МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ

Методические указания к практическим занятиям
для направления подготовки
08.03.01 «Строительство»

Пенза 2016

УДК [628.16+628.34]:579.6+543.3(075.8)
ББК 38.761+28.4+28.072я73
Х46

Рекомендовано Редсоветом университета
Рецензент – кандидат химических наук А.В. Нуштаева (ПГУАС)

Х46 **Химия** воды и микробиология: методические указания к практическим занятиям для направления подготовки 08.03.01 «Строительство» / Н.Г. Вилкова, А.А. Шумкина, П.А. Полубояринов. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 32 с.

Содержатся рекомендации по выполнению практических занятий по дисциплине «Химия воды и микробиология».

Методические указания подготовлены на кафедре «Физика и химия» и предназначены для студентов 2-го курса направления 08.03.01«Строительство», изучающих дисциплину «Химия воды и микробиология» по программе бакалавриата.

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2016
© Вилкова Н.Г., Шумкина А.А., Полубояринов П.А., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методические указания разработаны для программы дисциплины «Химия воды и микробиология», составленной в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего образования для направления «*Строительство*» (квалификация –бакалавр).

Дисциплина «Химия воды и микробиология» изучается студентами 2-го курса и входит в базовую часть общепрофессионального модуля учебного цикла Б1.Б.2.1.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля) «Химия воды и микробиология» (в соответствии с ФГОС ВО):

– знание научно-технической информации, отечественного и зарубежного опыта по профилю деятельности;

– способность составлять отчеты по выполненным работам, участвовать во внедрении результатов исследований и практических разработок.

В результате изучения дисциплины студент должен:

Знать: научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по профилю деятельности.

Уметь: применять полученные знания в практической деятельности, составлять отчеты по выполненным работам, участвовать во внедрении результатов исследований и практических разработок.

Владеть: основными знаниями, необходимыми для выполнения теоретического и экспериментального исследования, которые в дальнейшем помогут решать на современном уровне вопросы водоснабжения и водоотведения.

Практическое занятие 1. Особенности химического состава природных и сточных вод

По химическому составу компоненты природных вод условно делят на пять групп: 1) главные ионы; 2) растворенные газы; 3) биогенные вещества; 4) органические вещества; 5) микроэлементы.

Главные ионы. В природных водах установлено присутствие более 70 химических элементов. Наиболее распространенные анионы: HCO_3^-; SO_4^{2-}; CO_3^{2-}; $HSiO_3^-$ и катионы: Na^+; Ca^{2+}; Mg^{2+}; K^+; Fe^{2+}. Содержание главных ионов в пресных водах составляет 90...95 % от общего солесодержания.

В природных водах постоянно присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, которые обусловливают общую жесткость воды. Основной источник их поступления в воду – растворение известняковых пород, алюмосиликатов и др. Ионы Ca^{2+} характерны для мало- и среднеминерализованных вод. В минерализованных водах увеличивается концентрация ионов Mg^{2+}. В санитарно-гигиеническом плане ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} не представляют особой опасности, но значительная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно-бытового и производственного потребления.

Ионы железа и марганца встречаются в природных водах в виде гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, фосфатов, а железо – также в гуминовом комплексе. Большие концентрации железа встречаются в железистых минеральных водах, где содержание его достигает 100 мг/л. В обычных природных водах концентрация железа не превышает нескольких миллиграммов на литр*.

Гидрокарбонат-ион часто преобладает в пресных водах. Наличие его в природных водах связано с растворением карбонатных пород под действием оксида углерода (IV). Ион HCO_3^- вместе с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} обусловливает карбонатную (временную) жесткость воды. Для большинства природных вод содержание иона HCO_3^- (в ммоль/л) характеризует их общую щелочность.

Вследствие большой растворимости хлоридов ионы хлора присутствуют почти во всех водах. Наибольшей растворимостью обладают хлориды магния и натрия (545 г/л и 360 г/л соответственно). Хлориды появляются в природных водах при растворении горных пород и извержении вулканов. При концентрации хлорид-иона более 300 мг/л у воды появляется солоноватый привкус. Кроме того, хлориды усиливают коррозию железа в воде. Повышение концентрации хлоридов в воде может служить косвенным показателем загрязнения водоема сточными водами.

---

* Предельно допустимые концентрации железа и марганца в воде равны 0,3 и 0,1 мг/л соответственно.

Ионы SO_4^{2-} поступают в природные воды в процессе растворения гипсовых пород, окисления сульфидов, серы, органических серосодержащих соединений. Содержание SO_4^{2-} -иона лимитируется в питьевой воде; так, при концентрации более 500 мг/л у человека могут возникать симптомы расстройства деятельности желудочно-кишечного тракта.

Вода, содержащая большие количества хлоридов и сульфатов, обладает коррозионной активностью.

Присутствие кремниевой кислоты в воде не вызывает ухудшения её качества. Кремниевая кислота попадает в воду при растворении некоторых силикатов. Она малорастворима в воде, и содержание ее в природных водах не превышает 30...40 мг/л. Наличие кремниевой кислоты не допускается в воде, используемой для питания паровых котлов.

Растворенные газы. *Кислород.* Кислород попадает в воду из воздуха, а также может образоваться в результате жизнедеятельности зеленых растений. Концентрация кислорода в воде зависит от её температуры. Максимально возможная концентрация кислорода в воде при 0 °С и атмосферном давлении составляет 14,56 мг/л. Содержание кислорода в воде зависит от времени года, глубины водоема, жизнедеятельности водных организмов. Снижение концентрации растворенного кислорода может указывать на загрязнение водоема органическими соединениями.

Оксид углерода (IV). Этот газ находится в воде как в растворенном виде, так и в форме угольной кислоты. Суммарное содержание ($CO_2 + H_2CO_3$) объединяется понятием «свободная угольная кислота». Основным источником оксида углерода (IV) в поверхностных водах являются биохимические процессы распада органических веществ. Кроме того, он попадает в поверхностные водоемы с подземными водами, а также поглощается водой из воздуха. В поверхностных водах содержание оксида углерода (IV) обычно составляет 0,5...2, максимум 30 мг/л. В подземных водах его концентрация может превышать50 мг/л. Содержание оксида углерода (IV) в воде зависит от солесодержания, pH, температуры, концентрации ионов Ca^{2+} и характеризуется карбонатным равновесием.

Сероводород. В водах, не содержащих растворенного кислорода, создаются условия для появления сероводорода. Он образуется в результате растворения сульфидных минералов под действием кислот, при биохимическом разложении серосодержащих органических загрязнений в отсутствие кислорода. Сероводород является токсичным соединением и придает воде неприятный запах, который обнаруживается при концентрации его в воде более 0,3 мг/л. Кроме того, сероводород вызывает коррозию железа и способствует развитию серобактерий. Раствор сероводорода проявляет свойства слабой кислоты. При pH 5...9 в воде присутствует сероводород в равновесии с гидросульфид-ионом. При pH < 5 в воде находится только сероводород, а при pH > 9 в воде появляются сульфид-ионы.

Соединения, содержащие азот и фосфор. Органические соединения азота представлены белками и продуктами их распада. Ионы (NH_4^+; NO_2^-; NO_3^-) могут образоваться при разложении азотсодержащих органических соединений или поступают в природные воды при вымывании удобрений из почвы (нитраты).

Нитриты (NO_2^-) являются промежуточной формой окисления аммонийного азота в нитраты. Концентрация нитритов и нитратов в чистых водоемах оценивается сотыми, десятыми долями мг/л, но иногда, например при смыве удобрений, может достигать 10 мг/л и более.

Аммонийные соединения также содержатся в воде в малых концентрациях (десятые, сотые доли мг/л).

Преобладание той или иной формы содержания неорганического азота может быть использовано для определения времени, прошедшего с момента загрязнения водоема органическими соединениями. При свежем загрязнении в воде содержится аммонийный азот; присутствие в воде нитратов указывает на то, что процессы разложения органических примесей заканчиваются. Наличие соединений азота в воде, используемой для промышленного водоснабжения, нежелательно, так как они приводят к развитию микроорганизмов в трубах, бассейнах.

Концентрация соединений фосфора в чистых водоемах незначительна (сотые, тысячные доли мг/л). Это минеральные формы фосфора (ди- и гидрофосфаты $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-}) и органические соединения. Увеличение концентрации фосфатов до нескольких миллиграммов в литре воды вызывает развитие микроорганизмов в трубопроводах и водорослей в водоемах.

Органические вещества. Эта группа веществ включает различные органические соединения: органические кислоты, гуминовые вещества, углеводы и т.д. Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в невысоких концентрациях (<0,1 мг/л). Как правило, количество органических веществ определяют гумусовые кислоты, которые делятся на гуминовые и фульвокислоты. Содержание фульвокислот в водах северных регионов достигает 100 мг/л.

Вследствие наличия в составе фульвокислот фенольных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами металлов (Cu^{2+}; Fe^{3+}) прочные хелатные комплексы.

В связывании металлов могут участвовать также входящие в состав гумусовых веществ аминогруппы. Образующиеся комплексные соединения могут изменять физические показатели качества воды.

Формы выражения результатов анализа воды

Основными формами выражения результатов анализа являются: а) эквивалентная; б) принятая в химии воды – массово-объемная.

Эквивалентная форма выражения результатов анализа характеризуется количеством вещества эквивалентов – $n_{эк}$(В), содержащихся в 1 дм^3 (л) воды, и выражается в моль/л или миллимоль/л (ммоль/л). Количество вещества эквивалентов для любых соединений определяется по формуле

$$n_{эк}(B) = \frac{m(B)}{M_{эк}(B)},$$

где $m(B)$ –масса соединения, г или мг;

$M_{эк}(B)$ –молярная масса эквивалентов соединения, г/моль или мг/ммоль.

В зависимости от класса соединений их молярные массы эквивалентов вычисляются различно по следующим формулам:

$$M_{эк}(\text{гидроксида}) = \frac{M(\text{гидроксида})}{\text{Число гидроксогрупп}\left(OH^-\right)},$$

где M – молярная масса гидроксида, г/моль или мг/ммоль.

Например: $M_{эк}(NaOH)=M(NaOH)/1=40/1=40$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}[Ca(OH)_2]=M[Ca(OH)_2]/2=74/2=37$ г/моль или мг/ммоль.

$$M_{эк}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{Число ионов}\left(H^+\right)},$$

где M – молярная масса кислоты, г/моль или мг/ммоль.

Например: $M_{эк}(HCl)=M(HCl)/1=36,5/1=36,5$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}(H_2SO_4)=M(H_2SO_4)/2=98/2=49$ г/моль или мг/ммоль.

$$M_{эк}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{Число ионов металла} \cdot \text{Величина заряда иона металла}},$$

где M – молярная масса соли, г/моль или мг/ммоль.

Например: $M_{эк}(NaCl)=M(NaCl)/1\cdot1=58,5/1=58,5$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}(CuSO_4)=M(CuSO_4)/1\cdot2=159,5/2=79,75$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}[Al_2(SO_4)_3]=M[Al_2(SO_4)_3]/2\cdot3=34,2/6=42$ г/моль или мг/ммоль.

$$M_{эк}(\text{элемента}) = \frac{M(\text{элемента})}{\text{Валентность элемента}},$$

где M – молярная масса элемента, г/моль или мг/ммоль.

Например: $M_{эк}(O)=M(O)/2=16/2=8$ г/моль.

$$M_{эк}(\text{иона}) = \frac{M(\text{иона})}{\text{Величина заряда иона}},$$

где M – молярная масса иона, г/моль или мг/ммоль.

Например: $M_{эк}(Ca^{2+})=M(Ca^{2+})/2=40,08/2=20,04$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}(HCO_3^-)=M(HCO_3^-)/1=61/1=61$ г/моль или мг/ммоль; $M_{эк}(SO_4^{2-})=$ $=M(SO_4^{2-})/2=96/2=48$ г/моль или мг/ммоль.

Если результаты анализа необходимо выразить в массово-объемной форме (г/л или мг/л), то массу соединения, содержащегося в 1 дм^3 (л) воды, вычисляют по формуле:

$$m(B)=n_{эк}(B)\cdot M_{эк}(B).$$

Примеры решения задач

Пример 1. При анализе водопроводной воды установлено, что в 1 дм^3 воды $n_{эк}(Ca^{2+})=3,5$ ммоль; $n_{эк}(Mg^{2+})=1,4$ ммоль; $n_{эк}(SO_4^{2-})=1,1$ ммоль. Выразите результаты анализа в массово-объемной форме.

Решение. Массу ионов, содержащихся в 1 дм^3 воды, находят по формуле

$$m(B)=n_{эк}(B)\cdot M_{эк}(B),$$

поэтому

$$m(Ca^{2+})=n_{эк}(Ca^{2+})\cdot M_{эк}(Ca^{2+})=3,5 \text{ ммоль}\cdot 20,04 \text{ мг/ммоль}=70,14 \text{ мг};$$

$$m(Mg^{2+})=n_{эк}(Mg^{2+})\cdot M_{эк}(Mg^{2+})=1,4 \text{ ммоль}\cdot 12,15 \text{ мг/ммоль}=17,02 \text{ мг};$$

$$m(SO_4^{2-})=n_{эк}(SO_4^{2-})\cdot M_{эк}(SO_4^{2-})=1,1 \text{ ммоль}\cdot 48,03 \text{ мг/ммоль}=52,83 \text{ мг}.$$

Пример 2. При анализе природной воды установлено, что в 1 дм^3 воды масса ионов кальция составляет 80 мг; масса ионов магния – 48 мг; масса хлорид-ионов – 213 мг. Выразите результаты анализа в эквивалентной форме.

Решение. Количество вещества эквивалентов для этих ионов вычисляют по формуле:

$$n_{эк}(B)=\frac{m(B)}{M_{эк}(B)},$$

поэтому

$$n_{эк}(Ca^{2+})=80 \text{ мг}/20,04 \text{ мг/ммоль}=3,99 \text{ ммоль};$$

$$n_{эк}(Mg^{2+})=48 \text{ мг}/12,156 \text{ мг/ммоль}=3,95 \text{ ммоль};$$

$$_{эк}(Cl^-)=213 \text{ мг}/35,5 \text{ мг/ммоль}=6 \text{ ммоль}.$$

Пример 3. В исследуемой воде содержится (в мг/л): Ca^{2+} – 100,2; Mg^{2+} – 24,3; SO_4^{2-} – 144; HCO_3^- – 244; Cl^- – 35,5. Пересчитать результаты анализа воды в эквивалентную форму. Вычислить содержание суммы ионов Na^+ + K^+ (в расчете на натрий) в ммоль/л и в мг/л. Проверить, правильно ли сделан анализ воды. Рассчитать общее солесодержание воды, общую жесткость, общую щелочность и массовые доли всех ионов в %.

Находим молярные массы эквивалентов ионов, содержащихся в воде, выражая их в мг/ммоль. Они равны частному от деления милллимолярной массы иона на величину заряда:

$M_{эк}(Ca^{2+}) = \frac{40,08}{2} = 20,04$ мг/ммоль;

$M_{эк}(Mg^{2+}) = \frac{24,3}{2} = 12,15$ мг/ммоль;

$M_{эк}(HCO_3^-) = \frac{61}{1} = 61$ мг/ммоль;

$M_{эк}(SO_4^{2-}) = \frac{96}{2} = 48$ мг/ммоль;

$M_{эк}(Cl^-) = \frac{35,5}{1} = 35,5$ мг/ммоль.

Находим содержание этих ионов в эквивалентной форме:

$c_{эк}(Ca^{2+}) = \frac{100,2}{20,04} = 5$ ммоль/л;

$c_{эк}(Mg^{2+}) = \frac{24,3}{12,15} = 2$ ммоль/л;

$c_{эк}(HCO_3^-) = \frac{244}{61} = 4$ ммоль/л;

$c_{эк}(SO_4^{2-}) = \frac{144}{48} = 3$ ммоль/л;

$c_{эк}(Cl^-) = \frac{35,5}{35,5} = 1$ ммоль/л.

Эквивалентная концентрация суммы содержания ионов $Na^+ + K^+$ (в ммоль/л) равна разности суммы содержания анионов (ммоль/л) и суммы содержания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль/л):

$$c_{эк}(Na^+ + K^+) = (4 + 3 + 1) \text{ ммоль/л} - (5 + 2) \text{ ммоль/л} = 1 \text{ ммоль/л}.$$

Находим содержание суммы катионов $Na^+ + K^+$ (в пересчете на Na^+) в мг/л:

$$\gamma(Na^+ + K^+) = 1 \text{ ммоль/л} \cdot 23 \text{ мг/ммоль} = 23 \text{ мг/л}.$$

Общая жесткость $c_{общ}$ равна сумме содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, выраженной в ммоль/л:

$$c_{общ} = c_{Ca^{2+}} + c_{Mg^{2+}} = 7 \text{ ммоль /л}.$$

Общая щелочность $Щ_о$ большинства природных вод обусловлена содержанием гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-), выраженным в эквивалентной форме (ммоль/л):

$$Щ_о = c_{(HCO_3^-)} = 4 \text{ ммоль/л}.$$

Общее солесодержание воды S соответствует сумме содержания всех ионов (катионов и анионов) и выражается в мг/л:

$$S = 100{,}2 + 24{,}3 + 144 + 244 + 35{,}5 + 23 = 571 \text{ мг/л}.$$

Для вычисления массовой доли каждого иона суммы содержания катионов и анионов принимаются за 100% и относительно этого вычисляется содержание каждого из ионов. Сумма содержания катионов равна:

$$5 \text{ ммоль/л} + 2 \text{ ммоль/л} + 1 \text{ ммоль/л} = 8 \text{ ммоль/л};$$

анионов:

$$4 \text{ ммоль/л} + 3 \text{ ммоль/л} + 1 \text{ ммоль/л} = 8 \text{ ммоль/л}.$$

Если суммы содержания катионов и анионов, выраженные в эквивалентной форме, равны, то анализ воды сделан правильно.

Рассчитаем массовую долю каждого из ионов:

$$\omega\,(Ca^{2+}) = \frac{5 \cdot 100}{8} = 62{,}5\%; \qquad \omega\,(SO_4^{2-}) = \frac{3 \cdot 100}{8} = 37{,}5\%;$$

$$\omega\,(Mg^{2+}) = \frac{2 \cdot 100}{8} = 25\%; \qquad \omega\,(Cl^{-}) = \frac{1 \cdot 100}{8} = 12{,}5\%;$$

$$\omega\,(Na^{+} + K^{+}) = \frac{1 \cdot 100}{8} = 12{,}5\%; \qquad \omega\,(HCO_3^{-}) = \frac{4 \cdot 100}{8} = 50\%.$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Результаты анализа воды, мг/л: Ca^{2+} – 42,28; Mg^{2+} – 8,2; HCO_3^- – 112,8; SO_4^{2-} – 57,35; Cl^- – 24,19. Переведите эти данные в эквивалентную форму. Рассчитайте сумму содержания ионов натрия и калия (в расчете на натрий) в эквивалентной и ионной формах. Определите общее солесодержание воды и ее общую жесткость.

2. При анализе воды определено содержание ионов, мг/л: Na^+ – 64,5; K^+ – 12,4; Ca^{2+} – 82,5; Mg^{2+} – 36,2; HCO_3^- – 134,2; SO_4^{2-} –143,4; Cl^- – 74,4. Выразите результаты анализа воды в эквивалентной форме (ммоль/л). Проверьте, правильно ли сделан анализ воды.

3. При анализе минеральной воды получены следующие результаты, мг/л: Ca^{2+} – 200; Mg^{2+} – 94; HCO_3^- – 940; SO_4^{2-} – 98; Cl^- – 42. Переведите результаты анализа в эквивалентную форму, ммоль/л. Рассчитайте сумму содержания ионов натрия и калия (в расчете на натрий) в эквивалентной и ионной формах, общую жесткость и солесодержание воды.

4. Результаты анализа воды, мг/л: Ca^{2+} – 52,1; Mg^{2+} – 17; HCO_3^- – 219,6; SO_4^{2-} – 48,96; Cl^- – 6,38. Выразите результаты анализа воды в эквивалентной форме, ммоль/л. Рассчитайте сумму содержания ионов натрия и калия (в расчете на натрий) в ммоль/л и в мг/л. Определите карбонатную и общую жесткость, солесодержание воды, мг/л.

5. Вода содержит, ммоль/л: Na^+ – 0,7; Ca^{2+} – 2,97; Mg^{2+} – 1,1; HCO_3^- – 3; SO_4^{2-} – 1,5; Cl^- – 0,36. Переведите результаты анализа в ионную форму, мг/л. Рассчитайте карбонатную и общую жесткость воды, а также ее солесодержание, мг/л.

6. Вода реки содержит, мг/л: Na^+ – 240; Ca^{2+} – 90; Mg^{2+} – 8,5; HCO_3^- – 134,2; SO_4^{2-} – 50; Cl^- – 440. Переведите результаты анализа в эквивалентную форму, ммоль/л. Рассчитайте общую, карбонатную жесткость и ее солесодержание. Проверьте, правильно ли сделан анализ воды.

7. При анализе воды определен ее состав, мг/л: Na^+ – 7,8; Ca^{2+} – 91,8; Mg^{2+} – 16,8; HCO_3^- – 244; SO_4^{2-} – 81; Cl^- – 22; SiO_3^{2-} – 17,8. Выразите результаты анализа воды в эквивалентной форме, ммоль/л. Рассчитайте общую, карбонатную жесткость воды и ее солесодержание, мг/л.

8. В результате анализа воды получены следующие данные, ммоль/л: $Na^+ + K^+$ (в расчете на натрий) – 0,82; Ca^{2+} – 10; Mg^{2+} –7,8; HCO_3^- – 15,4; SO_4^{2-} – 2,18; Cl^- – 1,18. Переведите полученные данные в ионную форму (мг/л), рассчитайте общую, карбонатную жесткость воды и ее солесодержание.

9. Результаты анализа воды, ммоль/л: $Na^+ + K^+$ (в расчете на натрий) – 1,1; Ca^{2+} – 1,8; Mg^{2+} – 2,08; HCO_3^- – 3,6; SO_4^{2-} – 1,2; Cl^- – 0,18. Выразите результаты анализа воды в эквивалентной форме (ммоль/л). Проверьте, правильно ли сделан анализ воды.

10. Получены следующие данные анализа воды, мг/л: Ca^{2+} – 82,8; Mg^{2+} – 18,8; $Na^+ + K^+$ (в расчете на натрий) – 26,8; HCO_3^- – 244; SO_4^{2-} – 94,2; Cl^- – 28. Выразите результаты анализа в эквивалентной форме, рассчитайте общую и карбонатную жесткость воды.

Практическое занятие 2. Классификация природных примесей на основе их фазово-дисперсной характеристики

Природные воды являются полидисперсными системами, то есть в них могут содержаться частицы, размеры которых соответствуют размерам коллоидных ($10^{-4}...10^{-7}$ см) и грубодисперсных ($10^{-4}...10^{-2}$ см) частиц.

Грубодисперсные системы отличаются от высокодисперсных тем, что частицы дисперсной фазы оседают (или всплывают) в гравитационном поле, не проходят через бумажные фильтры и видимы в обычный микроскоп. Частицы высокодисперсных систем задерживаются ультрафильтрами (целлофан, пергамент), практически не оседают (не всплывают).

В зависимости от агрегатного состояния все дисперсные системы можно разделить на типы. Тип записывают обычно в виде дроби с индексом (первая буква названия состояния) дисперсной фазы в числителе и с индексом дисперсионной среды в знаменателе.

В общем случае высокодисперсные системы называют золями – гидрозолями, органозолями, в зависимости от характера дисперсионной среды. Грубодисперсные системы типа Т/Ж носят название суспензий, типа Ж/Ж – эмульсий.

Взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой за счет межмолекулярных сил на границе раздела фаз протекает всегда, но степень его проявления различна. В зависимости от этого дисперсные системы разделяют на лиофильные и лиофобные. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, для вторых – слабое.

Все дисперсные системы можно разделить на два класса – свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут перемещаться свободно (суспензии, эмульсии, золи) и связнодисперсные, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) и их растворы занимают особое место в коллоидно-химической классификации. Растворам ВМС, являющимся, по существу, истинными молекулярными растворами, свойственны в то же время многие признаки коллоидного состояния. Действительно, по многим свойствам (диффузия, задержка на ультрафильтрах, структурообразование, оптические и электрические свойства) растворы ВМС стоят ближе к коллоидным системам, нежели к молекулярным растворам. Поскольку растворы ВМС диалектически сочетают свойства молекулярных растворов и коллоидных систем, иногда их называют молекулярными коллоидами.

Методы получения дисперсных систем делят на диспергационные и конденсационные.

Лиофильные коллоидные системы (например растворы ВМС) получаются при самопроизвольном растворении их в подходящем растворителе. Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G<0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Процесс идет вследствие уменьшения свободной энергии при межмолекулярном взаимодействии (сольватации) и увеличения энтропии (энтропия смешения). Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, называют лиофобными.

Для лиофобных систем характерны механические способы воздействия, в результате которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой. В природе,

например, дисперсные системы образуются в результате дробления и истирания твердых пород под действием воды, ледников, процессов выветривания и выщелачивания (где присоединяется и химическое взаимодействие) (см. разд. 1).

Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – конденсация из паров и замена растворителя. Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана. В данном случае образование гетерогенной системы происходит в результате изменения параметров системы; в частности, при понижении температуры давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью, и в газовой фазе возникает новая жидкая фаза.

При химической конденсации, основанной на выделении новой фазы из пересыщенного раствора, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической реакции. В природных водах широко распространены процессы окисления и гидролиза гидрокарбоната Fe(II), происходящие при выходе их в поверхностные зоны:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2.$$

Образующийся золь гидроксида железа придает природным водам красно-бурую окраску.

Двойной электрический слой (ДЭС)

Рассмотрим процесс образования ДЭС на примере образования золя AgJ при сливании растворов нитрата серебра и йодида калия:

$$\underset{\text{избыток}}{AgNO_3} + KJ \rightarrow AgJ + KNO_3.$$

В зависимости от условий (температура, скорость сливания и др.) образуются микрокристаллики AgJ большей или меньшей дисперсности. После окончания реакции в растворе присутствуют ионы Ag^+ и J^-, и их концентрации связаны величиной Произведения растворимости (для AgJ – $ПР_{AgJ} = 10^{-16}$). Если исходные компоненты были взяты не в стехиометрических соотношениях, то один из этих ионов (например, Ag^+) может оказаться в растворе в избытке, начнет переходить из раствора в твердую фазу и занимать вакантные места, достраивая кристаллическую решетку. При этом твердая фаза приобретает положительный заряд. Избыточные анионы притягиваются к положительно заряженной поверхности под действием электростатических сил. Таким образом, на границе раздела фаз образуется ДЭС, подобный конденсатору. По аналогии с конденсатором для описания ДЭС иногда используют понятия внутренней обкладки, находящейся в поверхностном слое со стороны твердой фазы, и внешней обкладки – со стороны жидкой фазы. Ионы, составляющие внешнюю обкладку, называют противоионами (в данном случае NO_3^-). Ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие

возникновение межфазного потенциала (в данном примере Ag^+), называют потенциалопределяющими; они достраивают кристаллическую решетку в том случае, если входят в ее состав (Ag^+, J^-) или являются изоморфными (Cl^-, Br^-).

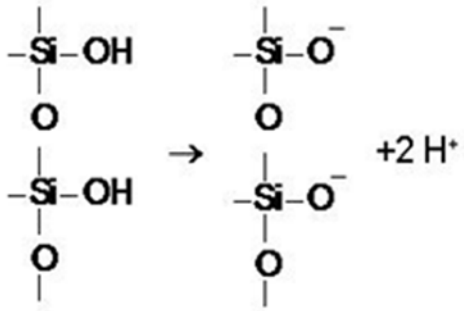
Такие образования, называемые мицеллами гидрофобных золей, изображают с помощью химических формул:

$$\underbrace{\overbrace{\{\underbrace{m[\mathrm{AgJ}]n\,\mathrm{Ag}^+}_{\text{ядро}}(n-x)\,\mathrm{NO}_3^-\}}^{\text{коллоидная частица}}\cdot x\mathrm{NO}_3^-}_{\text{мицелла}}$$

Отметим, что помимо описанной «достройки» поверхности твердой фазы ионами, присутствующими в дисперсионной среде, существуют и другие причины появления двойного электрического слоя.

1. Переход какого-либо иона из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия. Например, при опускании пластинки серебра в раствор $AgNO_3$ с достаточно малой концентрацией ионов Ag^+ на поверхности металла возникает отрицательный заряд за счет перехода ионов Ag^+ из металла в раствор.

2. Ионизация молекул твердой фазы, например диссоциация поверхностных групп силикатов в водной среде:



В результате взаимодействия с водой на поверхности кремнезема образуются силанольные группы, которые диссоциируют по кислотному типу:

$$\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{-}}\mathrm{Si-OH} \rightarrow \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{-}}\mathrm{SiO^-} + \mathrm{H^+}$$

При этом ионы H^+ образуют внешнюю обкладку у поверхности твердой фазы. Возникает ДЭС с внутренней обкладкой $\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{-}}\mathrm{SiO^-}$, определяющей заряд коллоидной частицы.

Отметим, что с увеличением pH раствора отрицательный заряд рассмотренной поверхности возрастает. Для амфотерных поверхностей, например гидроксидов Al, Fe, уменьшение pH приводит к изменению отрицательного знака заряда поверхности на положительный с переходом через изоэлектрическую точку.

Вблизи поверхности раздела фаз величины стандартных химических потенциалов для различных ионов меняются – от значений, соответствующих объему одной фазы, до значений, характерных для объема другой фазы. Это приводит к перераспределению ионов между объемами фаз и поверхностью.

Обозначим через φ^0 величину поверхности твердой фазы относительно дисперсионной среды (в простейшем случае, если в твердой фазе нет преимущественного концентрирования ионов одного знака у поверхности). Эта величина равна разности потенциалов между фазами (абсолютное значение φ^0 не может быть определено экспериментально). Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил можно условно выделить в двойном электрическом слое две основные части (рис.1): более близкую к поверхности «плотную» часть, где адсорбционные силы существенны, и более удаленную «диффузную» часть, где ими можно пренебречь.

В соответствии с простейшей моделью Гельмгольца двойной электрический слой является как бы плоским конденсатором (рис. 1), одна обкладка которого образована ионами, закрепленными на самой твердой поверхности, – потенциалопределяющими ионами, другая, несущая противоположный заряд, находится в жидкой фазе на некотором расстоянии (δ) от первой. Такое разделение зарядов приводит к возникновению разности потенциалов ($\Delta\varphi$) между контактирующими фазами и – в данной модели – к линейному падению потенциала между обкладками конденсатора.

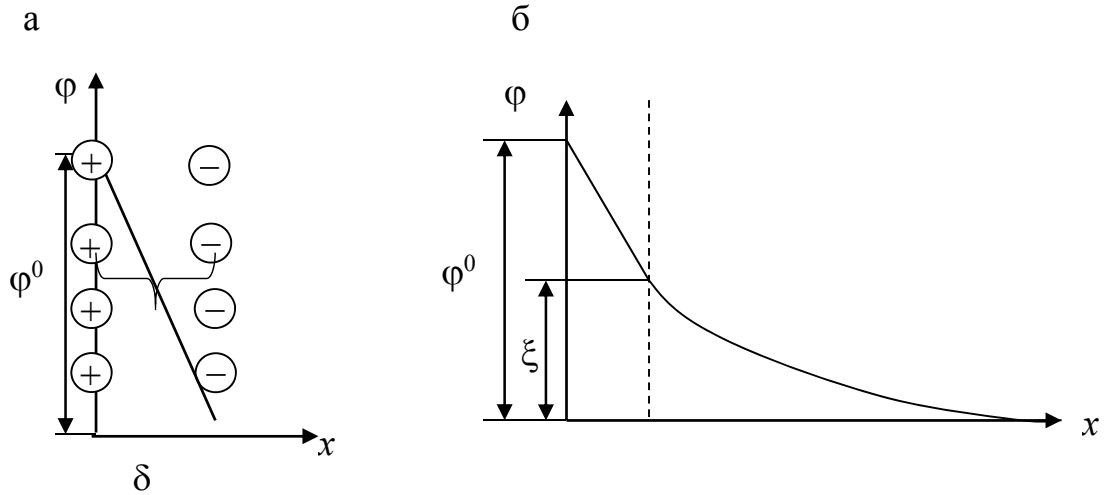


Рис. 1. Модель строения ДЭС

Схема, приведенная на рис. 1, не объясняет ряда особенностей электрокинетических явлений. Значительным шагом вперед явилась теория ДЭС, предложенная независимо друг от друга Гуи (1910 г.) и Чэпменом (1913 г.). Согласно этой теории противоионы не могут сосредоточиваться только у межфазной поверхности, образуя монослой; они рассеиваются в жидкой фазе (рис. 1б). При этом электростатическое (кулоновское) притяжение к поверхности уравновешивается тепловым движением ионов (диффузией). Устанавливающееся равновесное распределение образует вблизи поверхности твердой фазы «облако» электрических зарядов с убывающей плотностью.

Для анализа коллоидно-химических явлений особенно важно учитывать поведение функции $\varphi(x)$. В случае слабозаряженной поверхности $\varphi(x) \approx \varphi_0 e^{-æ}$, то есть потенциал в диффузном слое пропорционален потенциалу поверхности и экспоненциально падает при удалении от поверхности твердой фазы.

Величину $1/æ = \delta = \sqrt{\dfrac{\varepsilon\varepsilon_0 KT}{2z^2e^2n_0}}$ называют толщиной ионной атмосферы. Величина æ, обратная величине толщины ионной атмосферы, характеризует снижение потенциала по мере увеличения расстояния от твердой поверхности. Чем выше концентрация электролита в системе и больше значение æ, тем более резко падает потенциал при удалении от поверхности раздела фаз (рис. 2).

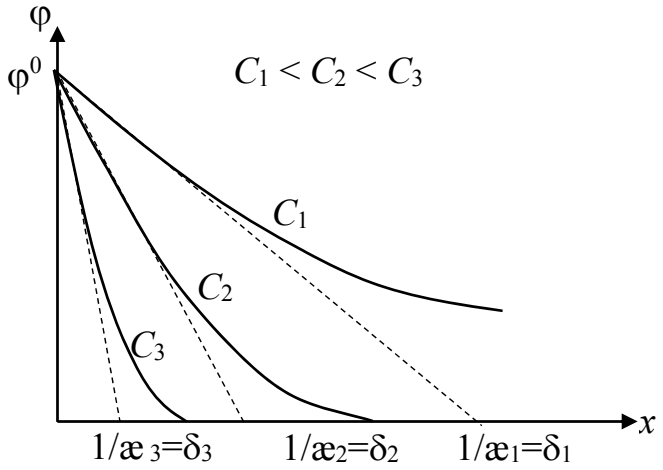


Рис. 2. Изменение толщины адсорбционного слоя при изменении концентрации электролита

Электрокинетический потенциал

Электрокинетический потенциал может рассматриваться как потенциал некоторой плоскости, называемой границей скольжения, лежащей в пределах диффузной части двойного слоя. Граница скольжения отделяет неподвижную, связанную с твердой поверхностью часть жидкой фазы от её подвижной части.

Рассмотрение влияния различных факторов на ξ-потенциал начнем с чрезвычайно важного в практическом отношении случая – введения в систему электролитов.

1. Индифферентные электролиты не изменяют φ_0-потенциал, но влияют на ξ-потенциал. Такие электролиты не содержат ионов, входящих в состав решетки твердой фазы или изоморфных ей. В зависимости от соотношения величины зарядов противоионов исходного двойного слоя и величины зарядов соответствующих им по знаку ионов вводимого электролита можно выделить:

а) электролиты, содержащие те же ионы, что и противоионы исходного двойного слоя. Добавление таких электролитов приводит к изменению толщины ионной атмосферы (увеличению æ). Это сжатие двойного электрического слоя проявляется тем сильнее, чем выше концентрация введенного электролита. Сжатие двойного слоя приводит к уменьшению ξ-потенциала и тем самым к ослаблению электрокинетических эффектов. При этом между вводимым электролитом и исходным двойным слоем обмена ионами не происходит;

б) электролиты, содержащие ионы, отличные от противоионов двойного слоя. Заряды противоионов и вводимых ионов одинаковы. Введение подобных электролитов наряду со сжатием двойного слоя и уменьшением ξ-потенциала сопровождается ионным обменом: вытеснением противоионов, первоначально находившихся в двойном слое, и вхождением в него новых противоионов из добавленного электролита;

в) электролиты, содержащие ионы, величина заряда которых отличается от величины заряда противоионов исходного двойного электрического слоя. Диффузная часть двойного электрического слоя в этом случае преимущественно образуется ионами с более высоким зарядом, и концентрации ионов с зарядами z_1 и z_2 в двойном слое связаны с их концентрациями в объеме раствора соотношением:

$$\frac{n_1^{1/z_1}}{n_2^{1/z_2}} = \frac{n_{10}^{1/z_1}}{n_{20}^{1/z_2}},$$

где n_1, n_2 – концентрации ионов в двойном слое;

n_{10}, n_{20} – концентрации ионов в объеме дисперсионной фазы;

z_1, z_2 – заряды ионов.

Это выражение является частным случаем уравнения ионного обмена. Если вводимый электролит имеет более высокий заряд противоионов, то происходит интенсивное вытеснение им исходных противоионов и сжатие двойного слоя резко усиливается.

2. Электролиты, содержащие специфически адсорбирующиеся ионы:

а) при одинаковом заряде противоионов введенного электролита и исходного двойного слоя их способность входить в адсорбционную часть двойного электрического слоя определяется величинами их адсорбционных потенциалов: чем выше адсорбционный потенциал вводимого противоиона, тем более резко он понижает ξ-потенциал и интенсивность проявления электрохимических эффектов. Соответственно одинаково заряженные ионы могут быть расположены в ряды в зависимости от степени их влияния на электрокинетические явления и их способности к взаимному вытеснению из двойного электрического слоя, а также от их коагулирующей способности. Такие ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью носят название лиотропных рядов:

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+,$$

то есть адсорбционная способность противоионов возрастает с увеличением их радиуса. Аналогичная зависимость наблюдается для двухвалентных катионов:

$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+},$$

и одновалентных анионов:

$$CNS^{-} > J^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > Cl^{-}.$$

Более высокая адсорбционная способность крупных ионов связана с их большей поляризуемостью и меньшей гидратацией, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела.

Отношение концентраций в двойном слое ионов одинакового заряда, но имеющих различные значения адсорбционных потенциалов Φ_1 и Φ_2, связано с отношением их объемных концентраций выражением:

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{KT}\right),$$

которое также является частным случаем уравнения Никольского.

Важная особенность влияния на строение двойного электрического слоя сильно адсорбирующихся ионов заключается в том, что в этом случае может наблюдаться не только падение, но и рост ξ-потенциала. С другой стороны сильно адсорбирующиеся противоионы способны вызвать «перезарядку» поверхности. После того как с повышением концентрации добавляемого электролита заряд адсорбционной части слоя противоионов станет равен заряду поверхности, адсорбционные взаимодействия могут привести к дополнительной, сверхэквивалентной адсорбции противоионов, так что ξ-потенциал изменит свой знак. Например, при изучении электрофореза установлено, что по мере увеличения концентрации электролита происходит падение ξ-потенциала, и при некотором значении концентрации, называемом изоэлектрической точкой, электрокинетический потенциал становится равным нулю. Дальнейшее увеличение концентрации электролита приводит к изменению знака электрокинетических эффектов (обнаруживаемого, например, по изменению направления движения частиц дисперсной фазы). Подчеркнем, что в данном случае это связано с изменением знака ξ-потенциала;

б) электролиты, содержащие специфически адсорбирующиеся противоионы с зарядом, отличным от заряда противоионов исходного двойного электрического слоя. Этот, наиболее общий случай ионного обмена описывается уравнением Никольского.

В этом случае также возможна «перезарядка» поверхности (связанная с изменением знака потенциала адсорбционного слоя φ_d при постоянном значении термодинамического потенциала поверхности φ_0);

в) неиндифферентные электролиты, то есть электролиты, способные изменять величину термодинамического потенциала поверхности (φ_0-потенциала). Такие электролиты содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела.

Контрольные вопросы и задачи

1. Опишите строение коллоидной частицы кремниевой кислоты (стабилизатор – гидросиликат натрия). Объясните, какое из веществ (фосфат натрия, сульфат алюминия, сульфат калия) следует использовать в качестве коагулянта этой частицы.

2. Концентрация OH^--ионов в воде равна 10^{-6} моль/л. Определите pH, pOH, $[H^+]$ в этой воде. Будут ли устойчивыми в ней белковые примеси, если pH, при котором они коагулируют, равен 4?

3. Напишите уравнение реакции гидролиза сульфата алюминия и хлорида железа в присутствии гидрокарбоната кальция. При каких значениях pH можно использовать для коагулирования воды метаалюминат натрия и на чем основано его действие?

4. Преимущества и недостатки коагулянтов на основе солей железа и алюминия. Флокулянты, механизм их действия.

5. Как определяется оптимальная доза коагулянта? От чего зависит длина горизонтального участка кривой коагуляции? Почему вреден избыток коагулянта?

6. Рассчитайте массы $Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3$, снижающие щелочность воды на 1,2 ммоль/л.

7. Какая масса хлорида железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ необходима для коагулирования воды, если доза его в расчете на безводную соль составляет 45 мг/л? Можно ли использовать коагулянты на основе железа для обесцвечивания воды?

8. Какую массу сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ нужно ввести для коагуляции 200 м^3 воды, если доза его в расчете на безводную соль составляет 50 мг/л?

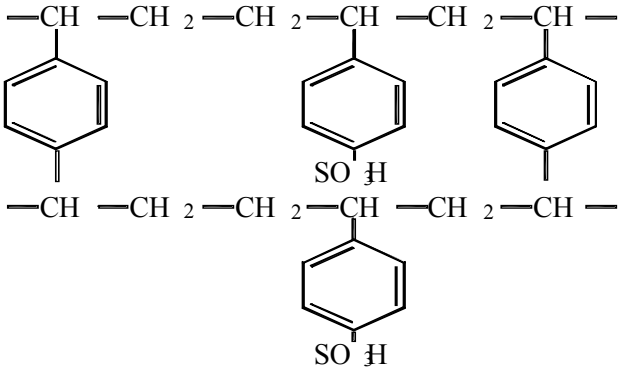
Практическое занятие 3. Физико-химические свойства процессов обработки природных и сточных вод

Вещества, способные к обмену ионами с раствором электролита, называются ионитами.

Иониты – это твердые зернистые вещества, набухающие в воде, но не растворимые в ней. По составу основного скелета, который связывает воедино ионогенные группы, иониты делят на минеральные и органические. К минеральным относят алюмосиликаты, силикаты, ортофосфаты некоторых металлов. К органическим продукты химической переработки угля или лигнина либо полученные синтетическим путем высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионогенные группы.

Строение ионитов

Катиониты по химической природе – полимерные кислоты или их соли. На определенных участках матрицы у них расположены активные полимерные группы, содержащие подвижные катионы водорода, натрия и др. Катиониты, содержащие в качестве активной группы сульфогруппу SO_3H, являются сильнокислотными. Сульфогруппа обладает высокой степенью диссоциации и поэтому обмен катионов возможен у сильнокислотных катионов в щелочной, нейтральной и кислой средах (при pH до 1,5). Звено сульфокатиона КУ-2 имеет строение



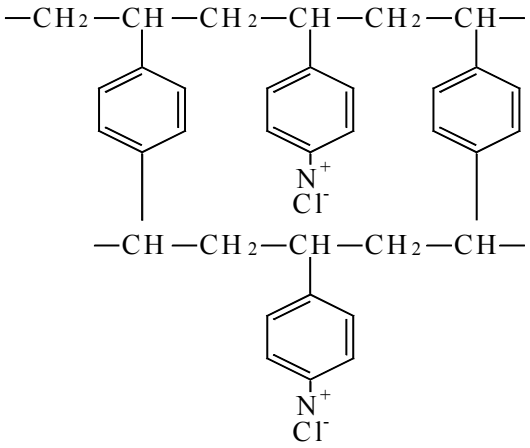
Если условно обозначить фиксированный на матрице анион сульфокатиона через RSO_3^-, то процесс диссоциации протекает по схеме:

$$R–SO_3H \leftrightarrow RSO_3^- + H^+.$$

Катиониты, содержащие карбоксиальные группы – COOH, характерные для карбоновых кислот, относят к слабокислотным. Они способны к обмену катионами в щелочной среде (при pH > 7), так как степень диссоциации карбоксильной группы в этих условиях возрастает.

Рабочей формой катионита может быть кислотная, когда обменивающимися ионами будут ионы H^+ (H – катионит), или солевая, например натриевая, когда способными к обмену катионом ионита будет ион Na^+ (Na – катионит).

Аниониты являются полимерными основаниями или их солями. Матрица анионита содержит активные полимерные группы, способные диссоциировать в воде с образованием подвижных анионов (OH^-, Cl^- и др.) Фиксированные на матрице катионы сообщают аниониту положительный заряд. Звено анионита на основе лиридина в солевой хлор-форме имеет следующее строение:



Диссоциация анионита в воде идет по схеме:

$$RCl \leftrightarrow R^{+} + Cl^{-},$$

где R^{+} - фиксированный на матрице катион активной группы, условно принятый за однозарядный. Высокоосновные аниониты способны к обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах. Низкоосновные – только в кислой среде.

Способность ионитов к обмену ионов количественно характеризуется обменной емкостью, т.е. числом миллимоль-эквивалентов (ммоль-экв) ионов, обменивающихся определенной навеской сухого или определенным объемом набухшего ионита. В зависимости от условий определения различают полную (ПОЕ), статическую (СОЕ) и динамическую (рабочую) обменную емкость (ДОЕ, РОЕ) ионита. Полную емкость ионита характеризуют общим числом активных групп ионита в единице объема смолы.

Статическая обменная емкость – число моль-эквивалентов ионов, поглощаемых 1 г сухой смолы при контакте со стандартным раствором гидроксида натрия (для катионообменных смол) или соляной кислоты (для анионообменных смол).

Основной технологической характеристикой ионитов служит рабочая (динамическая) обменная емкость. Она определяется количеством ионов (ммоль-экв/дм^3), поглощенным определенным объемом набухшего ионита в процессе фильтрования до момента появления этих ионов в растворе, выходящем из фильтра. Рабочая обменная емкость зависит от природы ионита и поглощаемых ионов, солесодержания, pH, концентрации одноименных ионов в обрабатываемой воде, скорости фильтрования, высоты слоя ионита, фракционного состава, режима работы фильтра.

Примеры решения задач

Задача 1. Какая масса железа (в пересчете на Fe^{2+}) обменивается 2 м^3 катионита в Na-форме, если РОЕ=100 ммоль/дм^3? Написать схему ионного обмена и регенерации ионита.

Решение. Схема ионного обмена:

$$2NaR + FeCl_2 = FeR_2 + 2NaCl.$$

Найдем, сколько ммоль-ионов Fe^{2+} обменивается 2 м^3 катионита.

1 дм^3 катионита обменивает 100 ммоль Fe^{2+}

2000 дм^3 катионита обменивает x ммоль Fe^{2+}.

Из пропорции следует, что 2 м^3 ионита обменяют $2 \cdot 10^5$ ммоль Fe^{2+}.

$M_{экв}(Fe^{2+}) = M(Fe^{2+}).2 = 56,2 = 28$ мг/ммоль.

Найдем массу железа (в пересчете на Fe^{2+}), которая обменивается 2 м^3 ионита:

$$m(Fe^{2+}) = 2 \cdot 10^5 \cdot 28 = 56 \cdot 10^5 \text{ мг или } 5,6 \text{ кг ионов } Fe^{2+}.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Сколько гидрокарбоната натрия образуется при Na-катионировании 5 м^3 воды с карбонатной жесткостью, равной 6 ммоль/л? Написать схему ионного обмена.

2. Какой объем воды можно умягчить 20 м^3 катионита с рабочей обменной емкостью, равной 200 ммоль/дм^3, если жесткость воды составляет 5 ммоль/л?

3. Рассчитать количество реагента, необходимое для регенерации 5 м^3 анионита (для перевода в хлор-форму) с рабочей обменной емкостью 250 ммоль/дм^3, если для регенерации требуется полуторный избыток его.

4. Какие соли и в каком количестве будут в фильтрате после Na-катионирования воды, содержащей 300 мг/л сульфата меди, 350 мг/л хлорида цинка?

5. Какая масса хрома (в расчете на $Cr_2O_7^{2-}$) обменивается 5 м^3 анионита в хлор-форме, если рабочая обменная емкость его составляет 200 ммоль/дм^3? Написать схемы ионного обмена и регенерации ионита. Определить расход реагента при его полуторном избытке.

6. Какой объем сточной воды можно обработать на ионитовом фильтре объемом 6 дм^3 с величиной рабочей обменной емкости (РОЕ), равной 500 ммоль/дм^3, если в воде содержится 250 мг/л сульфата никеля?

7. Какая масса никеля (в расчете на ион никеля) обменивается 2 м катионита в натриевой форме, если РОЕ равна 100 ммоль/л. Написать схемы ионного обмена и регенерации ионита. Определить объем реагента при его полуторном избытке.

8. Какая масса фтора (в расчете на ион фтора) обменивается 5 м^3 анионита в ОН-форме, если рабочая обменная емкость его составляет 200 ммоль/л. Написать схему ионного обмена и схему регенерации ионита. Рассчитать расход реагента при его двукратном избытке.

Практическое занятие 4. Общая микробиология, санитарная биология

Микробиология – наука о живых организмах, имеющих малые размеры.*

Водная микробиология изучает морфологические и физиологические особенности различных микроорганизмов с целью изучения и рационального использования естественных процессов самоочищения водоемов в искусственных сооружениях биологической очистки (аэротенках, биофильтрах, метантенках и др.). Наиболее распространенными микроорганизмами очистных сооружений являются бактерии, грибы**, водоросли, простейшие.

Бактерии

Бактериям принадлежит основная роль в процессах разложения растворенных органических веществ. Они способны также усваивать коллоидные частицы и взвешенные вещества.

Среди бактерий, обитателей очистных сооружений, наиболее распространены представители родов Bacterium, Micrococcus, Sarcina, Bacillus, Pseodomonas. Для аэробных очистных сооружений характерна Looglea ramigera. Эта бактерия образует своеобразные микроколонии, напоминающие разветвленное деревце.

Бактерии отличаются чрезвычайно лабильным обменом. Они в большей степени, чем другие микро- и макроорганизмы, способны приспосабливаться к неблагоприятным окружающим условиям. При поступлении на очистные сооружения сточных вод, содержащих токсичные вещества, единственными обитателями сооружения часто остаются бактерии. Они не только более устойчивы к действию ядовитых веществ, но и легче других живых организмов адаптируются к использованию новых источников питания. Извлекая и преобразуя токсичные соединения, они освобождают от них сточную жидкость и делают ее пригодной для других организмов.

Иногда на сооружениях биологической очистки сильно размножается нитчатая бактерия Sphaerotilus natans. Эта бактерия – гетеротроф и хороший минерализатор органических веществ, но на искусственных очистных сооружениях ее развитие нежелательно, так как Sphaerotilus natans препятствует осаждению активного ила в аэротенках.

Помимо гетеротрофных бактерий, усваивающих органические вещества, в очистных сооружениях часто присутствуют литотрофные организмы (которые для построения бактериальной клетки используют неорганические вещества): нитрифицирующие бактерии, тиоловые и серобактерии. Тиоловые бактерии встречаются в сооружениях, предназначенных для очистки

---

* Если принять за критерий границу видимости невооруженным глазом, равную 10-80 мкм, то все объекты, имеющие меньшие размеры, могут быть отнесены к микроорганизмам.

** Отметим, что объектом исследования микробиологии являются микроскопические грибы.

сточных вод, содержащих восстановленные соединения серы такие, как метилсульфид, диметилсульфид, меркаптаны и т.п. Эти соединения содержатся, например, в сточных водах целлюлозно-бумажных комбинатов.

Серобактерии на очистных сооружениях развиваются в присутствии серосодержащих органических веществ, например, белков. Особенно много их при недостаточной аэрации, так как они способны получать энергию, окисляя сероводород до серы. По этой причине массовое развитие серобактерий и особенно отложение капелек серы в их клетках свидетельствует о плохой очистке.

Грибы

Все грибы обладают гетеротрофным типом питания, многие из них относятся к активным минерализаторам, поэтому в процессах очистки грибы играют существенную роль. На очистных сооружениях сточной воды встречаются в основном плесневелые многоклеточные грибы такие, как Fusarium, Nematosporangium, Mucor, но иногда развиваются и дрожжи.

Грибы широко используют органические вещества, в том числе они способны усваивать трудноокисляемые и токсичные соединения. в частности фенолы.

Водоросли

Водоросли – основной агент очистки сточных вод в биологических прудах. Иногда наблюдается массовое развитие водорослей, особенно сине-зеленых.

В присутствии большого количества органических веществ многие водоросли переходят к гетеротрофному типу питания и в этом случае непосредственно участвуют в минерализации органических соединений. Водоросли способствуют освобождению сточных вод от соединений азота и фосфора, они обогащают окружающую среду кислородом и потому играют существенную роль в процессах очистки сточных вод в естественных условиях.

Необходимо отметить, что повышенное содержание биологических элементов (азота и фосфора) в сточных водах от производства сельскохозяйственных удобрений, пищевой промышленности может способствовать массовому развитию водорослей. Развившиеся водоросли окрашивают воду в различные цвета, поэтому процесс получил название "цветения" водоемов. Часто причиной "цветения" воды служит сине-зеленая водоросль Aphanizomenon blosaque, окрашивающая воду в голубовато-зеленый цвет. Такой цвет наблюдается при развитии Anabaena, Microcystis и других сине-зеленых водорослей. Но относящаяся к этому же типу Oscillatoria rubescens придает воде красноватый оттенок, а Aphanocapsa pulchra способна образовывать на поверхности воды почти черную корку.

Вследствие развития водорослей вода приобретает неприятные запахи, изменяется ее вкус. Например, сине-зеленая водоросль афанизоменон при-

дает воде запах травы, хризомонада – трескового жира, а запах, придаваемый воде диатомеей астерионеллой, зависит от концентрации этой водоросли: при незначительном содержании вода пахнет геранью, при значительном – тухлой рыбой и рыбьим жиром. От присутствия водорослей вода может приобретать запахи земли, свежих огурцов и др.

Помимо ухудшения органолептических свойств воды водоросли создают помехи в водоснабжении вследствие механического закупоривания решеток и фильтров водопроводных станций.

Простейшие

Простейшими являются микроскопические одноклеточные животные. Классификация простейших основана на способах движения. К простейшим относят классы сарходовых (Sarcodina), жгутиковых (Mastigophora или Flagellata) и инфузорий (Ciliata или Infusoria).

Простейшим свойственны три типа питания: голофитное, сапрофитное и голозойное. Голофитное, то есть питание по типу растений неорганическими веществами, присуще жгутиковым, в теле которых есть окрашенные пластиды типа хлорофилла. Сапрозойное питание – питание растворенными органическими веществами, поступающими в тело животного осмотическим путем, свойственно некоторым бесцветным жгутиковым. Голозойное питание, то есть питание твердыми частицами, существует у всех остальных простейших.

Простейшие питаются главным образом бактериями и взвешенными веществами. Благодаря этому они играют важную роль в очищении водоемов.

Контрольные вопросы и задачи

1. Опишите морфологические особенности вирусов и фагов. Санитарно-показательная роль фагов при оценке качества воды.
2. Бактерии. Классификация их по морфологическим признакам.
3. Строение мицелия низших грибов и актиномицетов, их влияние на качество воды.
4. Какие группы водорослей участвуют в "цветении" водохранилищ? Влияние их на качество воды.
5. Простейшие, их классификация. Индикаторная роль простейших при оценке работы очистных сооружений биологической очистки.
6. Опишите кривую роста микробиологической культуры. Как ее применить для характеристики работы очистных сооружений биологической очистки?
7. Как классифицируются микроорганизмы по отношению к температуре? Какие из них осуществляют процессы самоочищения в водоемах летом, а какие – в зимний период? Температурные режимы работы метантенков.
8. Типы взаимоотношений микро- и макроорганизмов в естественных сообществах (биоценозах).

9. Влияние химических факторов на жизнедеятельность микроорганизмов. Какие микроорганизмы живут при величине pH, равной 4?

10. Типы питания микроорганизмов. Роль микроорганизмов при разложении органических веществ.

Практическое занятие 5. Роль микроорганизмов в процессах очистки сточных вод

Расщепление органических соединений в аэробных условиях

Окисление углеводородов. Вопрос об окислении углеводородов микроорганизмами с годами становится все более актуальным. Еще несколько лет назад микроорганизмами, использующими углеводороды, занимались в основном специалисты, работающие в нефтяной промышленности. Тогда изучался вопрос о генезисе нефти и предпринимались попытки геологоразведки нефтяных месторождений с помощью специфических бактерий. В последние годы на первое место выходит проблема окисления нефтепродуктов, попавших в воду и почву. Загрязненность нефтью морей и побережий для некоторых стран приобретает характер национального бедствия. Все это вызвало повышенный интерес к микроорганизмам, способным окислять углеводороды.

Окисление предельных углеводородов

Среди алифатических углеводородов есть газообразные с числом атомов углерода (n) от 1 до 5, жидкие с n = 5-15 и твердые (n > 16). Первый в цепи алифатических углеводородов – метан – окисляется специфическими группами микроорганизмов, не использующими других органических соединений кроме метана и метанола. Все эти бактерии содержат в названии рода приставку methylo- (Methylomonas, Methylobacter, Methylococcus). Типичный представитель бактерий, окисляющих метан, Methylomonas methanica. Этот микроорганизм отлично приспособлен к окислению метана и метанола, хотя в качестве источника азота может усваивать аминокислоты.

Механизм окисления метана заключается в его превращении в метанол, формальдегид и муравьиную кислоту. Процесс осуществляется только в присутствии кислорода и катализируется оксигеназами.

Газообразные углеводороды с большим числом атомов (этан, пропан, бутан) окисляются легче метана. Их окисляют представители родов Pseudomonas, Mycobacterium, Nocardia и др. Разветвленные производные алифатических углеводородов в ряде случаев также доступны микроорганизмам. Однако, замещение водорода группой, более длинной, чем метильная, повышает устойчивость соединения к микробиологическому воздействию.

Растущие на углеводородах микроорганизмы по-разному относятся к использованию разветвленных алканов. Mycobacterium лучше приспособлены к использованию этих веществ, чем представители родов Micrococcus

и Pseudomonas. Дрожжи Candida их совсем не используют. Вероятно, большая устойчивость таких углеводородов связана с тем, что сложная конфигурация молекул мешает прикреплению ферментов к субстрату. Окисление алифатических углеводородов возможно только в присутствии молекулярного кислорода. Указанные ранее микроорганизмы обладают ферментами оксигеназами, позволяющими им вводить кислород непосредственно в углеводород по схеме:

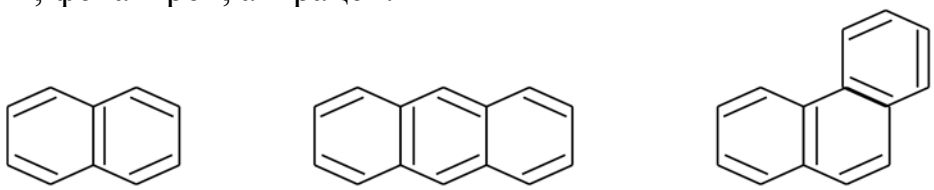
$$R-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{1/2O_2} R-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{1/2O_2}$$

$$R-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{1/2O_2} R-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

Конечными продуктами процесса являются уксусная или пропионовая кислоты. В качестве промежуточных продуктов в культуральной жидкости часто присутствуют жирные кислоты.

Разложение ароматических углеводородов

К ароматическим относятся циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. Типичный их представитель – бензол C_6H_6. Эти вещества обладают сильно выраженным токсическим действием. На бензоле и толуоле развиваются Bacterium benzolicum и Bacterium toluolicum, впервые описанные Таусоном. Эти соединения могут также использоваться некоторыми видами Mycobacterium и дрожжей. Более подвержены воздействию микроорганизмов полициклические ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен.



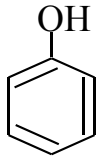
нафталин антрацен фенантрен

Эти вещества окисляются представителями рода Pseudomonas, но их могут окислять и отдельные виды Mycobacterium, Bacillus, Flavobacterium, Nocardia, Aspergillus, Penicillium и др.

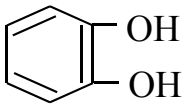
Производные ароматических углеводородов играют большую роль в жизни живых организмов и круговороте углерода в природе. К ним относятся фенолы, лигнины и другие соединения.

Фенолы образуются во многих производственных процессах таких, как переработка сланцев, коксохимическое производство, обработка древесины. По этой причине фенолы часто содержатся в сточных водах. Попадание в водоем некоторых фенолов в количестве, превышающем 0,001 мг/л, делает воду водоеме непригодной для водоснабжения.

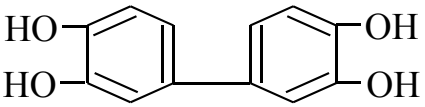
Фенолы относятся к естественным продуктам обмена растительных и животных организмов. Это соединения, содержащие гидроксил, связанный с атомом углерода бензольного кольца:



фенол



дифенол

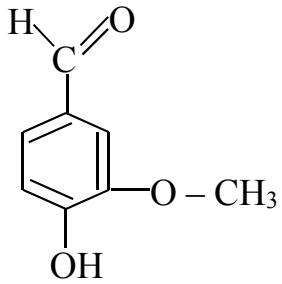


тетраоксидифенил

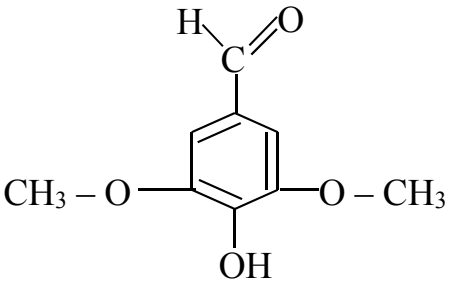
Фенолы отличаются высокой реакционной способностью в реакциях окисления. Многие природные полимерные ароматические соединения такие, как лигнин, меланин, тетраоксидифенил, образуются из более простых фенольных соединений в результате дегидрирования. Дегидрирование нередко сопровождается образованием полимерных темно-окрашенных соединений. Возникновение красно-коричневого окрашивания часто служит одним из препятствий для спуска в водоем сточных вод, содержащих фенолы.

Среди бактерий, расщепляющих фенолы, первое место принадлежит видам рода Pseudomonas, окисляющим многие углеводороды.

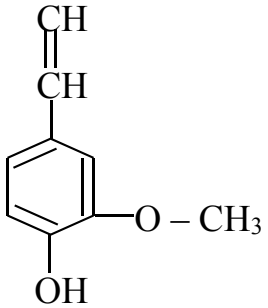
Лигнины представляют собой наиболее устойчивую часть растительных веществ. Они нерастворимы в воде и трудно разлагаются микроорганизмами. Молекулярная масса лигнинов колеблется от 1000 до 10000. Лигнины неоднородны по химическому составу и устойчивости. Лигнины хвойных пород в значительном количестве содержат ванилин, лигнины лиственных пород – сиреневый альдегид. Большинство лигнинов имеет в своем составе конифериловый спирт.



ванилин



сиреневый альдегид

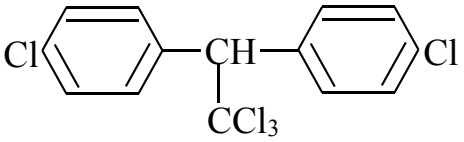


конифериловый спирт

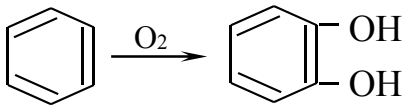
Наиболее активно разрушают лигнины высшие грибы, относящиеся к классу Basidiomycetes. Чистые культуры низших грибов и бактерий разлагают лигнины крайне медленно, месяцы и даже годы. Комплексы микроорганизмов окисляют лигнин гораздо быстрее. Например, в аэротенке, очищающем сточные воды от производства древесноволокнистых плит, распад лигнина заканчивался через 3-5 суток.

К группе фенилзамещенных алифатических углеводородов относят многие детергенты* и пестициды. Они чрезвычайно устойчивы к микробиологическому воздействию, накапливаются в почве и воде и сохраняются в них в течение многих лет.

Одним из наиболее стабильных соединений этой группы является ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан):

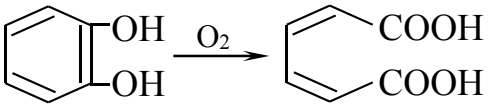


Окисление ароматических соединений обычно идет через стадию гидроксилирвоания с образованием пирокатехина:



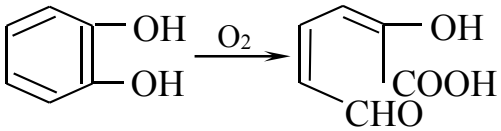
Дальнейшее окисление возможно либо путем дегидрирования, либо путем разрыва связи в кольце. Известно три способа разрыва бензольного кольца.

1. Разрыв двойной связи между углеродными атомами, несущими гидроксильные группы (с образованием гександикарбоновой кислоты):

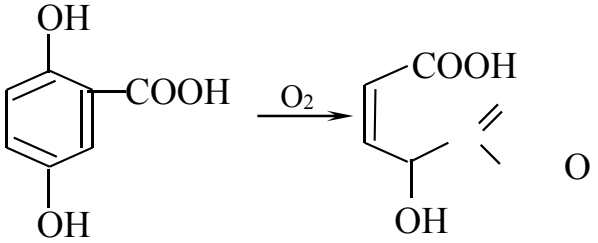


Дальнейшее расщепление данной кислоты идет с участием кофермента K_0A и приводит к образованию янтарной и уксусной кислот.

2. Разрыв связи между гидроксилированным углеродным атомом и смежным с ним атомом углерода с образованием 2-гидроксогексаналь-6-карбоновой кислоты:



3. Расщепление связи между углеродным атомом, несущим гидроксильную группу, и смежным углеродным атомом, несущим боковую цепь или карбоксил с образованием 2-гидроксопентандикарбоновой кислоты:



* Детергенты – принятое в зарубежной литературе название синтетических моющих средств.

катализирующие расщепление ароматического кольца, вырабатываются клеткой только во время роста на средах с ароматическими соединениями, то есть относятся к индуцированным.

Углеводороды, содержащие в своем составе фенильные и алкильные группировки (фенилалканы), могут быть использованы в качестве источников питания штаммами микробактерий, микрококков и псевдомонад. Степень их доступности микроорганизмам зависит от числа и положения фенильных и алкильных групп. Вещества с разветвленной цепью более устойчивы, чем с неразветвленной. Чем больше ответвлений и чем они длиннее, тем устойчивее соединение.

Контрольные вопросы и задачи

1. Опишите морфологические особенности вирусов и фагов. Санитарно-показательная роль фагов при оценке качества воды.
2. Бактерии. Классификация их по морфологическим признакам.
3. Строение мицелия низших грибов и актиномицетов, их влияние на качество воды.
4. Какие группы водорослей участвуют в "цветении" водохранилищ? Влияние их на качество воды.
5. Простейшие, их классификация. Индикаторная роль простейших при оценке работы очистных сооружений биологической очистки.
6. Опишите кривую роста микробиологической культуры. Как ее применить для характеристики работы очистных сооружений биологической очистки?
7. Как классифицируются микроорганизмы по отношению к температуре? Какие из них осуществляют процессы самоочищения в водоемах летом, а какие – в зимний период? Температурные режимы работы метантенков.
8. Типы взаимоотношений микро- и макроорганизмов в естественных сообществах (биоценозах).
9. Влияние химических факторов на жизнедеятельность микроорганизмов. Какие микроорганизмы живут при величине pH, равной 4?
10. Типы питания микроорганизмов. Роль микроорганизмов при разложении органических веществ.
11. Энергетический обмен. Типы дыхания микроорганизмов, облигатные и факультативные микроорганизмы.
12. В чем различие между микроорганизмами обрастаний в чистых и загрязненных водах?
13. Какие группы микроорганизмов вызывают биологическую коррозию металлов? Укажите меры борьбы с ней.
14. Какие группы водорослей вызывают "цветение" водоемов в весенний, летний и осенний периоды?
15. Какие микроорганизмы развиваются при недостаточной аэрации в аэротенках? В чем заключается их отрицательная роль при очистке воды?

16. Бактерии группы кишечной палочки как санитарно-показательные микроорганизмы. Основные показатели степени бактериального загрязнения природных и сточных вод.

17. Термофильные микроорганизмы, их индикаторная роль при определении фактора загрязнения почвы. Преимущества термофильного режима сбраживания осадка в метантенках.

18. Факторы, под воздействием которых идет процесс самоочищения водоемов. Укажите роль различных групп микроорганизмов в процессе разложения органических веществ.

19. Какие биоценозы существуют в водоеме как экосистеме? Какие группы микроорганизмов участвуют в разложении органических веществ в толще воды и донных отложениях?

20. Какие процессы идут при самоочищении почвы? В каких сооружениях они воспроизводятся?

21. Характеристика степени загрязнения воды, почвы по зонам сапробности.

22. Кислое (водородное) брожение целлюлозы. В каких сооружениях оно происходит?

23. Какие биохимические процессы протекают в двухъярусных отстойниках? Оптимизация процесса сбраживания осадка.

24. Биохимические процессы, протекающие при мезофильном и термофильном режимах работы метантенков.

25. Контроль работы очистных сооружений биологической очистки по различным группам микроорганизмов. Биологический анализ воды.

26. Биохимические процессы разложения безазотистых веществ в аэробных условиях. В каких сооружениях они происходят?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вилкова, Н.Г. Химия воды и микробиология [Текст]/ Н.Г. Вилкова. – Пенза: ПГАСА, 2013.

Информационно-справочные и поисковые системы, Интернет-ресурсы:

1. ЭБС IPRbooks., адрес: http://e.iprbookshop.com/;

2. Единое окно доступа к образовательным ресурсам, адрес: http://window.edu.ru/

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3
Практическое занятие 1. Особенности химического состава природных и сточных вод 4
Практическое занятие 2. Классификация природных примесей на основе их фазово-дисперсной характеристики 11
Практическое занятие 3. Физико-химические свойства процессов обработки природных и сточных вод 19
Практическое занятие 4. Общая микробиология, санитарная биология 23
Практическое занятие 5. Роль микроорганизмов в процессах очистки сточных вод 26
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 31

Учебное издание

Вилкова Наталья Георгиевна
Шумкина Анна Александровна
Полубояринов Павел Аркадьевич

ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ

Методические указания к практическим занятиям
для направления подготовки
08.03.01 «Строительство»

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 05.10.2016. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 1,86. Уч.-изд.л. 2,0. Тираж 80 экз.
Заказ №612.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28