный аграрный университет Армении».

Защита диссертации состоится 24-го сентября 2020 г. в 14³⁰ часов на заседании
Специализированного Совета 017 «Химия» Института химической физики им. А.Б.
Налбандяна НАН РА(0014, Ереван, ул. П. Севака 5/2)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Химической физики
им. А.Б.Налбандяна НАН РА.

Автореферат разослан 23 июля 2020 г.

Учёный секретарь специализированного совета,

Кандидат физико-математических наук

Г.П. Саркисян

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Одним из эффективных методов очистки воды от загрязнений является флокуляция, главная функция которой заключается в удалении взвешенных твердых частиц, являющихся основной причиной мутности. Поэтому выбор наиболее эффективного и действенного флокулянта является важным шагом при очистке сточных вод. Эффективность флокуляции зависит от химической природы, состава, молекулярной массы и концентрации флокулянтов, а также поверхностных характеристик дисперсии и дисперсионной среды.

Проблема очистки сточных вод и её повторное использование во многом зависит от устойчивости суспендированных частиц. Среди многочисленных физических и химических методов дестабилизации дисперсных систем большую актуальность приобретают фундаментальные и прикладные исследования, направленные на выявление новых свойств уже известных высокомолекулярных соединений, как природного, так и синтетического происхождения. Актуальной задачей является разработка критериев оценки показателей полимерных систем, позволяющих выявить их флокулирующие свойства. Недостаточно изученным остаётся влияние отдельных факторов, в частности pH, на поведение полимерных флокулянтов, поэтому изучение данного фактора становится актуальной задачей.

Выбор флокулянтов и коагулянтов с целью очистки вод, обезвоживания шламов и других отходов, а также сгущения отходов, концентратов и т.п., проводится эмпирически. Поэтому важно создание научной базы, которая смогла бы прогнозировать поведение данного флокулянта в разных условиях, уменьшить число предварительных экспериментов, нацеленных на выбор необходимого флокулянта. В связи с тем, что сточные воды сильно отличаются по физико-химическими показателям, необходимо заранее знать поведение флокулянта в таких системах. При этом важно выяснение ряда факторов, характеризующих различные виды сточных вод. В случае использования полиэлектролитов в качестве флокулянта, таковыми факторами могут быть те из них, которые будут максимально влиять на поверхностный заряд глобул полимера и на его структурирование (может быть, и на деструктурирование и разрушение полимера). В частности, определяющим фактором является pH среды, который, в основном, определяет поверхностные свойства микро- и коллоидных частиц (плотность и знак заряда на поверхности частиц суспензий). Именно поэтому важно знать поведение флокулянта в той или иной среде с точки зрения pH.

Цель работы

Целью настоящей работы является исследование изменения структурных характеристик катионного полиэлектролита в водном растворе (размер частиц, распределение частиц по размерам) в зависимости от природы pH контролируемых реагентов (кислот и оснований) и влияние изменения pH на мутность водного раствора указанного полиэлектролита.

В качестве объекта исследования был использован флокулянт Zetag 9014.

В соответствии с поставленной целью в работе исследуются и разрабатываются:

- процессы флокуляции и обезвоживания модельных и реальных дисперсных систем с участием катионного полиэлектролита;
- критерии, необходимые для определения значения минимальной дозы катионного полиэлектролита, увеличение интервала минимального дозирования;
- влияние катионного полиэлектролита на фильтруемость флокулированной суспензии при обезвоживании осадка.

Научная новизна

Впервые показано, как изменяется структура (распределение частиц по размерам, средний размер частиц, в том числе агломерированных, и мутность) и поверхностные заряды (Z -потенциал, изменение распределения Z -потенциала, переход точки нулевого заряда, изменение точек нулевого заряда в зависимости от типа применяемой щелочи) катионного полиэлектролита Zetag 9014 в широком диапазоне рН.

Впервые показано, что гашеная известь может увеличивать диапазон минимального дозирования не только для неорганических коагулянтов, но и катионных поли-электролитов, в частности, для Zetag 9014 и полиоксихлорида алюминия.

Впервые показано, что полимер максимально сохраняет молекулярную структуру в щелочной среде в диапазоне рН 8-10 и в кислых рН при использовании уксусной кислоты.

Практическая значимость работы.

Результаты исследования могут быть использованы для прогнозирования эффективности катионного полиэлектролита в процессе обработки (флокуляции, сгущения и обезвоживания шламов) сточных вод, в зависимости от рН среды.

Изученный полимер пригоден для очистки сточных вод, сгущения хвостов, концентратов и обезвоживания шламов с высокими значениями рН.

Данный полимер может быть использован для очистки кислых сточных вод, которые содержат уксусную кислоту, поскольку в среде уксусной кислоты структура полимера не разрушается.

Установлено, что гашеная известь может использоваться для увеличения диапазона минимального дозирования флокулянтов и коагулянтов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты, полученные при исследовании влияния рН среды на процессы структурирования катионного полиэлектролита Zetag 9014 (катионные флокулянты серии Zetag являются высокоэффективными флокулянтами в широком диапазоне применения обезвоживание и уплотнения осадков сточных вод).

2. Результаты, полученные при исследовании влияния гашеной извести на величину диапазона минимального дозирования флокулянтов и коагулянтов.

3. Прогнозирование возможности применения катионного полиэлектролита Zetag 9014 для очистки сточных вод.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, выборе методов и разработке путей их экспериментальной реализации, интерпретации и систематизации полученных результатов, формулировке выводов и основных научных положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных форумах:

1. Second International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materiales. 7-10 September. 2013, Tbilisi, Georgia;

2. 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materiales. 1-4 July 2015, Batumi, Georgia;

3. Nordic Polymer Days (NPD) and Nordic Rheology Conference (NRC) 2016, May 30 - June 1, 2016, Helsinki, Finland;

4. Четвёртая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», «Золь-гель 2016». 19-23 сентября 2016 года, г. Ереван, Армения.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рецендованных ВАК РА, 4 тезиса докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 116 страницах, содержит 39 рисунка, 17 таблиц и 148 литературных источников.

Первая глава посвящена обзору литературы, в ней рассмотрены современные проблемы процессов флокуляции.

Вторая глава диссертации посвящена обоснованию и описанию объектов и методов исследования.

В третьей главе обсуждаются результаты, полученные при исследовании структурирования катионного полиэлектролита в широком интервале pH, а также выявлены факторы, определяющие флокулирующие показатели сополимеров акриламида.

Исследовано структурирование катионного полимера Zetag 9014 в широком диапазоне pH среды в водном растворе. Тип pH модифицирующего агента (в частности кислот) может также влиять на процесс структурирования полимера. Химические вещества, используемые для изменения pH суспензии – серная, хлористоводородная, азотная, фосфорная и уксусная кислоты, гидроксиды натрия, аммония и кальция (гашеная известь).

В четвертой главе обсуждаются вопросы флокуляции суспензии бентонитовой глины, определения минимального дозирования полимерных и неорганических флокулянтов и коагулянтов. Обсуждаются также вопросы обезвоживания при использовании полимерного флокулянта в качестве химического кондиционера.

Методом турбидиметрии и Z-потенциометрии исследованы процессы коагуляции суспензии бентонитовой глины.

Для определения эффективности указанных коагулянтов при обработке бентонитовых суспензий был использован Jar test флокулятор. Коагуляцию / флокуляцию осуществляют с помощью катионного полимера Zetag 9014, сульфата алюминия, полиоксихлорида алюминия и гидроксида кальция.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1 представляет обзор литературы по флокулянтам, которые используются для очистки вод. Сделан анализ литературные данные, выводы из них и постановка задачи исследовани.

Глава 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Z – потенциал дисперсных материалов измеряли с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern UK). Он применяется для измерения размера, электрофоретической подвижности белков, дзета-потенциала коллоидов и наночастиц и для измерения подвижности микрореологических свойств растворов полимеров и белков. Zetasizer Nano ZS также является анализатором дзета-потенциала, использующим электрофоретическое рассеяние света для частиц, молекул и поверхностей, и анализатором молекулярной массы с использованием статического рассеяния света.

Турбидиметрические измерения проводились на приборе Turbidimeter HI 98713 (HANNA). HI98703 является высокоточным ($\pm 2\%$ от показаний плюс 0.02 NTU) портативным измерителем мутности. Портативный измеритель HI98703 разработан специально для измерения качества воды, обеспечивая надежные и точные показания, особенно, в низком диапазоне мутности.

Измерения pH проводили на pH-метре модели Orion Themo Dual Star.

Одним из наиболее распространенных методов стендовой испытательной аппаратуры, используемых в водоочистных лабораториях для выявления потенциальных условий коагуляции-флокуляции в жидких суспензиях является **Jar Test**. Тест используется для подтверждения предпочтительных химических веществ, а также определения лучших концентраций.

Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА РЧР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА НА ПОЛИМЕРЕ КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ТИПА ZETAG 9014

Влияние кислот на структурирование полиэлектролита. На рис. 1 представлено распределение частиц по размерам (РЧР) полиэлектролита, pH раствора которого составлял 4.36.

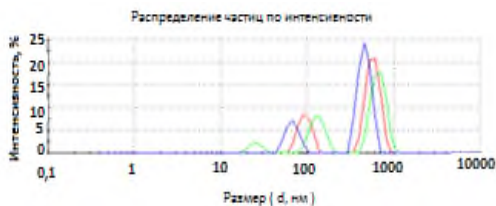


Рис.1 Распределение частиц по размерам (РЧР) полиэлектролита ZETAG 9014 в водном растворе (0.3 г/л).

Из рис. 1 следует, что имеет место бимодальное РЧР, со средним размером частиц 580.7 ± 103.3 нм, с интенсивностью 72.8% и 94.56 ± 15.39 нм, с интенсивностью 27.2%. Первый пик, по всей вероятности, характеризует истинные размеры молекул самого полимера, а второй - размеры агломерированных частиц этих первичных частиц. Можно предположить, что второй пик - это результат ассоциации шести молекул исходных частиц ($94.56 \pm 15.39 \times 6 = 567.36 \pm 92.34$).

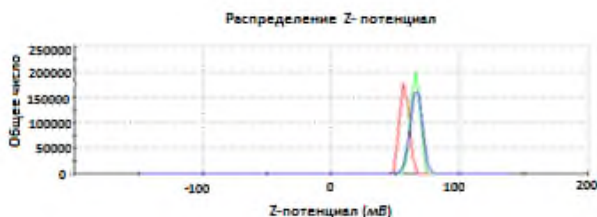


Рис.2 Распределение заряда на поверхности частиц полиэлектролита ZETAG 9014 в водном растворе (0.3 г/л).

На рис. 2 представлено распределение заряда на поверхности частиц полиэлектролита ZETAG 9014 в водном растворе (0.3 г/л). Из рис. 2 следует, что распределение заряда на поверхности частиц полимера довольно узкое, что свидетельствует о равномерном размещении заряда на всей цепи полимера. При этом Z потенциал составляет 56.8 ± 3.35 мВ.

Регулирование pH с использованием H_2SO_4 . При уменьшении pH с использованием H_2SO_4 до 3.65 бимодальность РЧР сохраняется и наблюдается заметное увеличение размеров частиц обоих размеров ($684.2 \pm 162 - 580.7 \pm 103.3 = 103.5 \pm 58.7$) нм и $153.4 \pm 39.55 - 94.56 \pm 15.39 = 59.04 \pm 24.16$ (табл.1).

Дальнейшее снижение pH 3.29 (табл.1) приводит к тримодальному РЧР, в котором крупные частицы претерпевают незначительные изменения в сторону уменьшения размера 669.1 ± 190.8 нм и интенсивности (49.3%). Второй пик (с интенсивностью 45.6%), по-видимому, накопление трех частиц размером $197.9 \pm$

$62.84 : 3 = 65.97 \pm 20.95$ нм. Первый пик является результатом накопления 10 частиц $(669.1 \pm 190.8) : (65.97 \pm 20.95) = 10.14$.

Появление третьего пика 40.14 ± 5.1 с интенсивностью 5.1%, по-видимому, результат разложения молекул полимера, средний размер частиц которого в 2 раза меньше, чем размер исходной молекулы полиэлектролита.

При pH 2.87 (табл. 1) тримодальное РЧР становится бимодальным. Первый пик 382.1 ± 50.89 с интенсивностью 85%, а второй пик 58.92 ± 8.59 с интенсивностью 15%. Примечательно, что в то время, как происходит резкое уменьшение размеров частиц большего размера и 382.1 ± 50.89 нм в результате их деагломерирования. При pH 2.51 бимодальность сохраняется, но имеет место расширение РЧР частиц в обоих измерениях примерно в 2 раза $(735.5 \pm 139.1) : 382.1 \pm 50.89 = 1.92$ для первого пика и $(132.1 \pm 23.61) : (58.92 \pm 8.59) = 2.24$. При pH 2.28 (рис.1, табл.1) бимодальное РЧР становится тримодальным. Степень расширения основного пика (интенсивность которого составляет 67.7%) увеличивается от 0.1891 до 0.3455, что указывает на неконтролируемую агломерацию исходных частиц. Кроме того, уменьшение среднего размера частиц от 735.5 ± 139.1 нм до 570.7 ± 197.2 . Важно отметить появление пика размером частиц 5006.0 ± 606.9 нм с интенсивностью 17.6%. Высокую степень агломерирования можно объяснить ослаблением электростатических взаимодействий между частицами. Z-потенциал уменьшается линейно, в зависимости от понижения pH среды (рис.5), и в этом случае составляет 27.0 мВ. Ожидается, что снижение pH приводит к ослаблению электростатического отталкивания между частицами с теми же зарядами, и можно сгруппировать множество частиц вокруг одного центра. То, что имеет место для такого снижения Z-потенциала, свидетельствует об отношении стандартного отклонения к среднему размеру частиц, ответственных за отдельные частицы исходного полиэлектролита. Третий пик 84.36 ± 26.43 с интенсивностью 11.9% характеризует отдельные частицы полиэлектролита.

В качестве критерия для изменения РЧР можно рассматривать отношение стандартного отклонения среднего размера частиц к среднему размеру частиц. Увеличение K (до 0.3133) указывает на расширение РЧР. Ослабление электростатического взаимодействия между отдельными сегментами полимера в конечном счете влияет на свойства агломерации, которые в свою очередь, приводят к накоплению большого количества отдельных частиц вокруг центра(табл.1).

При сравнительно низких значениях pH 1.91 вышеописанные тенденции продолжают. Размер основных частиц увеличивается с 570.7 ± 197.2 нм до 715.5 ± 598.2 нм. Интенсивность увеличивается с 67.7% до 87.2%. Также увеличивается стандартное отклонение размера частиц в $598.2 : 197.2 = 3.03$ раза. Такие неконтролируемые изменения могут быть объяснены только снижением поверхностного заряда частиц, как уже упоминалось выше. При этом значение Z-потенциала составляет 20.5 мВ. Третий пик размером 45.84 ± 12.98 нм указывает на разложение молекул самого полимера, так как невозможно такое снижение размера частиц (от 100 нм до 46 нм) объяснить сжатием клубка. Можно предположить, что

первый пик соответствует частицам, ассоциированным из трех молекул полиэлектролита.

Табл. 1 Изменение РЧР и Z – потенциала в зависимости от изменения pH

Распределение размеров по интенсивности				Распределение Z-потенциала			
H ₂ SO ₄							
Размер (d,нм)	Интенсивность, %	Стандартное отклонение (d,нм)	Стандартное отклонение /Размер, К	pH	Средний (мВ)	Поверхность (%)	Стандартное отклонение (мВ)
580.7	72.8*	103.3	0.1780	4.36	56.8	100	3.35
94.56	27.2*	15.39	0.1628				
684.2	61.0	162	0.2368	3.65	42.0	100	4.40
153.4	39.0	39.55	0.2578				
669.1	49.3	190.8	0.2852	3.29	38.3	100	4.13
197.9	45.6	62.84	0.3175				
40.14	5.1	5.1	0.1271				
382.1	85.0	50.89	0.1332	2.87	34.0	100	3.65
58.92	15.0	8.59	0.1476				
735.5	73.7	139.1	0.1891	2.51	29.2	100	3.30
132.1	26.3	23.61	0.1787				
570.7	67.7	197.2	0.3455	2.28	27.0	100	3.54
5006	17.6	606.9	0.1212				
84.36	11.9	26.43	0.3133				
715.5	87.2	598.2	0.8361	1.91	20.5	100	3.98
4419	7.1	868.5	0.1965				
45.84	5.7	12.98	0.2832				

Образование небольших ассоциатов (из трех молекул) можно объяснить относительно высоким значением Z-потенциала, которое составляет 124 мВ. Это означает, что возникновение крупных агломератов становится невозможным из-за взаимного отталкивания частиц.

Аналогичную картину поведения полиэлектролита наблюдается при использовании соляной, фосфорной и азотной кислот. Необходимо отметить, что при использовании азотной кислоты степень разрушения полимера больше, чем при использовании серной кислоты.

При использовании уксусной кислоты не наблюдается разрушение полимера по мере снижения pH.

Регулирование pH с использованием CH₃COOH. При незначительном снижении pH с помощью уксусной кислоты (от 4.36 до 4.34) бимодальность РЧР сохраняется с некоторым уменьшением среднего размера частиц 489.8 ± 85.46 нм с интенсивностью пика 81.9% для основного пика и 72.72 ± 11.36 с интенсивностью

пика 18.1% для второго пика. Наблюдается некоторое увеличение Z- потенциала и составляет 67.9 мВ.

Дальнейшее снижение рН до 3.87 не приводит к уменьшению размера основных частиц 485.6 ± 103.8 нм, однако наблюдается расширение кривой РЧР. В качестве критерия последнего может служить отношение стандартного отклонения к среднему размеру частиц K . Если в первом случае значение K составляет 0.1745, то во втором случае 0.2138. Такое поведение наблюдается и для второго пика, и соответствующие значения пиков, ответственные за размеры исходной молекулы полиэлектролита, составляют 0.1745 и 0.2258 соответственно. При снижении рН до 3.52 продолжается расширение РЧР ($K = 0.2619$ для частиц исходного полимера и $K = 0.2486$ для агломерированных частиц), причем по мере снижения рН среды степень расширения РЧР исходного полимера увеличивается больше, чем это наблюдается у агломерированных частиц. Средний размер агломерированных частиц претерпевает незначительные изменения и составляет 448.6 ± 111.5 нм с некоторым снижением интенсивности пика 73.7%. Наблюдается некоторое увеличение среднего размера первичных частиц 121.2 ± 31.74 нм, причем интенсивность пика практически не меняется (см. табл. 2).

Таблица 2 Изменение РЧР и Z – потенциала в зависимости от изменения рН

Распределение размеров по интенсивности				Распределение Z-потенциала			
CH ₃ COOH							
Размер (d, нм)	% Интенсивность	Стандартное отклонение (d, нм)	Стандартное отклонение / Размер, K	рН	Среднее (мВ)	Поверхность (%)	Стандартное отклонение (мВ)
489.8	81.9	85.46	0.1745	4.34	67.9	100	3.68
72.72	18.1	11.36	0.1562				
485.6	73.0	103.8	0.2138	3.87	75.8	100	4.91
99.01	27.0	22.36	0.2258				
448.6	73.7	111.5	0.2486	3.52	75.6	100	6.02
121.2	26.3	31.74	0.2619				
581.7	65.9	139.5	0.2398	3.29	58.8	61.7	6.42
147.2	34.1	33.22	0.2257		94.5	38.3	5.21
436.0	90.4	140.2	0.3216	3.12	125	100	4.41
95.0	9.60	12.04					

При рН 3.29 наблюдается увеличение среднего размера агломерированных частиц - 581.7 ± 139.5 нм, сужение РЧР ($K = 0.2398$) и уменьшение интенсивности пика (65.9 %). Увеличивается также средний размер частиц первого пика 147.2 ± 33.22 нм и его интенсивность (34.1%). Необходимо отметить, что снижение рН водного раствора полиэлектролита с помощью уксусной кислоты не приводит к необратимому деструктурированию молекулы полимера. Кроме того, бимодальное

распределение частиц по размерам сохраняется при всех значениях pH, и средний размер агломерированных частиц (второй пик РЧР) претерпевает незначительные изменения. По всей видимости, это результат того, что уксусная кислота относительно слабый электролит. Таким образом, для использования такого полиэлектролита в кислой среде наиболее приемлемо использование именно уксусной кислоты.

Влияние оснований на структурирование полиэлектролита Регулирование pH с использованием КОН. На рис. 3 представлено РЧР и распределение заряда на поверхности частиц полиэлектролита ZETAG 9014, pH раствора которого составлял 4.36. Измерения РЧР были осуществлены сразу после разбавления полиэлектролита дистиллированной водой до 0.3г/л. По-видимому, система полностью не стабилизирована и нет четкой воспроизводимости РЧР при 3-х измерениях. При этом наблюдаются би (три-) модальные структурирования. Для частиц (которые характеризуют РЧР исходных частиц полиэлектролита) диапазон размеров составляет 80-105нм, а для структурированных частиц – 600-900нм.

Таблица 3. Изменение РЧР и Z-потенциала в зависимости от изменения pH.

Распределение размеров по интенсивности				Распределение Z-потенциала					
КОН									
Размер (d, нм)	Интенсивность%	Стандартное отклонение (d, нм)	Стандартное отклонение / Размер, К	pH	Среднее (мВ)	Поверхность (%)	Стандартное отклонение (мВ)		
580.7	72.8	103.3	0.178	4.36	56.8	100.0	3.35		
94.56	27.2	15.39	0.163						
1057.0	100.0	200.8	0.190	7.32	43.6	100.0	5.18		
1003.0	100.0	202.7	0.202	9.76	-14.8	100.0	3.98		
2425.0	89.0	507.8	0.209	10.50	-41.4	98.3	4.93		
112.0	9.2							11.78	0.105
5560.0	1.8								
1029.0	100.0	159.0	0.155	11.04	-53.8	100.0	3.93		
947.1	56.6	151.3	0.160	11.41	-54.9	100.0	4.39		
136.0	43.4	23.11	0.170						
1030.0	70.0	245.9	0.238	12.6	-67.1	100.0	4.86		
142.0	30.0	31.74	0.223						

В исходном состоянии разбавленный в воде катионный полиэлектролит ZETAG 9014 обладает тримодальным РЧР (см. рис. 1), имеет 491 FTU мутности и pH 4.36. Наблюдаемый третий пик РЧР в интервале 23.5±6.5нм по видимому результат частичного разрушения полимерных цепей в результате разбавления, которые по истечении времени вновь образуют глобулы. В водном растворе полимерные растворы часто принимают конфигурацию глобул. Для полимеров с высокой плотностью заряда (ПЗ) размер этих глобул составляет около 100 нм.

С целью повышения рН системы добавляют КОН до установления рН 7.32. При этом, уменьшаются значения мутности от 491 до 337 FTU. Это можно объяснить тем, что средний размер частиц увеличивается от 580.7 нм до 1057.0 нм, т.е. имеет место резкое снижение количества частиц в системе в результате структурирования. Z – потенциал на поверхности полимерных частиц составляет 43.6 ± 5.18 мВ. Если при рН 7.32 РЧР мономодальное и средний размер частиц составляет 1057.0 ± 200.8 нм, то при рН 9.76 размер частиц составляет 1003.0 ± 202.7 . РЧР и размер частиц практически не меняются. Незначительная бимодальность наблюдается в области крупных частиц (5-6 мкм). Это, скорее всего, результат флуктуационных скоплений. Мутность раствора при этом увеличивается от 337 до 442 FTU, что можно объяснить некоторым уменьшением среднего размера частиц (от 1057.0 нм до 1003.0 нм) и некоторым увеличением значения стандартного отклонения размеров от среднего значения размеров частиц (от 200.8 до 202.7 нм). Важно отметить, что в интервале рН 7.32 - 9.76 структурирование полиэлектролита не претерпевает резких изменений, т.е. система в этом интервале значений рН довольно стабильна, несмотря на то, что именно в этом интервале рН происходит замена знака поверхностного заряда (от 43.6 до - 14.8 мВ). Дальнейшее повышение рН от 9.76 до 10.5 приводит к образованию тримодального структурирования в области 112.0 ± 11.78 нм (интенсивность пика 9.2 %), 2425.0 ± 507.8 нм (интенсивность пика 89.0 %) и 5560.0 нм (интенсивность пика 1.8 %). Увеличение среднего диаметра частиц до 2425.0 нм. Появление пика РЧР в области 112 нм свидетельствует о том, что в этом рН имеет место деструктурирование прежних агломератов до исходных размеров частиц полимера с последующим образованием более крупных агрегатов. На фоне увеличения среднего диаметра частиц наблюдается уменьшение значения мутности от 442 до 385 FTU в результате увеличения среднего диаметра частиц. На рис. 3.13 представлено распределение зарядов на поверхности частиц полиэлектролита при рН 7.32. Из рис. 3.13 следует, что Z – потенциал на поверхности полимерных частиц составляет 43.6 ± 5.18 нм.

С повышением рН до 11.04 наблюдается бимодальность в области 50 нм. Это можно объяснить некоторым разрушением молекулы полиэлектролита при высоких значениях рН. При переходе рН от 10.5 до 11.04 поверхностный заряд меняется от - 41.4 до -53.8 мВ. Дальнейшее увеличение рН приводит к неконтролируемому деагломерированию частиц и наблюдается чётко выраженное бимодальное структурирование. Средний размер частиц при этом соизмерим с образцом, полученного при рН 11.04. С увеличением рН от 9.76 до 10.5 Z – потенциал продолжает изменяться и достигает от -14.8 до - 41.4 мВ (см. табл. 3). Аналогичную картину поведения полиэлектролита наблюдается при использовании NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH .

Точка нулевого заряда. На рис. 4 показано изменение дзета-потенциала в зависимости от рН катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от типа оснований. Из рис. 4 следует, что положение точки нулевого заряда зависит от типа катиона. Наименьшее значение рН, при котором устанавливается нулевой заряд на поверхности, наблюдается при использовании NH_4OH , что соответствует

pH 8.58 (см. табл. 4). При использовании KOH точка нулевого заряда достигается при pH 9.10, а в случае NaOH - при pH 9.47 и, наконец, для Ca(OH)₂ получается наивысшее значение pH 10.01. Для объяснения этого феномена можно сослаться на: 1. Подвижность катионов; 2. Размеры катионов; 3. Емкость двойного электрического слоя при использовании различных катионов и 4. Возможность взаимодействия отдельных катионов с молекулой полимера. Однако, в настоящей работе не поставлена цель понимания сути этого явления, поэтому нами будет констатирован только факт его существования.

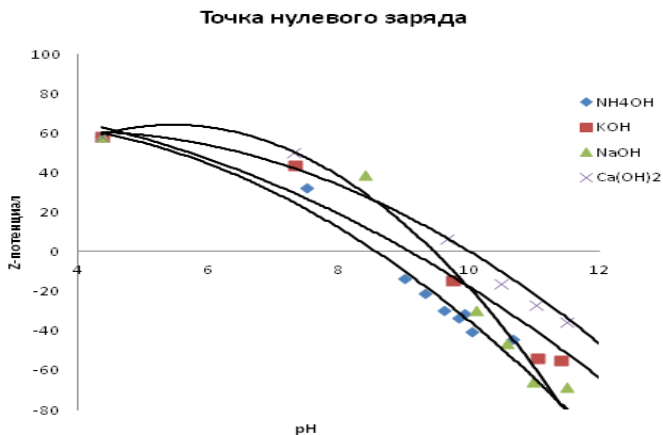


Рис. 4 Изменение зета-потенциала катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа оснований. В таблице 4 представлены значения точек нулевого заряда катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа оснований. Уравнения зависимости зета-потенциала от pH взяты из рис. 4, с помощью которых были рассчитаны значения pH при которых достигаются нулевые заряды на поверхности клубков катионного полиэлектролита Zetag 9014.

Таблица 4 Точка нулевого заряда

Уравнение	R ²	Точка нулевого заряда	Основание
$y = -1.8319x^2 + 9.4721x + 53.578$	0.9692	8.58	NH ₄ OH
$y = -1.1356x^2 + 2.0175x + 75.694$	0.9601	9.10	KOH
$y = -3.9912x^2 + 43.573x - 54.746$	0.9720	9.47	NaOH
$y = -1.6615x^2 + 13.190x + 34.590$	0.9788	10.01	Ca(OH) ₂

На рис. 5 представлено изменение значения мутности катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа щелочи.

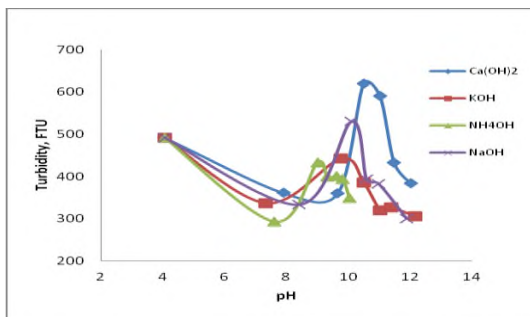


Рис. 5 Изменение мутности катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа щелочами.

Из рис. 5 следует, что мутность раствора полиэлектролита по мере увеличения до pH 8.0 при использовании вышеуказанных оснований всех типов уменьшается от 500 FTU до 300 FTU (в случае NH₄OH) и до 340-350 FTU (для остальных оснований). Далее, по мере приближения к точке нулевого заряда, наблюдается резкое увеличение значений мутности, достигающей своего максимума в точке нулевого заряда. При использовании KOH и NH₄OH максимумы мутности составляют 420-430 FTU, в случае использования NaOH – 540 FTU и в случае Ca(OH)₂ – 630 FTU. После перехода точки нулевого заряда мутность всех образцов резко снижается и доходит до минимальных значений перед достижением точки нулевого заряда (300-400 FTU).

Глава 4 СРАВНЕНИЕ ФЛОКУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ/КОАГУЛЯНТОВ И Zetag 9014. МИНИМАЛЬНОЕ ДОЗИРОВАНИЕ. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ.

Влияние гашеной извести на увеличение диапазона минимального дозирования при флокулировании бентонитовой суспензии. Определение значения интервала дозирования флокулянтов имеет важное значение. Это особенно актуально с точки зрения получения чистых от суспендированных частиц воды и чистых от избытка флокулирующих материалов воды. В последнем случае получаются чистые от суспендированных и коллоидных частиц водные системы, однако при передозировании флокулянтов вода может быть загрязнена самими флокулянтами, что крайне нежелательно.

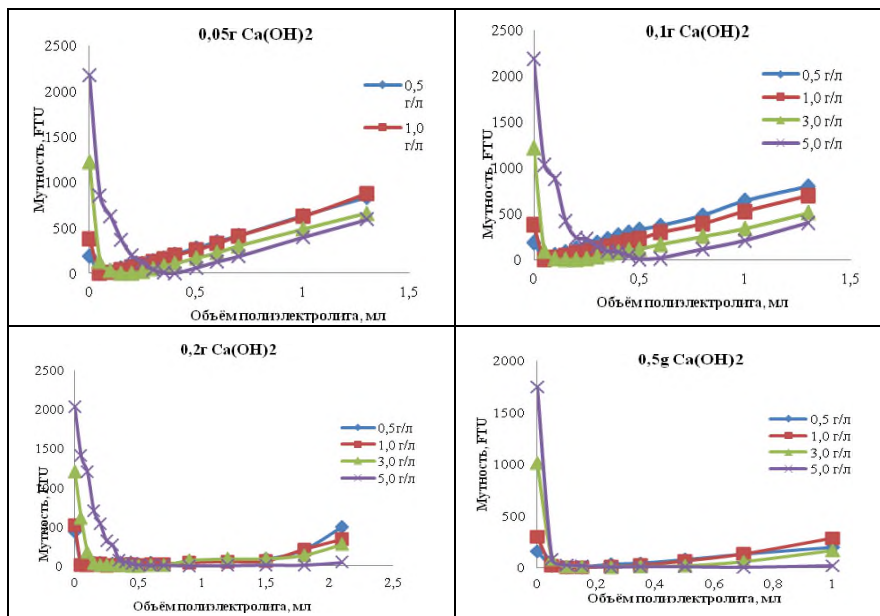


Рис. 6 Зависимость значения мутности бентонитовых суспензии (с содержанием а- 0.05г; б-0.1г; в-0.2г и г- 0.5г Ca(OH)₂) в зависимости от объёма полиэлектролитового флокулянта Zetag 9014.

При флокуляции бентонитовой суспензии важно знать интервал минимального дозирования. Оказывается, что расширять этот интервал можно с помощью извести. Поэтому рассмотрение вопросов влияния извести на структурирование бентонитовой суспензии является важным для понимания сути этого явления. Понятие минимального дозирования и, тем более, интервала означает, что после некоторого количества добавляемого флокулянта наблюдается увеличение значения мутности. Причиной этого может быть дефлокуляция и избыток флокулянта, что может привести к вторичному структурированию самого флокулянта и увеличению мутности системы. С использованием вышеуказанных флокулянтов при передозировании наблюдается мутность. Увеличение интервала дозирования производится с помощью гашеной извести.

Интересно, что наибольший интервал минимального дозирования наблюдается при дозировании 0.2 г Ca(OH)₂. При дальнейшем увеличении доз Ca(OH)₂ до (0.5г) наблюдается некоторое уменьшение этого интервала. По-видимому, это результат изменения знака заряда (известно, что увеличение содержания Ca(OH)₂ приводит к изменению знака заряда на поверхности (рис. 6)).

Исследование процессов обезвоживания реальных систем с применением ZETAG 9014 и минеральных кондиционеров. Физические кондиционеры были приготовлены на основе природных пористых систем, таких как бентонит и диатомит. Катионный полиакриламид Zetag 9014 был добавлен до начала процесса

обезвоживания ОАС. Определены оптимальные дозы минерального кондиционера и полимера. Выведена формула, с помощью которой рассчитывается количество отделенной воды из осадка. Это количество воды идентифицировано как водоудерживающая емкость (ВУЕ).

Процесс обезвоживания. Количество выделенной воды от осадка, называется ВУЕ и определяется формулой:

$$\text{ВУЕ} = [\text{Вес мокрого шлама (г)} - \text{Вес сухого шлама (г)}] / \text{Вес сухого шлама (г)} \quad (1)$$

Водоудерживающая емкость (ВУЕ). На рис. 4.12 представлена зависимость ВУЕ от количества минерального кондиционера (в пересчете на 1 г ТВ осадка) при разных значениях полимерного флокулянта.

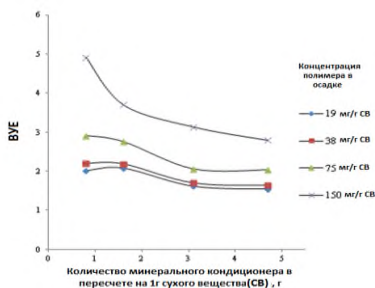


Рис. 7 Влияние количества минерального кондиционера на ВУЕ.

Из рис. 7 следует, что для всех образцов с разным содержанием полимера наблюдается уменьшение ВУЕ с увеличением количества минерального кондиционера.

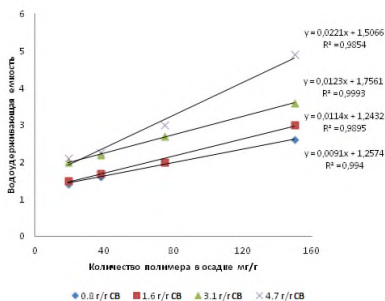


Рис. 8 Влияние количества полимера на ВУЕ

Минеральный кондиционер является структурообразующим агентом, поэтому наблюдается такое явление. Уменьшение ВУЕ более значительно при сравнительно высоком содержании полимера. Так, если разница в ВУЕ в случае содержания полимера в ТВ 150 мг/г составляет 5-2.8=2.2, то в случае 19 мг/г полмера эта разница составляет лишь 2-1.4=0.6.

На рис. 8 представлена зависимость ВУЕ от количества полимерного флокулянта (в пересчете на 1 г ТВ осадка) при разных значениях минерального кондиционера. Тем не менее, в случае увеличения количества минерального кондиционера наблюдается противоположная тенденция. Минеральный кондиционер уменьшает ВУЕ влажного осадка. Это явление является очень актуальным для понимания и проектирования типа фильтрации и процессов обезвоживания, чтобы найти оптимальное количество полимера и минерального кондиционера. Это позволит добиться эффективной фильтрации влажного структурированного шлама субстрата и обеспечения влажного осадка без структуры геля.

Область фильтруемости. Из рис. 8 следует, что относительно низкое количество полимера может резко увеличить ВУЕ. Этот факт имеет важное значение для понимания механизма удержания воды во влажном осадке. Роль полимера в этом случае является более значительной, чем роль минерального кондиционера, как упоминалось ранее.

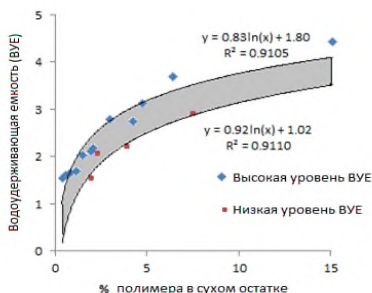


Рис. 9 Влияние содержания полимера на водоудерживающую емкость (ВУЕ).

С помощью рис. 9 можно определить оптимальные дозы полимера и физического кондиционера для эффективного обезвоживания влажного шлама. Левая нижняя точка представляет собой наиболее минерализованную форму, в которой вклад полимера в флокуляции не является существенным. Более того, эта точка имеет решающее значение в связи с тем, чем более низкие дозы обоих агентов (минерального кондиционера и полимера) приведут к проблемам засорения в процессе фильтрации.

Поведение и дальнейшая обработка влажного осадка сильно зависит от количества обоих кондиционеров в обезвоженном твердом осадке. Относительно высокие дозы полимера приведут к гелевой консистенции. При увеличении количества минерального кондиционера наблюдается порошкообразное состояние осадка. При этом становятся наглядными проблемы, связанные с засорением фильтров за счет мелких суспендированных частиц, т.е. количества полимера не хватает для образования флоклов для всех частиц, и отдельные мелкие частицы оказываются вне флоклов. Такие частицы и засоряют фильтры. Поэтому важно выбрать правильное соотношение полимера и минерального кондиционера.

Выводы

1. При повышении pH раствора полиэлектролита Zetag 9014 в определенном его интервале происходит замена поверхностного заряда, то есть существует точка нулевого заряда (т.н.з.), положение которой зависит от типа катиона основания.

2. Варьирование pH среды приводит к изменению среднего размера агрегированных частиц, а также РЧР полимера. При низких значениях pH уменьшается средний размер частиц, сужается РЧР, и наоборот, при более высоких значениях pH (до точек нулевого заряда), средний размер частиц увеличивается, а РЧР расширяется. С уменьшением pH Z-потенциал увеличивается, и наблюдается уменьшение среднего размера частиц и сужение РЧР, а с увеличением pH (до точки нулевого заряда), Z-потенциал уменьшается, и наблюдается увеличение среднего размера частиц, и расширение РЧР.

3. Вблизи т.н.з. (для всех типов оснований) увеличивается РЧР и повышается мутность раствора катионного полиэлектролита. Знание этого факта позволяет предотвратить вторичное помутнение системы.

4. По мере увеличения дозы гашеной извести при структурировании бентонитовой суспензии происходит уменьшение среднего размера и стандартного отклонения размеров частиц, уменьшается поверхностный заряд бентонитовых частиц. Интервал мини-мального дозирования увеличивается по мере увеличения количества вводимой в систему гашеной извести. Увеличение дозы флокулянта от значения минимального дозирования приводит к увеличению мутности системы за счет структурирования самого флокулянта.

5. Диапазон оптимального количества минерального кондиционера на основе бентонита составляет от 5 до 7 г и от 150 до 200 мг полимерного флокулянта при обезвоживании фильтрацией одного литра шлама.

Основное содержание диссертации отражено в статьях:

1. Alvarenga E., Hayrapetyan S., Govasmark E., Hayrapetyan L., Salbu B. Study of the Flocculation of Anaerobically Digested Residue and Filtration Properties of Bentonite Based Mineral Conditioners, J. Environmental Chemical Engineering 3, 2015 pp.1399-1407.
2. Alvarenga E., Hayrapetyan S., Hayrapetyan L., Pirumyan G, Govasmark E., Salbu B. Influence of pH on the structuring of Zetag 9014 type of cationic polymer. Book: Chemical Engineering of Polymers: Production of Functional and Flexible Materials April 2016, Editors: Mukbaniani O. V., Abadie M. J. M., Tatrishvili T., pp. 442-459.
3. Айрапетян С.С., Баян Л. С., Айрапетян Л.С., Барегамян С.Ф., Пирумян Г.П. Исследование процессов флокуляции бентонитовой суспензии органическими флокулянтами. Экологическая химия 26, 1; 2017, С. 1-5.
4. Айрапетян Л.С. Влияние гашеной извести на структурирование бентонитовой суспензии. Химический журнал Армении, т. 69, № 1-2, 2016, С. 73-80.
5. Айрапетян Л.С. Некоторые закономерности изменения распределения частицы Z-потенциала полиэлектролита ZETAG 9014 при изменении pH с помощью уксусной кислоты. Химический журнал Армении, т. 69, № 3, 2016, С. 245-251.
6. Айрапетян Л.С., Айрапетян С. С., Микаелян А.А.. Влияние pH на Z-потенциал, распределение частиц по размерам и мутность раствора полиэлектролита Zetag 9014. Химический журнал Армения. 71, № 1-2, 2018, С.68-82.

в тезисах докладов на международных конференциях:

7. Hayrapetyan S.S., Alvarenga E., Hayrapetyan L.S., Banyan L.S., Pirumyan G.P. Influence of pH on the Structure of ZETAG 9014 type of cationic polymer 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. 1-4 July 2015, Batumi, Georgia p.54p.
8. Alvarenga E., Hayrapetyan S.S., Hayrapetyan L. S., Govasmark E., Salbu B. Some of the regularities of the changes in the measuring of particle size and Z-potential of ZETAG 9014® polyelectrolyte with changes in pH Nordic Polymer Days (NPD) and Nordic Rheology Conference (NRC) 2016, May 30 - June 1, 2016, Helsinki, Finland.
9. Hayrapetyan L.S., Pirumyan G.P., Khachatryan H.G. The structuring of polyelectrolyte flocculant ZETAG 9014 under influence of electrolytes Четвёртая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», «Золь-гель 2016». 19-23 сент/ 2016, г. Ереван, Армения, с. 89.

ԼՈՒՄԻՆԵ ՄԵՐԳԵՅԻ ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ pH – Ի ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՑԹՈՒՄ, ԻՐԱԿԱՆ ԴԻՍՊԵՐՍ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԼՈԿՈՒԼՅԱՑՈՒՄ ԵՎ ՋՐԱԶՐԿՈՒՄ

Ա Ս Փ Ո Փ Ա Գ Ի Ր

Խմելու, արդյունաբերական, գյուղատնտեսական և այլ տիպի ջրերի մաքրության նկատմամբ պահանջները այժմ էլ ավելի են խստացվել: Ջրում առկա ախտոտիչները իրենց բնույթով շատ բազմազան են / կավ, սիլիկահող, միկրոբային բջիջներ, ջրիմուռներ և այլն/, դրա համար էլ առավել արդյունավետ և գործուն ֆլոկուլյանտների ընտրությունը համարվում է խիստ կարևոր ջրերի մաքրման գործում: Ջրերի առաջնային մաքրումը ենթադրում է ֆլոկուլյանտ գործընթացներ: Ֆլոկուլյանտ արդյունավետությունը կախված է ֆլոկուլյանտի քիմիական բնույթից, կազմից, մոլ. զանգվածից կոնցենտրացիայից, ինչպես նաև դիսպերս ֆազի մասնիկների պարամետրերից և դիսպերս միջավայրից:

Պոլիակրիլամիդներն առավել տարածված պոլիմերային ֆլոկուլյանտներն են, որոնք կիրառվում են կախույթային մասնիկների ֆլոկուլյանտ համար: Քանի որ ջրերն ըստ իրենց ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների շատ բազմազան են խիստ կարևորվում է առանձին թափոնաջրերի մաքրման համար ֆլոկուլյանտի ընտրության հարցը: Այս դեպքում կարևորվում է այն գործոնների ընտրության հարցը, որոնք առավելագույնս բնութագրում են այս կամ այն տիպի ջրին: Մասնավորապես, որոշիչ գործոն է միջավայրի pH-ը, որը հիմնականում որոշում է սուսպենդված մասնիկների մակերևութային հատկությունները, դրա համար էլ կարևոր է իմանալ ֆլոկուլյանտի վարքը այս կամ այն միջավայրում՝ pH-ի տեսանկյունից:

Աշխատանքի նպատակն է կատիոնային պոլիէլեկտրոլիտի կառուցվածքային մի շարք առանձնահատկությունների ուսումնասիրությունը pH-ի լայն տիրույթում:

Ցույց է տրվել, թե ինչպես են փոփոխվում կատիոնային ֆլոկուլյանտի կառուցվածքը (մասնիկների բաշխվածությունն ըստ չափերի, մասնիկների միջին չափը, այդ թվում նաև ազլոմերացիան և պոտորությունը) և մակերևութային լիցքերը (Z-պոտենցիալ, Z-պոտենցիալի բաշխվածության փոփոխությունը, անցումը լիցքի զրոյական կետով, լիցքի զրոյական կետի փոփոխությունը կախված կիրառվող հիմքի տեսակից) pH –ի լայն տիրույթում:

Ցույց է տրվել, որ պոլիմերային ֆլոկուլյանտի լիցքի զրոյական կետը կախված է կատիոնի տիպից: pH –ի ամենացածր արժեքը, որի ժամանակ ստացվում է զրոյական լիցք, որը նկատվում է NH_4OH -ի կիրառման դեպքում, իսկ ամենաբարձր արժեքը նկատվում է $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ի կիրառման դեպքում:

Ցույց է տրվել, որ նվազագույն դոզավորման միջակայքը ավելանում է համակարգի մեջ հանգած կրի քանակության ավելացմամբ: Տեղի է ունենում մասնիկների ըստ չափերի բաշխվածության նեղացում, և այդ ֆոնին նկատվում է

համակարգի պղտորության իջեցում: Ցույց է տրվել, որ ֆլուկույանտի դոզայի ավելացումը բերում է համակարգի պղտորության ավելացման, ընդ որում պղտորության ավելացումը կավի մասնիկների դեֆլուկուլման հետևանք չէ, այլ ֆլուկույանտի կառուցվածքայնացման արդյունք:

Հաստատվել են բենտոնիտի և պոլիմերային ֆլուկույանտի օպտիմալ քանակությունների միջակայքերը շլակների ջրազրկման համար: Այս դեպքում պոլիմերի օպտիմալ պարունակությունը կազմում է մոտավորապես 19-25 մգ և 1,6 գ բենտոնիտ 1 գ շլակի չոր մնացորդի հաշվով:

Ուսումնասիրության արդյունքները կարող են կիրառվել թափոնային ջրերի ֆլուկույացիայի գործընթացներում կատիոնային պոլիէլեկտրոլիտի արդյունավետության կանխատեսման համար, կախված միջավայրի pH-ից: Հաշվի առնելով այն փաստը, որ պոլիմերը առավելագույն կերպով պահպանում է իր մոլեկուլային զանգվածը pH 8-10 միջակայքում, կարելի է այն երաշխավորել այնպիսի թափոնաջրերի մաքրման և այնպիսի շլակների ջրազրկման համար, որոնք ունեն pH - ի համեմատաբար բարձր արժեքներ:

CHANGES IN THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE CATIONIC POLYELECTROLYTES IN A WIDE RANGE OF pH, FLOCCULATION AND DEWATERING OF REAL DISPERSION SYSTEMS

SUMMARY

One of the effective methods of water purification from pollution is flocculation. The main function of the flocculation is to remove suspended solids, which are the main cause of turbidity. The effectiveness of flocculation depends on the chemical nature, composition, molecular weight and concentration of flocculants, as well as the parameters of the dispersed phase of the particles (primarily surface characteristics) and the dispersion medium.

Polyacrylamides (PAA) are the most common polymer flocculants used for the flocculation of colloidal suspended particles. Due to the fact that the existing wastewater is very different in its physicochemical parameters, it becomes necessary to adapt the flocculating polymer systems to them. At the same time, the choice of factors that maximally characterize different types of wastewater becomes important. In particular, the key factor is the pH of the medium. It basically determines the surface properties of micro- and colloidal particles, which cause the turbidity of the waste water.

The purpose of this work is to study the structural changes in the cationic polyelectrolyte ZETAG 9014 in aqueous solution over a wide pH range. It is shown how the structure (particle size distribution - the PSD, average particle size and turbidity) and the surface charges (the Z potential, the change of the distribution of the Z potential, the transition of the zero-charge point, the change of zero charge points depending on the type of used), alkali of the cationic polyelectrolyte in a wide pH range.

The zero charge point depends on the type of cation and the lowest value of pH, while using NH_4OH the lowest value on the surface is observed and the highest value is observed when $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is used.

It is shown that the interval of the minimum dosing increases with the increasing of the introduced amount of hydrated lime into the system. There is a narrowing of the PSD, and against this background there is a decrease in the values of turbidity. It is shown that increasing of the dosage of the flocculant leads to an increase in the turbidity of the system.

The ranges of optimal amounts of bentonite and polymer flocculant ZETAG 9014 for flocculation and anaerobically digested residue (ADR), and dewatering of the resulting slurries are established. In this case, the optimum polymer content is from about 19 to 25 mg and from 0.8 to 1.6 g of bentonite per g of the total dry ADR residue. A term for characterizing the retention of water by a mineral conditioner and a polymer - a water-retaining capacity (WRC) is proposed.

The results of the study can be used to predict the effectiveness of the cationic polyelectrolyte for wastewater flocculation processes depending on the pH of the medium.

Considering that the polymer retains its molecular structure as much as possible in alkaline medium in the pH range of 8-10, it is possible to recommend such a polymer for wastewater treatment and dewatering of sludges with high pH values.