

**ВЛИЯНИЕ pH НА Z-ПОТЕНЦИАЛ,
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ
И МУТНОСТЬ РАСТВОРА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ZETAG 9014**

Л. С. АЙРАПЕТЯН, С. С. АЙРАПЕТЯН и А. А. МИКАЕЛЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
E-mail: hayrapetyanlusine@mail.ru

Поступило 25 XII 2017

Методами турбидиметрии и Z-потенциометрии оценены изменения Z-потенциал, распределение частиц по размерам (РЧР) и мутность 0.3 н раствора катионного полиэлектролита ZETAG 9014) в зависимости от изменения pH, в широком интервале. В качестве реагентов, с помощью которых были изменены значения pH, были использованы соляная, азотная, серная, фосфорная и уксусная кислоты и следующие основания – NaOH, KOH, NH₄OH и Ca(OH)₂. Для проведения экспериментов был использован флокулятор Jar tests. В качестве критерия для оценки РЧР внесена величина *K*, которая характеризует отношение стандартного отклонения среднего размера частиц к среднему размеру частиц.

Рис. 8, табл. 3, библиографические ссылки 13.

Загрязнители, присутствующие в водных источниках, могут быть в виде растворенных и коллоидных природных органических материалов, растворенных солей и взвешенных веществ, таких, как глины, кремнезем, микробные клетки и водоросли. Взвешенные твердые частицы являются важным компонентом всех природных вод. Частицы могут варьироваться от 10 мкм до субмикронных и коллоидных размеров [1-4].

Уровень типичных взвешенных твердых частиц в воде может варьироваться в пределах 2–200 мг/л, в отдельных случаях они могут превышать 50.000 мг/л. Поверхностный потенциал частиц является важным параметром при проведении процессов флокуляции. Органические покрытия имеют сильное влияние на количество необходимого коагулянта и скорость коагуляции [5].

Эффективность флокулирующего действия зависит от химической природы, состава, молекулярной массы и концентрации флокулянтов, а также параметров дисперсной фазы частиц (в первую очередь, поверхностных характеристик) и дисперсионной среды. Как правило, органический состав воды формируется при участии почвенного и торфяного гумуса, болотного питания рек, разложения планктона и почвенной растительности в водохранилищах и озерах. Заряд поверхности таких частиц определяется адсорбированными на их поверхности природными органическими материалами, а также концентрацией двухвалентных катионов в воде. Гуминовые вещества могут адсорбироваться на таких частицах с помощью катионов металлов [5-7].

Разделение мелкодисперсных частиц по способности к флокуляции является хорошо известным процессом и широко используется при очистке сточных вод, а также в рудно-перерабатывающей промышленности. Таким образом, разделение мелкодисперсных частиц из промышленной воды не является эффективным из-за малого размера частиц, а также влияния органических веществ, присутствующих в природной воде. Эта проблема очень сложна из-за участия множества факторов [9,10].

Основные области применения органических полиэлектролитов — подача и обработка питьевой воды, коагуляция и флокуляция, обезвоживание шламов очистных сооружений. Производственные процессы обработки питьевой воды, как правило, включают процессы осаждения и фильтрации. Шламы, полученные после различных процессов разделения, имеют очень высокое содержание воды и должны концентрироваться, чтобы минимизировать транспортные расходы.

Полиэлектролиты используются в качестве флокулянтов в процессах обработки воды. По сравнению с алюминиевыми коагулянтами использование полимерных флокулянтов имеет ряд преимуществ: более низкие требования к дозе флокулянта; меньший объем шлама; меньшее увеличение ионной нагрузки в очищенной воде; снижение уровня алюминия в очищенной воде; экономия в размере до 25-30% [11].

Полимеры, используемые в очистке воды, — в основном водорастворимые и синтетические по природе. Эти полимеры используются, в частности, для очистки сточных вод от примесей циркулирующей воды, для улучшения характеристик фильтрации и обезвоживания отложений [12].

Эффективность флокулирующего эффекта зависит от химической природы, состава, молекулярной массы и концентрации флокулянтов, а также от параметров частиц дисперсной фазы (в первую очередь, их поверхностных характеристик) и дисперсионной среды [8-9].

Целью настоящей работы является исследование изменения физико-химических параметров полиэлектролита ZETAG 9014 в зависимости от кислотности среды.

Экспериментальная часть

Определение Z-потенциала. Z-потенциал дисперсных материалов измеряли с помощью прибора "Zetasizer Nano ZS (Malvern UK)".

"Zetasizer Nano ZS" – высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул. Он применяется для измерения размера, электрофоретической подвижности белков, Z-потенциала коллоидов и наночастиц, а также является анализатором Z-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)". Был использован полиэлектролит ZETAG 9014 (содержание сухих веществ 50 масс.%).

Для измерения мутности использовалась фотометрическая методика (стандарт ISO 7027), с единицей измерения мутности *FNU* (*formazine Nephelometric Unit*). Агентство защиты окружающей среды США и Всемирная организация здравоохранения используют для измерения мутности единицу *NTU* (по англ. *Nephelometric Turbidity Unit*). Большинство единиц теоретически легко пересчитывается одна в другую:

$$1 \text{ FTU} = 1 \text{ ЕМФ} = 1 \text{ ЕМ/литр} = 1 \text{ FTU} = 1 \text{ FNU} = 1 \text{ NTU}$$

Пересчёт в *мг/л* зависит от материала и сильно варьируется: от 1 *NTU* = 0.13 *мг/л* (кремнезем в виде диатомита) до 1 *мг/л* (каолин). Российский ГОСТ 3351-74 устанавливает соотношение 1 ЕМ/литр = 0.58 *мг/л* для каолина.

В настоящей работе в качестве единицы измерения используется FTU.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены данные изменения РЧР и Z-потенциала в зависимости от изменения pH в кислой среде. Для изменения pH среды были использованы серная, соляная, азотная, фосфорная и уксусная кислоты.

Таблица 1

**Изменение РЧР и Z-потенциала в зависимости
от изменения рН в кислой среде**

Распределение размеров по интенсивности			Распределение Z-потенциала		
H₂SO₄					
Размер, d, нм	Стандартное отклонение, d, нм	Стандартное отклонение /Размер, К	рН	Средний, mV	Стандартное отклонение, mV
580.7 94.56	103.3 15.39	0.1780 0.1628	4.34	56.8	3.35
684.2 153.4	162 39.55	0.2368 0.2578	3.65	42	4.40
669.1 197.9	190.8 62.84	0.2852 0.3175	3.29	38.3	4.13
382.1 58.92	50.89 8.59	0.1332 0.1476	2.87	34.0	3.65
735.5 132.1	139.1 23.61	0.1891 0.1787	2.51	29.2	3.30
570.7 84.36	197.2 26.43	0.3455 0.3133	2.28	27.0	3.54
715.5 45.84	598.2 12.98	0.8361 0.2832	1.91	20.5	3.98
HCl					
273.8 37.30	36.01 4.25	0.1315 0.1139	4.06	124	4.09
728.8 94.34	87.58 11.67	0.1202 0.1237	3.94	64.5	5.23
603.5 30.49	97.40 13.82	0.1614 0.4533	2.75	28.3	9.19
920.3 290.5	305.4 87.27	0.3318 0.3004	2.18	37.4	4.17
584.8 86.35	215 20.23	0.3676 0.2434	1.57	48.8	4.27
HNO₃					
237.0 50.13	18.79 5.66	0.0793 0.1129	3.98	50.6	4.38
456.1 30.64	43.55 2.22	0.0955 0.0725	3.43	51.7	5.45
231.9 21.57	20.53 2.09	0.0885 0.0969	3.0	142	4.42
638.1 43.77	62.35 4.51	0.0977 0.1030	2.62	75.2	7.02
647.9 33.36	56.0 2.46	0.0864 0.0737	2.32	47.4	5.55
503.1	35.31	0.0702	1.98	34.5	5.98
H₃PO₄					
832.2 73.62	82.43 5.38	0.0991 0.0731	4.21	53.3 32.5	3.62 3.34
2167	301.9	0.1393	4.04	62.6	6.98

114.2	13.59	0.1190		84.7	1.87
691.0	52.96	0.0766	3.84	37.1	3.82
30.25	2.22	0.0734			
610	61.69	0.1011	3.53	73.6	5.91
753.5	62.87	0.0834	3.26	51.7	7.45
401.4	42.87	0.1068	2.94	47.0	5.98
CH ₃ COOH					
489.8	85.46	0.1745	4.34	67.9	3.68
485.6	103.8	0.2138	3.87	75.8	4.91
448.6	111.5	0.2486	3.52	75.6	6.02
581.7	139.5	0.2398	3.29	94.5	5.21
436.0	140.2	0.3216	3.12	125	4.41

Влияние pH на Z-потенциал и значения *K*. Изменение pH с помощью кислот.

Выше отмечалось, что в качестве критерия для изменения РЧР можно рассматривать отношение стандартного отклонения среднего размера частиц к среднему размеру частиц *K*.

Рост *K* означает, что РЧР уменьшается, а его снижение – сужение РЧР. При измерении размеров частиц полиэлектролита при различных значениях pH наблюдается ряд закономерностей. Эти закономерности различны в зависимости от типа реагента, обуславливающего это изменение.

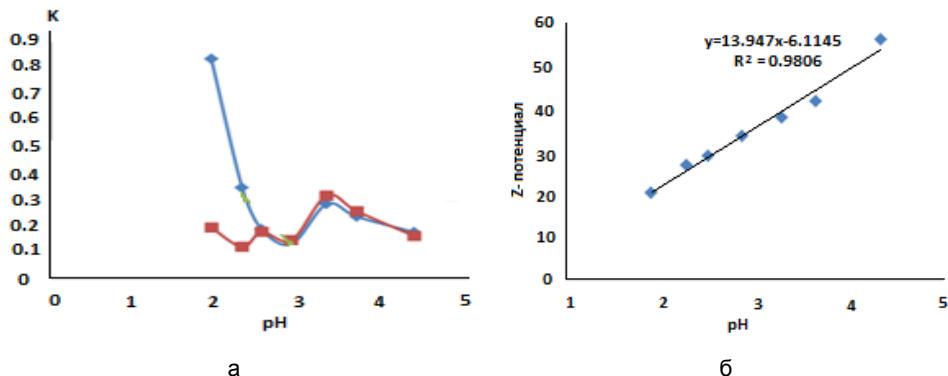


Рис. 1. Изменение отношения стандартного отклонения размера частиц к среднему размеру частиц (а) в зависимости от Z-потенциала (б) в зависимости от изменения pH с использованием H₂SO₄.

Из рис. 1 следует, что при снижении pH с использованием серной кислоты для двух пиков РЧР наблюдается схожая картина зависимостей, по крайней мере до pH 2.87. После того, как достигается значение pH 2.28, происходит резкое расхождение этих кривых. Для основного пика наблюдается резкое увеличение *K*, в то время как для второй кривой эти изменения незначительные. Резкие изменения *K* наблюдаются у более агломерированных частиц. При снижении pH до 2.8 стандарт-

ное отклонение для всех размеров частиц не так сильно меняется; в то время, когда достигается рН ниже 2.8, наблюдается сильное и хаотичное деагломерирование частиц. При этом стандартное отклонение среднего размера частиц становится довольно значительным ($K=0.9$), т.е. стандартное отклонение становится соизмеримым с размером самой частицы, что можно объяснить тем, что мелкие частицы не подвергаются деагломерированию. В конце наблюдается образование стойких крупноагломерированных частиц (500 и 4400 нм). С точки зрения Z-потенциала это можно объяснить тем, что с уменьшением рН Z-потенциал линейно снижается (рис. 1б), и в результате уменьшения заряда увеличивается хаотичность скопления первичных частиц, т.е. с увеличением K увеличивается хаотичность РЧР. Наблюдаемая выше тенденция – увеличение K с понижением рН, наблюдается и при использовании HCl (рис. 2а). Для вторичных частиц после некоторого увеличения K (до рН 2.18) наблюдается его резкое снижение при рН 1.58. Из таблицы следует, что размеры частиц становятся меньше, чем предполагаемый размер исходного полимера (около 100 нм), т.е. происходит разрушение самой молекулы с резким снижением значения K . Необходимо отметить, что с уменьшением рН снижается и значение Z-потенциала.

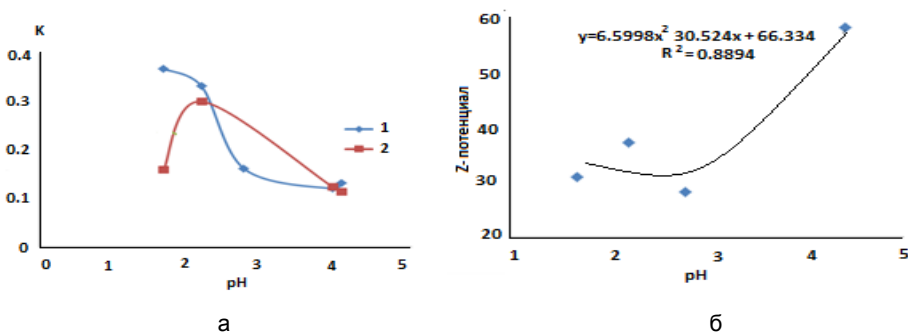


Рис. 2. Изменение отношения стандартного отклонения размера частиц к среднему размеру частиц (а) и зависимость Z-потенциала (б) в зависимости от изменения рН с использованием HCl.

В случае использования соляной кислоты (рис. 2) с уменьшением рН наблюдается увеличение K для двух пиков РЧР до рН 2.18. Далее следует резкое снижение K для частиц, описываемых вторым пиком. Для более агломерированных частиц тенденция увеличения значения K продолжается.

При использовании азотной кислоты с понижением рН снижается K , т.е. сужается РЧР. В случаях соляной и серной кислот с уменьшением рН наблюдается увеличение K , т.е. РЧР уширяется. Важно отметить, что в случае азотной кислоты значения K варьируются в очень узком интервале – 0.08-0.13, в то время как в случае соляной кислоты интервал вариации K составляет 0.15-0.35, а в случае серной кислоты –

0.2-09, т.е. в 2-3 раза меньше, чем при использовании соляной, и в 2.5-7 раз меньше, чем серной кислот. Таким образом, РЧР является наименьшим в среде азотной кислоты.

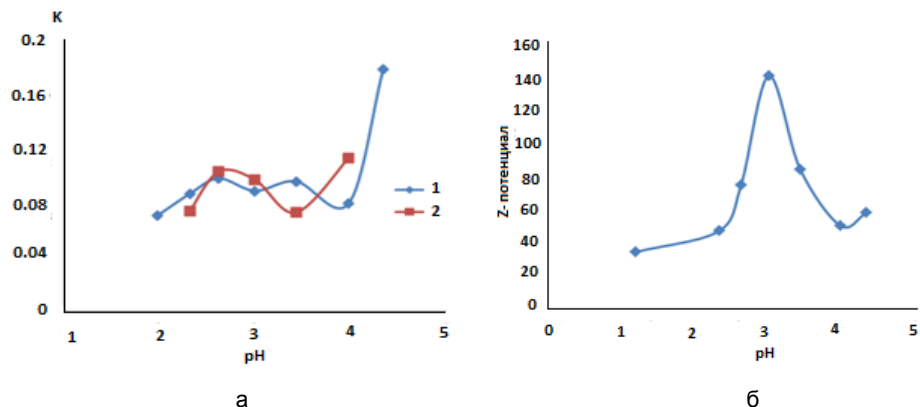


Рис. 3. Изменение соотношения стандартного отклонения размера частиц к среднему размеру частиц (а) и зависимость Z-потенциала (б) в зависимости от изменения рН с использованием HNO_3 .

В случае азотной кислоты наблюдается уменьшение значения K до рН 3.98, далее изменения становятся незначительными для двух типов частиц.

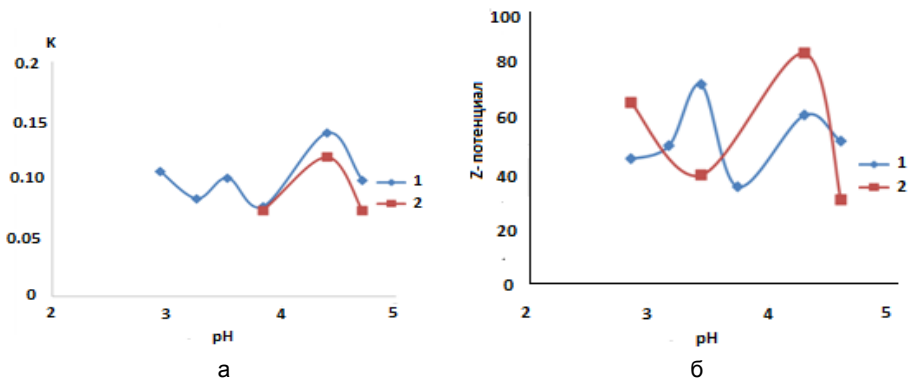


Рис. 4. Изменение соотношения стандартного отклонения размера частиц к среднему размеру частиц (а) и зависимость Z-потенциала (б) в зависимости от изменения рН с использованием H_3PO_4 .

В случае использования фосфорной кислоты значения K претерпевают небольшие изменения в пределах 0.075-0.15. При снижении рН наблюдается лишь незначительное изменение K (в пределах 0.1 ± 0.05), и K варьируется в пределах 0.075-0.15, что похоже на соляную кислоту.

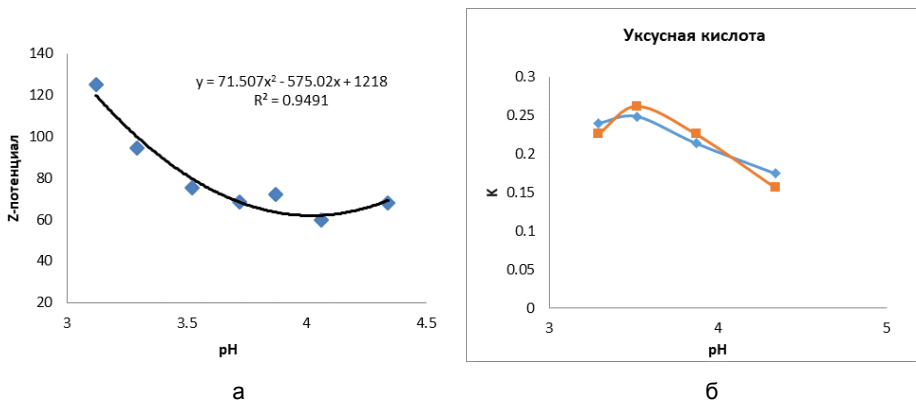


Рис. 5. Изменение соотношения стандартного отклонения размера частиц к среднему размеру частиц (а) и зависимость Z-потенциала (б) в зависимости от изменения pH с использованием уксусной кислоты.

На рис. 5 представлено изменение Z-потенциала в зависимости от pH среды, контролируемое с помощью уксусной кислоты. Из рисунка следует, что с уменьшением pH Z-потенциал увеличивается. И если в интервале pH 4.5-3.6 Z-потенциал практически не меняется, то в интервале pH 3.6-3.2 наблюдается резкое увеличение значений Z-потенциала, которое составляет $125-72 = 53$ мВ.

По-видимому, при снижении pH среды с помощью уксусной кислотой происходит взаимодействие молекулы полимера с уксусной кислотой с образованием устойчивого соединения с карбоксильными группами, что и вызывает увеличение Z-потенциала. При использовании уксусной кислоты (менее агрессивной кислоты) с увеличением pH и Z-потенциала **K** увеличивается. При использовании минеральных кислот (более сильные кислоты) наблюдается обратная картина, т.е. по мере снижения pH Z-потенциал в основном уменьшается.

Эти изменения нельзя рассматривать отдельно от изменений Z-потенциала, поэтому необходимо проводить эти обсуждения на фоне изменения и Z-потенциала. При сравнении кривых (рис. 3а и 4а) видно, что визуально они похожи. Это означает, что отношение изменения стандартного отклонения к среднему размеру частиц зависит от изменения Z-потенциала в ходе снижения pH с помощью серной кислоты.

На фоне незначительных изменений **K** изменение стандартного отклонения Z-потенциала в зависимости от изменения pH более контрастное (рис. 5в), чем при использовании азотной кислоты. Ситуация аналогична при использовании фосфорной кислоты (рис. 4). Такое поведение полиэлектролита предположительно является результатом того, что нельзя исключить возможность взаимодействия с кислотами молекулы полиэлектролита, тем самым изменяя поверхностные свойства полимера. Такие изменения приводят к резким изменениям Z-потенциала в зависимости от pH. В случае использования соляной кислоты могут быть

образованы гидрохлориды, а в случае использования фосфорной кислоты – сложные эфиры с молекулой полиакриламида.

Зависимость Z-потенциала от pH контролируемых кислот дает интересную информацию. Линейность этой зависимости (в случае H_2SO_4) указывает на то, что нет образования нового вещества. В случае HCl, HNO_3 , H_3PO_4 и уксусной кислоты указанная зависимость нелинейная. По всей видимости, это результат взаимодействия кислоты с молекулой полиэлектролита с образованием новых комплексов.

Из классической теории двойного электрического слоя известно, что концентрация ионов в растворе не влияет на поверхностный потенциал, однако электрокинетический потенциал уменьшается пропорционально $C^{1/2}$. С этой точки зрения следует рассматривать и влияние различных соединений на изменение Z-потенциала полиэлектролита. Известно также, что изменение знака Z-потенциала с увеличением концентрации определенных электролитов и дает высокие емкости двойного ионного слоя. Особенно важным является вопрос об изменении знака Z-потенциала на поверхности молекулы полиэлектролита.

В случае коллоидных частиц полиэлектролита может изменяться его конфигурация, т.е. система очень чувствительна к внешним факторам, особенно к изменениям pH. Эти системы не имеют стабильных ядер, вокруг которых могут образовываться двойные электрические слои, и все законы, которые действуют для систем с жесткими сердечниками, корректируются следующими соображениями: частицы имеют собственные поверхностные заряды, закрепленные на поверхности частиц макромолекул; глобулы макромолекул очень чувствительны к изменениям pH, что может вызвать различные типы колебаний в результате обнажения полимерных цепей, из-за чего стандартное отклонение имеет широкий диапазон.

Адсорбцию заряженных частиц (ионов) можно считать реальной, если она сопровождается изменением знака Z-потенциала с увеличением концентрации ионов в растворе. Такое изменение в Z-потенциале можно проводить адсорбцией эквивалентным избытком (потенциал определяющих) противоионов в слое Штерна. При добавлении электролитов изменяется толщина двойного электрического слоя, и изменение Z-потенциала не может рассматриваться без указанных выше причин. Кроме того, становится важным вопрос о возможном взаимодействии с молекулами кислот или оснований с полиэлектролитом. Реакции и образование новых функциональных групп на поверхности полиэлектролитов могут существенно влиять на физические свойства полиэлектролита, в частности, Z-потенциала.

Изменение рН с помощью оснований

В табл. 2 представлены данные изменения РЧР и Z-потенциала в зависимости от изменения рН в щелочной среде.

Таблица 2

Изменение РЧР и Z-потенциала в зависимости от изменения рН в щелочной среде

Распределение размеров по интенсивности			Распределение Z -потенциала		
КОН					
размер, d, нм	стандартное отклонение, d, нм	стандартное отклонение / размер, К	рН	среднее, мВ	стандартное отклонение, мВ
580.7	103.3	0.178	4.34	56.8	3.35
94.56	15.39	0.163			
1057.0	200.8	0.190	7.32	43.6	5.18
1003.0	202.7	0.202	9.76	-14.8	3.98
2425.0	507.8	0.209	10.50	-41.4	4.93
112.0	11.78	0.105		-66.8	3.86
1029	159	0.155	11.04	-53.8	3.93
947.1	151.3	0.160	11.41	-54.9	4.39
136.0	23.11	0.170			
NH₄OH					
1173	157.8	0.1345	7.61	32.2	6.01
112	13.72	0.1225			
806	81.37	0.101	9.01	-13.6	3.12
1012	362.5	0.3582	9.32	-21.2	4.91
4960	628.2	0.1267			
1102	214.7	0.1948	9.62	-29.7	3.17
3813	1058	0.2775	9.83	-33.3	3.12
400.1	93.68	0.1338			
1350	264.7	0.1961	9.92	-31.5	4.23
308.5	45.19	0.1464			
1230	244.8	0.1990	10.04	-40.4	5.45
1023	103.1	0.1008	10.68	-44.2	3.60
Ca(OH)₂					
955.9	249.6	0.2611	7.30	57.5	4.43
114.3	20.92	0.1830			
2809	1108	0.3944	9.66	5.2	4.81
150.8	22.92	0.1522		15.2	4.41
989.5	200.6	0.2027	10.50	-16.2	3.89
1164	217.5	0.1869	11.03	-26.8	3.69
155.1	31.20	0.2012			
816.7	130.6	0.1599	11.49	-35.4	3.55
41.21	4.82	0.1170			
723.3	126.8	0.1757	12.03	-38.6	3.65
68.38	9.37	0.1370			
NaOH					

1452	299.0	0.2059	8.41	38.9	4.65
168.0	27.37	0.1629			
663.3	285.0	0.4297	10.11	-29.7	4.64
124.0	37.23	0.3002			
3535	740.4	0.2094	10.59	-46.2	4.16
3134	679.0	0.2167	10.98	-65.8	10.5
823	110.4	0.1341	11.5	-68.5	5.65
499.5	96.42	0.1930	11.89	-41.0	6.52
57.89	6.89	0.1190		-61.4	3.69

Точка нулевого заряда. На рис. 6 показано изменение Z-потенциала в зависимости от pH катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от типа щелочей. Из рисунка следует, что точка нулевого заряда зависит от типа катиона. Наименьшее значение pH, при котором устанавливается нулевой заряд на поверхности, наблюдается при использовании NH_4OH , что соответствует pH 8.58 (см. табл. 3). При использовании KOH точка нулевого заряда достигается при pH 9.1, а в случае NaOH – при pH 9.8 и, наконец, для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается наивысшее значение pH 10.3. Для объяснения этого феномена можно сослаться на: подвижность катионов; размеры катионов; емкость двойного электрического слоя при использовании разных катионов; 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.

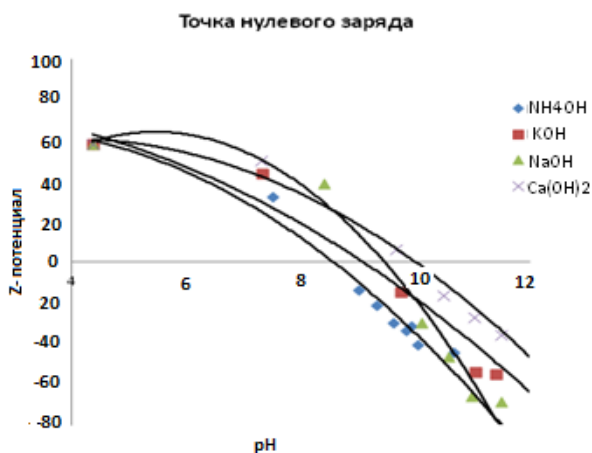
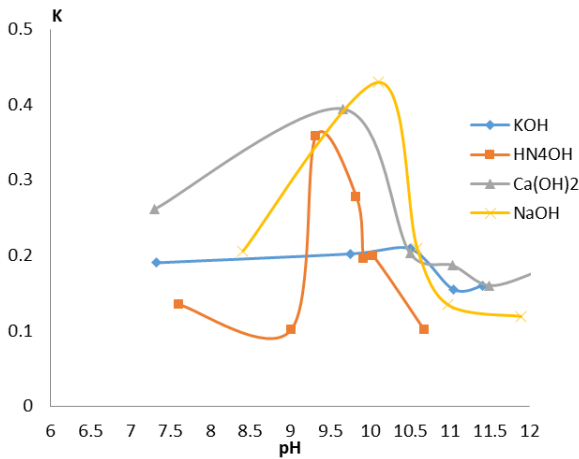


Рис. 6. Изменение Z-потенциала катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа оснований.

В табл. 3 представлены значения точек нулевого заряда катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа оснований. Уравнения зависимостей Z-потенциала от pH взяты из рис. 7, с помощью которых были рассчитаны значения pH, при которых достигаются нулевые заряды на поверхности клубков катионного полиэлектролита Zetag 9014.

Точка нулевого заряда

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

Рис. 7. Изменение K катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа щелочи.

На рис. 7 представлена зависимость изменения K от pH. В интервале pH 9-11 наблюдается увеличение значения K . Для всех оснований наблюдается ярко выраженный максимум, кроме KOH. При использовании гидроксида аммония наблюдаемый максимум находится в интервале pH 9.2-10.5 (самый узкий интервал), а максимум — при pH 9.32. При использовании гидроксида кальция указанный интервал простирается от pH 7.6 до pH 10.3, а максимум — при pH 9.6. В случае гидроксида натрия указанный интервал составляет 8.5-10.6, а максимум — при pH 10.1, и наконец, в случае KOH — интервал pH 10-11, а максимум — при pH 10.5. С учетом точки нулевого заряда изменение K наблюдается около точек нулевого заряда (табл. 2, рис. 7).

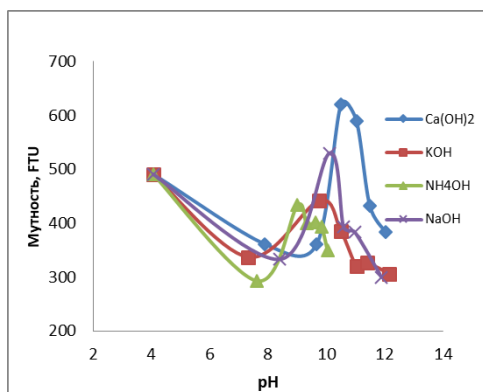


Рис. 8. Изменение мутности катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа щелочи.

На рис. 8 представлено изменение значения мутности катионного полиэлектролита Zetag 9014 в зависимости от pH и типа щелочи. Видно, что мутность раствора полиэлектролита по мере увеличения pH до 8.0 при использовании вышеуказанных оснований всех типов уменьшается от 500 до 300 FTU (в случае NH_4OH) 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 NH_4OH максимумы мутности составляют 420-430 FTU, в случае использования NaOH — 540 FTU, а в случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 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).

Вышеуказанные максимумы совпадают с увеличением мутности, представленной на рис.8. Таким образом, вблизи точки нулевого заряда увеличивается хаотичность системы, что отражается в уширении РЧР и увеличении мутности.

Таким образом, в щелочной среде катионный полиэлектролит Zetag 9014 относительно более стабильный. В основном с использованием всех видов щелочи увеличиваются размеры агломерированных частиц. Точка нулевого заряда зависит от типа катиона. Самое низкое значение pH, при котором устанавливается нулевой заряд на поверхности, наблюдается при использовании NH_4OH , а самое высокое значение — при $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вблизи точек нулевого заряда наблюдается резкое увеличение мутности раствора катионного полиэлектролита Zetag 9014. При низких значениях pH есть очевидная тенденция к уменьшению среднего размера частиц и сужению РЧР и, наоборот, при более высоких значениях pH средний размер частиц увеличивается, а РЧР расширяется. Важно отметить, что тип pH модифицирующего агента (в частности, кислоты) также может влиять на процесс структурирования полимера.

**ՔՄ-Ի ԱՋՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ZETAG 9014 ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ,
Z-ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ, ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԸՍՏ ՉԱՓԵՐԻ
ԲԱՇԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՊՂՏՈՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

L. Ս. ՆԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Ս. ՆԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ

Տուրբիդիմետրիկ և Z-պոտենցիոմետրիկ մեթոդներով որոշվել են 0.3 Ն կատիոնային ZETAG 9014 պոլիէլեկտրոլիտի լուծույթի Z-պոտենցիալը, մասնիկի ըստ չափերի բաշխվածությունը և պղտորությունը՝ կախված ՔՄ-ի փոփոխություններից: ՔՄ-ի արժեքի փոփոխման համար օգտագործվել են աղաթթու, ազոտական թթու, ծծմբական թթու, ֆոսֆորական թթու և քացախաթթու, որպես հիմքեր՝ NaOH, KOH, NH₄OH և Ca(OH)₂: Մասնիկի ըստ չափերի բաշխվածության չափը դնահատելու համար մտցվել է K մեծությունը, որը բնութագրվում է մասնիկների միջին չափի և դրանց ստանդարտ հարաբերական շեղման հարաբերությամբ: Ցույց է տրվել, որ հիմնային միջավայրում ZETAG 9014 կատիոնային պոլիէլեկտրոլիտը համեմատաբար ավելի կայուն է: Լիցքի գրոյական կետը կախված է կատիոնի տեսակից: Ամենացածր ՔՄ-ի արժեքը, որը բերում է մակերեսի գրոյական լիցքի, նկատվում է NH₄OH-ի օգտագործման ժամանակ, իսկ ամենաբարձր արժեքը՝ Ca(OH)₂-ի օգտագործման ժամանակ: Լիցքի գրոյական կետի մոտակայքում նկատվում է Zetag 9014 լուծույթի պղտորության կտրուկ աճ: ՔՄ-ի ցածր արժեքների դեպքում կա ակնհայտ միտում մասնիկի միջին չափի փոքրացման և մասնիկի ըստ չափերի բաշխվածության նեղացման:

**pH EFFECTS ON Z-POTENTIAL, PARTICLE SIZE DISTRIBUTION
AND TURBIDITY OF POLYELECTROLYTE SOLUTION ZETAG 9014**

L. S. HAYRAPETYAN, S. S. HAYRAPETYAN and A. A. MIKAELYAN

Yerevan State University
1, A.Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: hayrapetyanusine@mail.ru

The main applications of organic polyelectrolytes in potable water production are in flocculation, and in the dewatering of wastewater treatment plant sludges. The water production processes are usually followed by sedimentation and filtration or centrifugation. Although with only slightly contaminated waters the sedimentation step may be omitted. The structure of the cationic polymer ZETAG 9014[®] under the influence of changes in pH of the medium was studied in an aqueous solution. Cationic polymer type ZETAG 9014[®] is structured under the influence of pH changes. Turbidimetry and Z-potentiometry methods were used to estimate the changes in the Z-potential, the particle size distribution (PSD), and the turbidity of 0.3 N cationic polyelectrolyte ZETAG 9014 solution, depending on the pH change over a wide range. Hydrochloric, nitric, sulfuric, phosphoric and acetic acids and the following bases - NaOH, KOH, NH₄OH and Ca(OH)₂ were used as reagents by means of which the pH values were changed. As a criterion for the estimation of PSD the value – K was introduced, which characterizes the ratio of the standard deviation of the average particle size to the average particle size. In an alkaline medium, the cationic polyelectrolyte Zetag 9014 is relatively more stable. The zero charge point depends on the type of cation. The lowest pH value at which the zero charge on the surface is set is observed when NH₄OH is used, and the highest value is observed when Ca(OH)₂ is used. A sharp increase in the turbidity of the solution of the cationic polyelectrolyte Zetag 9014 is

observed near the zero charge points. At low pH values there is an obvious tendency to decrease of the average particle size and narrowing of the PSD and, conversely, at higher pH values, the average particle size increases, and the PSD expands.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] US 7,901,583 Mar. 8, 2011.
- [2] *Grim R.E.* // *Clay Mineralogy* New York, 1968.
- [3] *Cairns-Smith A.G., Hartman H.* // *Clay Minerals and the Origin of Life*; Cambridge University Press: Cambridge, 1986.
- [4] *Thurman E.M.*(Ed.) *Organic geochemistry of natural waters.* D. Reidel Publ.Co. Dordericht, The Netherlands 1985, p.497.
- [5] *Bolto B., Gregory J.* // *Water research*, 2007, v. 41, p.2301.
- [6] *Vorob'ev P.D., Krut'ko N.P., Vorob'eva E.V., Cherednichenko, Basalyga I.I.* // *Russian journal of applied chemistry*, 2006, v. 79, №7, p.185.
- [7] *Vorob'ev P.D., Krut'ko N.P., Vorob'ev D.N.* // *Obogashch. Rud.*, 2005, №2, p. 11.
- [8] *Myagchenkov V.A., Proskurina V.E., Bulidorova G.V.* // *Kolloidn. Zh.*, 2000, v. 62, p. 222.
- [9] *Petzold G., Geissler U., Smolka N., Schwarz S.* // *Colloid. Polym. Sci.*, 2004, v. 282, p. 670.
- [10] *Krentz D.-O., Oelmeyer G., Laudan J., Kulicke W.-M.* // *Colloid. Polym. Sci.*, 2003, v. 281, p. 423.
- [11] *Nozaic D.J., Freese S.D., Thompson P.* // *Water Supply*, 2001, v. 1(1), p. 43.
- [12] *Brian Bolto, John Gregory* // *Organic polyelectrolytes in water treatment. Review water research*, 2007, v.41, p. 2301.
- [13] *Jang W., Nikolov A., Wasan D.T.* // *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2004, v. 25 (6), p.817.