

Отзыв

на диссертационную работу Айрапетян Лусине Сергеевны
«Изменение структурных характеристик катионного полиэлектролита в широком диапазоне pH, флокуляция и обезвоживание реальных дисперсных систем»

Проблема очистки сточных вод приобрела большую актуальность, поскольку связана с решением важных экологических и экономических задач. С одной стороны, необходимо очищать и утилизировать отходы промышленных и сельскохозяйственных производств с целью сохранения чистоты естественных водоемов, а с другой стороны – создавать новые ресурсы для пополнения запасов воды, используя повторно очищенную воду.

Одной из важных характеристик чистоты воды является ее мутность, которая, в основном, определяется наличием в ней мелкодисперсных частиц различных размеров. В настоящее время одной из эффективных технологий удаления твердых частиц из воды является флокуляция. Поскольку результативность флокуляции зависит как от химической природы, молекулярной массы и концентрации флокулянтов, так и от поверхностных характеристик частиц дисперсной фазы и физико-химических показателей воды, возникает необходимость определения влияния указанных факторов, в частности pH среды, на эффективность процесса флокуляции.

Диссертационная работа Айрапетян Л.С. посвящена изучению закономерностей структурирования известного промышленного флокулянта - полиэлектролита ZETAG 9014 (размер частиц и их распределение по величине) и, как следствия, мутности воды в зависимости от концентрации и природы реагентов, ответственных за pH среды, а также вопросам флокуляции и обезвоживания некоторых реальных дисперсных систем.

Диссертация изложена на 116 страницах, содержит введение, 4 главы, выводы, список использованной литературы (148 ссылок), а также 17 таблиц и 39 рисунков.

Во введении изложены актуальность и цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также, сформулированы задачи исследования.

Первая глава (литературный обзор) посвящена существующим флокулянтам и коагулянтам. Описаны типы полимерных флокулянтов (катионные, анионные, неионные, природные), факторы, влияющие на процесс флокуляции (молекулярная масса, дозирование, pH среды, Z-потенциал) и механизмы флокуляции (образование полимерных мостиков, нейтрализация заряда, образование электростатических островков).

В главе второй охарактеризован полиакриламид Zetag 9014, выбранный в качестве модельного объекта исследования катионных полиэлектролитов, и описаны экспериментальные техники и методики. Основные экспериментальные данные получены с использованием прибора для измерения Z-потенциала и распределения частиц по размерам Zetasizer Nano ZS, Turbidimeter HI 98713 (мутность), pH-метра модели Orion Thermo Dual Star и стендовой аппаратуры Jar Test Flocculator 2000 (определение предпочтительных флокулянтов /коагулянтов и их оптимальных доз). Характеристики природных материалов (бентонит, диатомит) определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и рентгено-флуоресцентной спектроскопии (XRF).

Третья глава посвящена исследованию распределения частиц по размеру (РЧР) и заряда на поверхности полиэлектролита в зависимости от pH среды. Для этого исследовано поведение полиакриламида ZETAG 9014 в щелочной и кислой средах. В экспериментах pH среды варьировали в широком интервале с помощью 5 различных

кислот (серной, соляной, азотной, фосфорной, уксусной) и 4 оснований (гидроксидов калия, натрия, кальция, аммония), а для каждого реагента, в свою очередь, значения pH варьировали в пределах 5-7 значений.

Полученные экспериментальные данные позволяют автору заключить, что кислые среды способствуют уменьшению среднего размера частиц и сужению РЧР, а степень агломерирования частиц находится в обратной зависимости от величины Z-потенциала на их поверхности. При этом, тип кислоты, определяющей pH среды, также влияет на процесс структурирования полимера, который относительно стабилен в среде уксусной кислоты. В щелочных средах катионный полиэлектролит относительно стабилен, размеры агломерированных частиц и РЧР до некоторых значений pH увеличиваются, а мутность уменьшается. Однако, в зависимости от типа катиона, для каждой щелочи существует определенная величина pH, при которой поверхностный заряд полиэлектролита приобретает отрицательное значение, проходя через т.п. точку нулевого заряда (т.п.з.). Это подтверждается рассчитанными автором значениями pH, при которых достигается т.п.з. в ряду $\text{NH}_4\text{OH} - \text{KOH} - \text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ и эти величины, соответственно, равны pH 8.58 - 9.10 - 9.47 - 10.01. Вследствие минимального значения Z- потенциала в этой области, агломерированные частицы разрушаются, а мутность раствора в этих точках проходит через максимум. Эти факты важно учитывать в процессах флокуляции систем с различными pH во избежание появления вторичной мутности растворов.

В четвертой главе изучены процессы флокуляции и обезвоживания модельных и реальных дисперсных систем с участием катионного полиэлектролита ZETAG 9014, проведено сравнение флокулирующих свойств полиэлектролита с неорганическими коагулянтами и флокулянтами, а также, определены оптимальные величины его дозирования. На примере 12 различных количеств и массовых соотношений извести к бентониту (Р) показано, что добавление гашеной извести влияет на структурирование бентонитовой смеси, сужая РЧР и резко снижая мутность системы от 3000 до 30-40 FTU. Процессы флокуляции бентонитовой суспензии полиэлектролитом Zetag 9014 исследовали на 4-х суспензиях различной концентрации. Показано, что между концентрацией бентонитовой суспензии и минимальной дозой флокулянта, обеспечивающей минимальную мутность, существует линейная зависимость. При этом большое значение имеет интервал допустимого дозирования флокулянта, за пределами которого мутность системы возрастает. Оказалось, что этот интервал может быть значительно расширен (до 1.0-1.5 мл) при добавлении к суспензии гашеной извести, оптимально в количестве 0.2 г. Аналогичная картина наблюдается при добавлении в качестве флокулянта полиоксихлорида алюминия. На примере остатков анаэробного сбразивания (ОАС) исследовано влияние минерального кондиционера DB-12Ca, приготовленного автором, и полиэлектролита Zetag 9014 на процесс обезвоживания реальной системы, причем количество обеих компонент варьировалось, а для характеристики степени обезвоживания введено понятие водоудерживающей емкости (ВУЕ). Показано, что с увеличением количества минерального кондиционера ВУЕ влажного осадка уменьшается, а с увеличением количества полимера – растет. Определена область фильтруемости осадка, за пределами которой возможно гелеобразование или порошкообразование.

Таким образом, выполненная диссертанткой работа имеет не только теоретический, но и прикладной интерес. Поскольку Zetag 9014 промышленный флокулянт широкого применения, использование результатов, впервые представленных в данной работе, может

способствовать его более эффективному применению. К ним можно отнести существование точки нулевого заряда на поверхности полиэлектролита в щелочных средах, ответственной за максимальную мутность, возможность расширения диапазона допустимого дозирования флокулянта с помощью гашеной извести и определение области фильтруемости осадка при обезвоживании шламов, за пределами которой возможно гелеобразование или порошкообразование, приводящие к засору фильтров.

К диссертации имеются следующие замечания:

1. В названии диссертации желателен конкретнее указать марку полиэлектролита.
2. В табл.3.4 приводится РЧР и Z-потенциала в зависимости от pH (H_2PO_4), который в 6 опытах уменьшается от 4.21 до 2.94. При этом, значения Z-потенциала сначала растут, причем его распределение из бимодального становится тримодальным (одно с отрицательным знаком), затем уменьшается, приобретая мономодальность, далее снова растет (бимодальное), снова уменьшается (мономодальное) и в конце- бимодальное. Объяснения этому в работе нет. Там же, в тексте указано «при pH 3,53-3,26 РЧР из бимодального переходит в мономодальное с интенсивностью 100%, однако рис 3.6 РЧР сохраняет бимодальность с интенсивностями 25 и 10% и 45 и 10%, соответственно.
3. В табл.3.6 с увеличением pH (КОН) до 12.6, РЧР от бимодального переходит в моно-, затем в три-, в моно-, и снова в бимодальное, при этом Z-потенциал уменьшается, приобретая с pH 9,76 отрицательное значение. Автор считает, что при этом pH стабильность системы сохраняется, хотя на графике появляется второй пик, и дальше система не стабильна при отрицательных значениях Z.
4. Автор предполагает, что линейную зависимость минимальной дозы флокулянта от концентрации суспензии бентонитовой глины можно объяснить механизмом нейтрализации поверхностных зарядов с помощью полиэлектролита. К сожалению, не измерен Z-потенциал поверхности частиц, для однозначного ответа на этот вопрос.
5. Второй пункт выводов желателен отредактировать.
6. При утверждении «полимер максимально сохраняет молекулярную структуру в щелочной среде диапазоне pH 8-10» (научная повизна) желателен уточнить, в зависимости от катиона щелочи.

В заключении необходимо отметить, что указанные замечания не умаляют научной и практической ценности представленной работы, диссертантом выполнен достаточный объем исследований, а содержание автореферата соответствует тексту диссертации. Диссертация, представленная к защите, отвечает требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, а соискатель Айрапетян Лусине Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Кандидат химических наук,
Старший научный сотрудник
ИХФ им. А.Ф. Нобандяна

Подпись Ст.н.с., к.х.н. Л.А. Манучаровой заверяю
Ученый секретарь ИХФ НАН РА

Л. А. МАНУЧАРОВА

Е. Г. Григорян