

С. И. Мишина, Н. Г. Вилкова, Е. К. Рожкова,
А. А. Флягин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГРЕГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВОГО УГОЛЬНОГО АДсорбЕНТА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Ключевые слова: активированный уголь, коагуляция, флокуляция, сульфат алюминия, полиакриламид, водоподготовка.

Применение порошковых активированных углей при очистке воды осложняется образованием устойчивых суспензий, которые могут сохраняться в воде часами и даже сутками. Это снижает эффективность очистки и вызывает вторичное загрязнение, требуя разработки методов ускоренной седиментации частиц. В работе представлено исследование процесса агрегирования взвешенных частиц активированного угля марки СПДК-2 при очистке воды из Пензенского водохранилища с использованием сульфата алюминия (рабочие концентрации 20-80 мг/л) и флокулянта на основе полиакриламида АК-631 (рабочие концентрации 0,02-0,2 мг/л). Методами микроскопического анализа установлено, что сульфат алюминия обеспечивает более эффективную коагуляцию по сравнению с полиакриламидом, причем его действие усиливается с ростом концентрации. Применение только полиакриламида не приводит к выраженной зависимости агрегации частиц угольного сорбента от дозировки флокулянта. Синергетический эффект совместного использования реагентов наблюдается лишь при концентрациях полиакриламида 0,1 мг/л и выше при всех исследуемых концентрациях сульфата алюминия. В частности, комбинация 0,2 мг/л полиакриламида и 80 мг/л сульфата алюминия демонстрирует максимальную эффективность, увеличивая средний размер агрегатов до 0,076 мм, а диаметр наиболее многочисленной фракции — до 0,105 мм. В то же время при низких концентрациях флокулянта (0,02 мг/л) совместное применение с коагулянтом не дает статистически значимого преимущества перед использованием только сульфата алюминия, что свидетельствует об отсутствии синергизма в этих условиях. Полученные результаты важны для оптимизации реагентной обработки угольных суспензий в процессах водоподготовки.

S. I. Mishina, N. G. Vilkova, E. K. Rozhkova,
A. A. Flyagin

STUDY OF THE AGGREGATION PROCESS OF POWDERED CARBON ADSORBENT IN THE PRESENCE OF ALUMINUM SULFATE AND POLYACRYLAMIDE

Key words: activated carbon, coagulation, flocculation, aluminum sulfate, polyacrylamide, water treatment.

The use of powdered activated carbons in water purification is complicated by the formation of stable suspensions that can remain in water for hours or even days. This reduces the purification efficiency and causes secondary pollution, requiring the development of accelerated particle sedimentation methods. The paper presents a study of the aggregation process of suspended particles of activated carbon brand SPDC-2 during the purification of water from the Penza Reservoir using aluminum sulfate (working concentrations of 20-80 mg/l) and a flocculant based on polyacrylamide AC-631 (working concentrations of 0.02-0.2 mg/l). Microscopic analysis methods have shown that aluminum sulfate provides more effective coagulation compared to polyacrylamide, and its effect increases with increasing concentration. The use of only polyacrylamide does not lead to a pronounced dependence of the aggregation of carbon sorbent particles on the flocculant dosage. The synergistic effect of the combined use of reagents is observed only at polyacrylamide concentrations of 0.1 mg/l and higher at all studied concentrations of aluminum sulfate. In particular, the combination of 0.2 mg/l polyacrylamide and 80 mg/l aluminum sulfate demonstrates maximum efficiency, increasing the average aggregate size to 0.076 mm, and the diameter of the most numerous fraction to 0.105 mm. At the same time, at low flocculant concentrations (0.02 mg/l), combined use with a coagulant does not provide a statistically significant advantage over the use of aluminum sulfate alone, indicating the absence of synergism under these conditions. The results obtained are important for optimizing the reagent treatment of coal suspensions in water treatment processes.

Вода является одним из важнейших ресурсов для жизнедеятельности человека и устойчивого функционирования экосистем. Обеспечение населения качественной питьевой водой представляет собой сложную задачу, требующую многоступенчатой очистки, включающей механическую фильтрацию, сорбцию и дезинфекцию.

Основными загрязнителями питьевой воды централизованных систем водоснабжения России выступают металлы, продукты коррозии, отдельные солевые компоненты, летучие органические соединения, вирусы, возбудители паразитарных заболеваний. Различна не только природа загрязняющих частиц, но и их размеры. Для удаления каждой отдельной фракции может быть

использовано несколько методов. Самые крупные частицы отделяются с помощью отстаивания и фильтрации. Для удаления микрочастиц используют различные физико-химические методы [1, 2]. К их числу относят коагуляцию, флотацию, сорбцию, экстракцию и ионный обмен [3, 4]. Среди перечисленных методов сорбция загрязняющих веществ с помощью адсорбентов является одним из самых эффективных, распространенных и недорогих способов очистки. Высокая сорбционная емкость сорбентов основана на том, что вещества, применяемые для адсорбции, обладают большой удельной поверхностью порядка 500-1000 м²/г [5]. К природным сорбентам можно отнести торф, активные глины, а также горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными или

ионообменными свойствами [6, 7]. К синтетическим неорганическим сорбентам относятся алюмосиликаты (пермутиты и цеолиты), оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, а также соли поликислот и гетерополикислот [8]. Модифицированными сорбентами, полученными, как правило, из природного сырья, являются активированные угли. Они обладают высокой адсорбционной способностью из-за большой площади поверхности и пористости. Активные угли являются самыми распространенными сорбентами на рынке. Это обусловлено их низкой стоимостью, высокой сорбционной емкостью до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а значит и высокой эффективностью [5]. Активные угли являются универсальными адсорбентами по отношению к примесям воды не только благодаря развитой поверхности, но и вследствие их гидрофобности [9]. Их классифицируют по различным параметрам. В зависимости от их технологических свойств объединяют в технологические марки, группы и подгруппы [10].

Порошкообразные активные угли используют для очистки воды однократно на городских станциях водоподготовки, вводя их во время или после коагуляции [1]. Взвеси высокодисперсных активированных углей в очищенной воде могут длительное время сохранять седиментационную устойчивость. Такие взвеси не только снижают эффективность последующих стадий очистки, но и сами становятся вторичным загрязнителем. В связи с этим перед специалистами в области водоподготовки стоит задача разработки эффективных методов дестабилизации угольных суспензий и ускорения их осаждения.

Различают физические и химические методы агрегирования дисперсных систем. Потеря устойчивости суспензий может быть вызвана физическими воздействиями различного рода: интенсивное перемешивание, замораживание, воздействие ультразвука, электрического и магнитного полей. Наиболее распространенными химическими методами агрегирования гидрофобных систем являются коагуляция и флокуляция.

Коагуляция – это процесс разрушения дисперсной системы вследствие укрупнения коллоидных и взвешенных частиц дисперсной фазы и оседания агрегатов слипшихся частиц под действием силы тяжести [11, 12]. К коагулянтам относят низкомолекулярные гидролизующиеся в воде неорганические электролиты, способные нейтрализовать заряд взвешенных частиц, в результате чего происходит их укрупнение [13, 14]. По правилу Шульце-Гарди коагулирующая способность иона возрастает с ростом его валентности. Коагулирующее действие электролитов определяется в первую очередь величиной заряда тех ионов, знак которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц. Таким образом, коагуляции способствуют как катионы, так и анионы. Поэтому наиболее эффективными коагулянтами являются электролиты, имеющие в своем составе, как многозарядный анион, так и многозарядный катион, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [15].

Флокулянтами называют высокомолекулярные вещества, полиэлектролиты, которые образуют хлопья за счет связывания частиц полимерными мостиками без изменения энергетических свойств системы [15]. Чаще всего используются флокулянты синтетического происхождения. Такие полимеры характеризуются значительной полидисперсностью, и, как следствие, различаются по молекулярной массе, количеству ионогенных групп, товарной форме. Молекулярная масса флокулянтов зависит от степени полимеризации исходных мономеров. Степень полимеризации промышленных флокулянтов составляет 250–20000, а молекулярная масса изменяется в порядках 10^4 – 10^6 . Они производятся в жидком, порошкообразном и гелеобразном виде. Удобство использования эмульсионных флокулянтов связана с отсутствием необходимости долгого приготовления раствора высокомолекулярного соединения [14].

Особый интерес представляет комбинированное использование коагулянтов и флокулянтов, так как это может привести к синергетическому эффекту: коагулянт снижает заряд частиц и делает их более "липкими", а флокулянт ускоряет образование крупных хлопьев. Целью данного исследования являлось изучение процесса коагуляции частиц активированного угля под действием сернокислого алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и полиакриламидного флокулянта (АК-631), а также оценка эффективности их совместного применения.

При проведении исследования были использованы: активированный уголь СПДК-2 (суспензия 10 мг/л), коагулянт – алюминий сернокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, флокулянт на основе полиакриламида АК-631. Для получения суспензии угля использовали воду из Пензенского водохранилища.

Исследование процесса коагуляции угольного сорбента и подбор наиболее эффективного реагента для осаждения частиц угля производился в несколько этапов:

- 1) проверка осаждения взвеси угля в присутствии коагулянта сульфата алюминия, СА (80 мг/л, 40 мг/л и 20 мг/л);
- 2) проверка осаждения взвеси угля в присутствии флокулянта полиакриламида, ПАА (0,02 мг/л, 0,1 мг/л и 0,2 мг/л);
- 3) проверка осаждения взвеси угля в присутствии флокулянта и коагулянта (комбинации указанных выше концентраций).

В последнем случае в суспензию угля вводили флокулянт через 3 минуты после коагулянта. Смесь перемешивали в течение 3 минут. Для оценки эффективности агрегирования частиц угля определяли размер частиц угля через 30, 60 и 120 мин в отобранном образце с помощью микроскопического анализа. Подсчет частиц осуществлялся с использованием метода откалиброванной капли, применяемый для подсчета количества микроорганизмов в активном иле, описанный в ПНД Ф СБ 14.1.77-96.

Исследование агрегации частиц угольного адсорбента проводилось в системах с различными

концентрациями сульфата алюминия и полиакриламида. На первом этапе изучали поведение частиц угля в присутствии 20, 40 и 80 мг/л сульфата алюминия. Через 30 минут после введения коагулянта во всех системах преобладала фракция частиц диаметром 0,017-0,025 мм. Однако при концентрации 80 мг/л сульфата алюминия наблюдалось уменьшение доли этих частиц по сравнению с другими концентрациями, что сопровождалось увеличением фракции более крупных агрегатов. Это свидетельствует о более выраженном коагулирующем действии сульфата алюминия в концентрации 80 мг/л. Аналогичная закономерность сохранялась через 60 и 120 минут после начала эксперимента.

Анализ кривых численного распределения частиц по размерам для систем с различными концентрациями флокулянта показал, что наиболее многочисленная фракция имела средний диаметр 0,017 мм, составляя около 40% от общего количества частиц (рис. 1). Это значение несколько превышало аналогичный показатель для систем с сульфатом алюминия. Характерно, что вид кривых распределения практически не зависел от концентрации полиакриламида, что указывает на слабую зависимость коагуляции от количества введенного флокулянта.

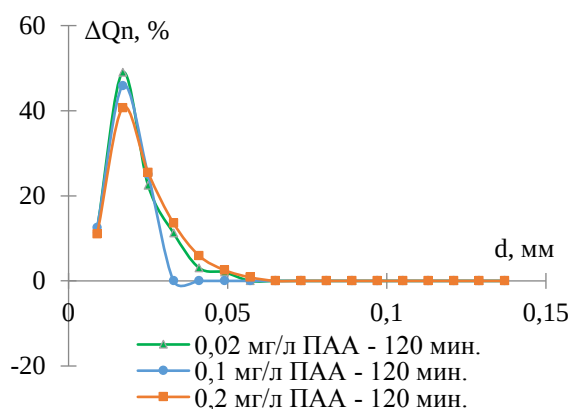


Рис. 1 – Кривые численного распределения частиц угольной суспензии в присутствии ПАА

Fig. 1 – Particle number distribution curves of coal suspension in the presence of PAA

Кривые распределения, полученные через 30 минут после приготовления исследуемой смеси, мало отличаются для СА и ПАА. Но с течением времени пик кривой распределения для СА уменьшается и смещается в область больших радиусов, в то время, как вид кривой для ПАА остается практически неизменным, с преобладанием фракции со средним радиусом частиц 0,02 мм. Это означает, что более эффективную агрегацию частиц угля марки СПДК-2 вызывает сульфат алюминия. Полиакриламид оказывается менее эффективным.

На рисунках 2-4 представлено сравнение кривых численного и массового распределения частиц по размерам в системах, содержащих различные концентрации флокулянта и коагулянта. Частицы зафиксированы через одинаковые промежутки времени после введения вещества, вызывающего

осаждение угольной суспензии. При исследовании систем, содержащих смесь флокулянта (0,02 мг/л) и коагулянта различной концентрации, было установлено, что максимальная численная доля частиц приходилась на фракцию с диаметром 0,017 мм. Однако при сравнении с системами, содержащими только полиакриламид, наблюдалось уменьшение доли частиц данного размера (рис. 2). Это указывает на то, что совместное применение флокулянта и коагулянта способствует более интенсивной агрегации частиц угольного сорбента.

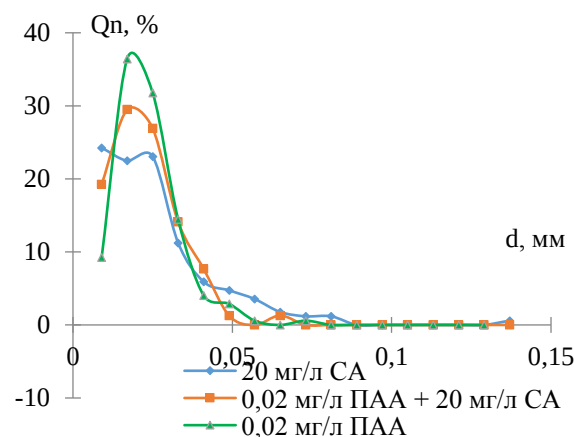


Рис. 2 – Сравнение эффективности действия 0,02 мг/л ПАА и смеси 0,02 мг/л ПАА + 20 мг/л СА

Fig. 2 – Comparison of the effectiveness of 0,02 mg/l PAA and a mixture of 0,02 mg/l PAA + 20 mg/l AS

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют об отсутствии статистически значимого синергетического эффекта при комбинированном использовании полиакриламида (0,02 мг/л) и сульфата алюминия (20 мг/л) по сравнению с действием только СА. Размер частиц наибольшей фракции составляет 0,025-0,030 мм. Аналогичные тенденции наблюдались для всех исследованных концентраций коагулянта (20-80 мг/л) в комбинации с 0,02 мг/л флокулянта.

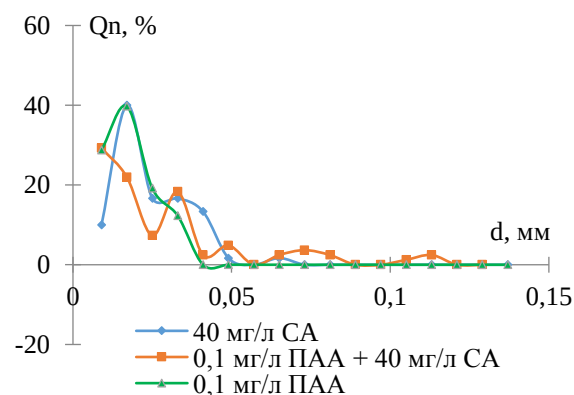


Рис. 3 – Сравнение эффективности действия смеси 0,1 мг/л ПАА + 40 мг/л СА, 40 мг/л СА и 0,1 мг/л ПАА в отдельности

Fig. 3 – Comparison of the effectiveness of a mixture of 0,1 mg/l PAA + 40 mg/l AS, 40 mg/l AS and 0,1 mg/l PAA separately

Значимые результаты были получены при анализе систем с повышенной концентрацией полиакриламида 0,1 мг/л. В этом случае кривые численного распределения демонстрировали уменьшение доли основной фракции и появление дополнительных пиков в области больших диаметров при добавлении сульфата алюминия (рис. 3).

Особенно выраженный эффект наблюдался при использовании смеси 0,1 мг/л полиакриламида с 40 мг/л сульфата алюминия, где высота пиков кривой распределения уменьшалась, а сами пики смещались в область больших размеров по сравнению с системой, содержащей только коагулянт или флокулянт или коагулянт (рис. 3).

Синергетический эффект от введения коагулянта в смеси с полиакриламидом концентрации 0,1 мг/л оказывается более выраженным, чем в случае использования ПАА концентрацией 0,02 мг/л.

Наиболее значительная агрегация частиц была зафиксирована в системах с максимальными концентрациями реагентов: 0,2 мг/л полиакриламида и 80 мг/л сульфата алюминия (рис. 4).

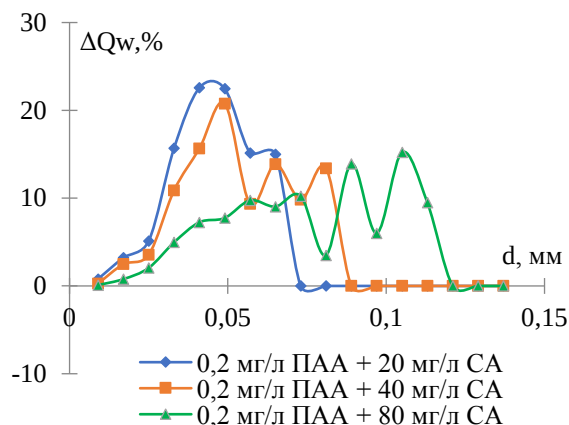


Рис. 4 – Кривые массового распределения частиц угольного сорбента в присутствии 0,2 мг/л ПАА + 20-80 мг/л СА

Fig. 4 – Mass distribution curves of carbon sorbent particles in the presence of 0.2 mg/l PAA + 20-80 mg/l AS

В этих условиях отмечалось образование частиц существенно больших размеров по сравнению с системами, содержащими меньшие количества коагулянта. Кривые численного распределения для смеси реагентов характеризовались меньшей высотой пиков и их смещением в область больших диаметров. При этом эффект от совместного применения реагентов был более выраженным, чем при использовании только сульфата алюминия (рис. 5).

Пик кривой численного распределения частиц по размерам для системы, содержащей смесь флокулянта и коагулянта, практически вдвое меньше пика в области тех же размеров на кривой распределения по размерам в системе содержащей только сульфат алюминия. Введение сульфата алюминия любой концентрации в систему, содержащую 0,2 мг/л ПАА повышает коагулирующий эффект в большей степени, чем при

введении тех же концентраций в суспензию, содержащую 0,02 мг/л ПАА.

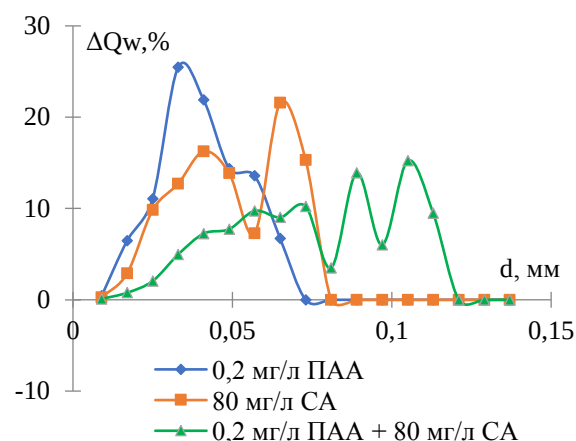


Рис. 5 – Сравнение кривых массового распределения частиц по размерам в системах с эффективными концентрациями ПАА и СА

Fig. 5 – Comparison of particle size mass distribution curves in systems with effective concentrations of PAA and AS

Средний диаметр фракции, массовая доля которой максимальна в системе, содержащей 0,2 мг/л ПАА, составляет 0,033 мм, в системе, содержащей 80 мг/л СА – 0,065 мм, и их смесь – 0,105 мм. Уменьшение высоты пика кривых и смещение кривой в область больших размеров происходит в следующем порядке: 0,2 мг/л ПАА, 80 мг/л СА, смесь 0,2 мг/л и 80 мг/л СА.

Таким образом, гидрофобная и электронеутральная природа исследуемого угольного сорбента СПДК-2 не подтвердила первоначальную гипотезу о преимущественной эффективности неионогенного флокулянта (полиакриламида) в процессе агрегации частиц. Сульфат алюминия демонстрирует более высокую эффективность коагуляции угольной взвеси по сравнению с полиакриламидом. Синергетический эффект при совместном применении реагентов наблюдался только при использовании повышенных концентраций флокулянта (0,1 мг/л и выше). Наибольшая эффективность осаждения была достигнута при комбинации 80 мг/л сульфата алюминия и 0,2 мг/л полиакриламида. Полученные результаты позволяют предположить, что высокая сорбционная способность угольного порошка способствует приобретению им поверхностного заряда в водной среде, что указывает на перспективность дальнейшего исследования ионогенных флокулянтов, которые могут проявлять более высокую эффективность агрегирования за счет электростатических взаимодействий с заряженной поверхностью угольных частиц.

Литература

1. С.А. Кондратьев, А.С. Копылов, *Водоподготовка и водно-химические режимы*. АСВ, Москва, 2020. 400 с.
2. J.C. Crittenden, R.R. Trussell, *Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, 2022. 1869 p.

3. А.П. Вертинский, *Инновации и инвестиции*, **11**, 45-49 (2019)
4. P. Malkin, *NanoConstr.*, **10**, 5, 56-72 (2018). DOI:10.15828/2075-8545-2018-10-5-56-72
5. М.Б. Алехина, *Промышленные адсорбенты*. ПХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2013. 116 с.
6. M. Babel, S. Kurniawan, *Natural Sorbents in Water Treatment*. Elsevier, Amsterdam, 2020. 320 p.
7. Э.К. Голубовская, *Биологические и химические методы очистки сточных вод*. Лань, Санкт-Петербург, 2020. 384 с.
8. А.Е. Бобылев: Автореф. дисс. канд. хим. наук. УрФУ, Екатеринбург, 2016. 24 с.
9. S. Bubanale, M. Shivashankar, *IJERT*, **6**, 6, 76–82 (2017). DOI:10.17577/IJERTV6IS060277
10. M. Zgrzebnicki, A. Kalamaga, R. Wrobel, *Molecules*, **26**, 604–614 (2021). DOI: 10.3390/molecules26247604
11. Б.Н. Фрог, А.П. Левченко, *Водоподготовка*: Издательство МГУ, Москва, 1996. 680 с.
12. В.И. Тарасов, А.А. Григорьев, *Технологии водоподготовки и очистки сточных вод*. Инфра-Инженерия, Москва, 2019. 352 с.
13. А.В. Иванов, С.Н. Петрова, *Коагуляция и флокуляция в процессах очистки воды*, Инфра-Инженерия, Москва, 2021. 318 с.
14. А.Д. Смирнов, О.П. Козлова, *Применение новых флокулянтов в водоподготовке*. ДеЛи принт, Москва, 2019. 245 с.
15. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина, *Коллоидная химия*. Высшая школа, Москва, 2004. 445 с.

References

1. S.A. Kondratiev, A.S. Kopylov, *Water Treatment and Water-Chemical Regimes*. ASV, Moscow, 2020. 400 p.

2. J.C. Crittenden, R.R. Trussell, *Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, 2022. 1869 p.
3. A.P. Vertinsky, *Innovations and Investments*, **11**, 45-49 (2019)
4. P. Malkin, *NanoConstr.*, **10**, 5, 56-72 (2018). DOI:10.15828/2075-8545-2018-10-5-56-72
5. M.B. Alekhina, *Industrial Adsorbents*. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 2013. 116 p.
6. M. Babel, S. Kurniawan, *Natural Sorbents in Water Treatment*. Elsevier, Amsterdam, 2020. 320 p.
7. E.K. Golubovskaya, *Biological and Chemical Methods of Wastewater Treatment*. Lan, Saint Petersburg, 2020. 384 p.
8. A.E. Bobylev: Author's abstract of dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Ural Federal University, Yekaterinburg, 2016. 24 p.
9. S. Bubanale, M. Shivashankar, *IJERT*, **6**, 6, 76–82 (2017). DOI:10.17577/IJERTV6IS060277
10. M. Zgrzebnicki, A. Kalamaga, R. Wrobel, *Molecules*, **26**, 604–614 (2021). DOI: 10.3390/molecules26247604
11. B.N. Frog, A.P. Levchenko, *Water Treatment*: Moscow State University Press, Moscow, 1996. 680 p.
12. V.I. Tarasov, A.A. Grigoriev, *Technologies for Water Treatment and Wastewater Purification*. Infra-Engineering, Moscow, 2019. 352 p.
13. A.V. Ivanov, S.N. Petrova, *Coagulation and flocculation in water treatment processes*, Infra-Engineering, Moscow, 2021. 318 p.
14. A.D. Smirnov, O.P. Kozlova, *Application of new flocculants in water treatment*. DeLi Print, Moscow, 2019. 245 p.
15. E.D. Shchukin, A.V. Pertsov, E.A. Amelina, *Colloid Chemistry*. Higher School, Moscow, 2004. 445 p.

© **С.И. Мишина** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и Методика обучения химии» (ХМОХ), Пензенский государственный университет (ПГУ), Пенза, Россия, elancv@mail.ru; **Н. Г. Вилкова** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и физика», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия, ngvilkova@mail.ru; **Е. К. Рожкова** – студент кафедры ХМОХ, ПГУ, erozkova2020@gmail.com; **А. А. Флягин** – доцент кафедры ХМОХ, ПГУ, flyagman@yandex.ru.

© **S. I. Mishina** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the Department of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry (CMTC), Penza State University (PSU), Penza, Russia, elancv@mail.ru; **N. G. Vilkova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the Department of Chemistry and Physics, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, ngvilkova@mail.ru; **E.K. Rozhkova** – Student of the CMTC department, PSU, erozkova2020@gmail.com; **A. A. Flyagin** – Associate Professor, the CMTC department, PSU, flyagman@yandex.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.06.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.07.25.