

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

---

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства»

Н.Г. Вилкова

## **ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ**

Рекомендовано Редсоветом университета  
в качестве учебного пособия для студентов  
направления 270800 «Строительство»,  
обучающихся по профилю «Водоснабжение и водоотведение»

Пенза 2013

УДК 543.39(076.5)  
ББК 20.18+44.9я73  
В44

Рецензент: доктор технических наук, профессор, зав.  
кафедрой химии ПГУ Ю.П. Перелыгин;  
кандидат химических наук, доцент  
кафедры химии ПГУАС Н.В. Кошева

**Вилкова Н.Г.**

В44 Химии воды и микробиология: учеб. пособие / Н.Г. Вилкова.  
– Пенза: ПГУАС, 2013. – 148 с.

Представлены теоретические основы дисциплины "Химия воды и микробиология". Приведены контрольные вопросы и задания.

Учебное пособие подготовлено на кафедре химии и предназначено для студентов направления подготовки 280700 «Техносферная безопасность», профиля «Инженерная защита окружающей среды» и для направления подготовки 270800 «Строительство», профиля «Водоснабжение и водоотведение».

© Пензенский государственный университет  
архитектуры и строительства, 2013  
© Вилкова Н.Г., 2013

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Представленное учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению 290800 "Строительство" по профилю "Водоснабжение и водоотведение". Пособие состоит из четырнадцати разделов, которые содержат современное изложение теории вопроса.

В разд. 1, 2, 3 рассмотрены строение молекулы воды и диаграмма ее состояния в области невысоких давлений, особенности формирования, химический состав и классификация природных вод. Указаны предельно допустимые концентрации наиболее распространенных ионов. Сформулировано понятие основного карбонатного равновесия и определены факторы, влияющие на его смещение.

Жесткость воды и реагентные методы ее устранения, а также процессы ионного обмена и его применение для обессоливания природных вод представлены в разд. 4, 5.

При рассмотрении процессов обеззараживания воды хлором и озоном (разд. 6) указаны достоинства и недостатки указанных методов водоподготовки.

Физико-химические основы очистки воды коагуляцией представлены в разд. 7. Описаны теоретические основы процесса и механизм действия коагулянтов и флокулянтов.

Разд. 8 посвящен физико-химическим основам адсорбции, даны теории адсорбции, указана роль адсорбентов в процессе очистки воды.

Применение флотации для очистки природной и сточной воды, а также современные методы ее обработки магнитными и акустическими полями рассмотрены в разд. 9 и 10.

В разд. 11, 12, 13, 14, 15 приведены состав сточной воды, химические и микробиологические процессы ее очистки.

Учебное пособие содержит контрольные вопросы, необходимые для подготовки студентов к экзаменам и лабораторным работам. Пособие подготовлено в соответствии с государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования.

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических процессов очистки природной и сточной воды является актуальной задачей.

Основная цель курса – формирование представлений о составе природных и сточных вод, о современных методах очистки. В результате изучения дисциплины "Химия воды и микробиология" студенты должны знать:

- классификацию природной воды по различным химическим параметрам;
- наиболее распространенные компоненты сточных вод;
- процессы обеззараживания воды;
- современные методы коллоидной и химической очистки воды;
- микробиологические процессы, протекающие в водоемах в аэробных и анаэробных условиях.

Используя полученные знания, студент должен уметь применять полученные знания при решении различных профессиональных задач.

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Вода – вещество привычное и необычное. Известный советский ученый академик И.В.Петрянов свою научно-популярную книгу о воде назвал "Самое необыкновенное вещество в мире". А доктор биологических наук Б.Ф.Сергеев начал свою книгу "Занимательная физиология" с главы о воде – "Вещество, которое создало нашу планету".

Почти с поверхности планеты занято океанами и морями. Твердой водой – снегом и льдом – покрыто 20% суши. Из общего количества воды на Земле, равного 1 млрд 386 млн кубических километров, 1 млрд 338 млн кубических километров – на долю соленых вод Мирового океана, и только 35 млн кубических километров приходится на долю пресных вод. Всего количества океанической воды хватило бы на то, чтобы покрыть ею земной шар слоем более 2,5 километра. На каждого жителя Земли приблизительно приходится 0,33 кубического километра морской воды и 0,008 кубического километра пресной воды. Но трудность в том, что подавляющая часть пресной воды на Земле находится в таком состоянии, которое делает ее труднодоступной для человека. Почти 70 % пресных вод заключено в ледниковых покровах полярных стран и в горных ледниках, 30 % – в водоносных слоях под землей, а в руслах всех рек содержится одновременно всего лишь 0,006 % пресных вод.

**Изотопный состав.** Существует девять устойчивых изотопных разновидностей воды. Содержание их в пресной воде в среднем следующее:  ${}^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  – 99,73 %;  ${}^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  – 0,2 %;  ${}^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  – 0,04 %. Остальные шесть изотопных разновидностей присутствуют в воде в ничтожно малых количествах.

Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4 °С плотность ее также увеличивается. При 4 °С вода имеет максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается.

Если бы при понижении температуры и при переходе из жидкого состояния в твердое плотность воды изменялась так же, как это происходит у подавляющего большинства веществ, то при приближении зимы поверхностные слои природных вод охлаждались бы до 0 °С и опускались на дно, освобождая место более теплым слоям, и так продолжалось бы до тех пор, пока вся масса водоема не приобрела бы температуру 0°С. Далее вода начала бы замерзать, образуящиеся

льдины погружались бы на дно, и водоем промерзал бы на всю его глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. Но так как наибольшей плотности вода достигает при  $4^{\circ}\text{C}$ , то перемещение ее слоев, вызываемое охлаждением, заканчивается достижением этой температуры. При дальнейшем понижении температуры охлажденный слой, обладающий меньшей плотностью, остается на поверхности, замерзает и тем самым защищает лежащие ниже слои от дальнейшего охлаждения и замерзания.

Большое значение в жизни природы занимает и тот факт, что вода обладает аномальной теплоемкостью ( $4,18 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{K})$ ). Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету так же медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

В связи с тем, что при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, давление понижает температуру плавления льда. Это вытекает из принципа Ле Шателье. Действительно, пусть лед и жидкая вода находятся в равновесии при  $0^{\circ}\text{C}$ . При увеличении давления равновесие, согласно принципу Ле Шателье, сместится в сторону образования той фазы, которая при той же температуре занимает меньший объем. Этой фазой в данном случае является жидкость. Таким образом, возрастание давления при  $0^{\circ}\text{C}$  вызывает превращение льда в жидкость, а это означает, что температура плавления льда снижается.

**Структура воды.** Теперь рассмотрим структуру воды. Молекулы воды обладают значительным дипольным моментом.

Силовое поле молекул воды резко меняется в зависимости от направления. Основные положения современной теории структуры воды были выдвинуты Берналом и Фаулером.

Кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в воде была известна из работ ряда других авторов. Бернал и Фаулер прежде всего попытались выяснить, какую радиальную функцию распределения нужно подставить в уравнения теории рассеяния рентгеновских лучей, чтобы получить кривую интенсивности, близкую к экспериментальной кривой. Сравнение различных функций показало, что более всего подходит функция, в которой предполагается расположение молекул по типу размещения молекул  $\text{SiO}$  в кристаллах кварца.

На рис.1.1 изображена «кварцевая» структура воды по Берналу и Фаулеру. Каждая молекула воды приближенно может быть представлена в виде шара, на поверхности которого имеются две области с избыточным положительным зарядом и две области с избыточным отрицательным зарядом. Валентный угол НОН равен  $105^{\circ}$ . Каждая молекула воды связана с четырьмя другими молекулами с помощью

водородной связи. Расстояние между центрами соседних молекул равно 2,8 Å. Расстояние до следующей ближайшей молекулы (например, расстояние АВ на рис.1.1) равно 4,2 Å.

Сравнение «кварцевой» структуры воды со структурой льда показывает, что «кварцевая» структура должна быть несколько более плотной. Лёд имеет структуру, сходную со структурой тридимита – одной из модификаций кремнезема. Молекулы воды в этой тридимитоподобной структуре также связаны с четырьмя соседями. Но расстояние типа АВ (см. рис. 1.1) равно не 4,2 Å, как у воды, а 4,5 Å. Это дает увеличение объема примерно на 17 %.

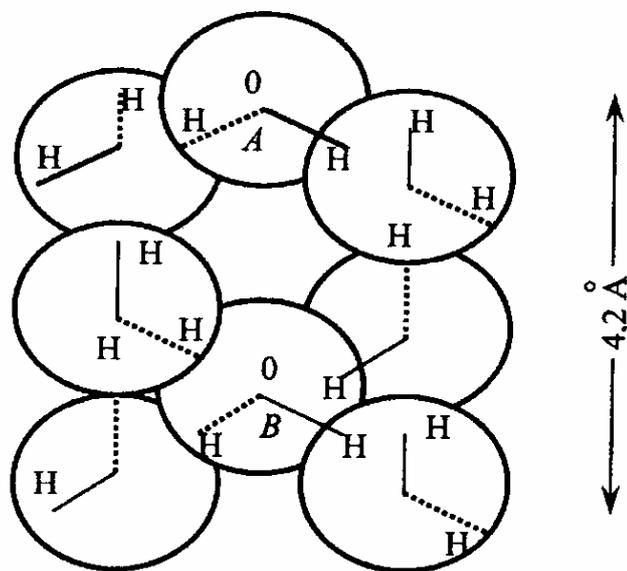


Рис.1.1. «Кварцевая» структура воды

Детальный анализ кривой рассеяния рентгеновских лучей привел Бернала и Фаулера к выводу, что в воде одновременно сосуществуют три основные формы расположения молекул:

*вода* I, встречающаяся сравнительно редко и присутствующая в некотором количестве при температурах ниже 4 °С, (имеет структуру льда);

*вода* II, преобладающая при обыкновенных температурах (имеет структуру кварца);

*вода* III типа с распределением молекул, соответствующих плотной упаковке, как у жидкого аммиака, наблюдается при высоких температурах в интервале ниже критической точки.

Жидкая вода в различных температурных интервалах не обладает разной структурой. При всех температурах жидкость остается однородной, и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II или III. Переход

от воды I к состоянию II или III сопровождается повышением вращательного и поступательного движения молекул и соответствующим понижением дипольных сил сцепления жидкости и относительным ростом дисперсионных сил. Это следствие повышения текучести, но не увеличения объема. Непосредственным результатом разрушения относительно рыхлой структуры льда (воды I) является уменьшение объема при переходе к воде II, сопровождаемое увеличением при переходе к воде III, где возрастание среднего расстояния между соседними молекулами, вызванное тепловым движением, более чем компенсирует геометрическое сжатие при переходе от структуры кварца к плотно уложенным структурам.

Теория структуры воды была развита Берналом и Фаулером в связи с необходимостью объяснить аномальную подвижность иона водорода в водных растворах. С помощью этой теории оказалось возможным вычислить полную энергию и дать объяснение ряда других свойств воды и льда. Тем самым теория Бернала и Фаулера получила бóльшую степень достоверности.

Однако в дальнейшем неоднократно высказывалась другая точка зрения. Так, по мнению Эйкена, допущение Бернала и Фаулера о существовании в воде кварцеподобной структуры не вытекает ни из данных по рассеянию рентгеновских лучей, ни из наблюдаемых аномалий. Эйкен предложил свой вариант теории структуры воды, основанный на анализе температурного хода теплоемкости и объема. Согласно Эйкену, в воде имеются устойчивые циклические агрегаты, структура которых сходна со структурой льда, и изогнутые цепочки молекул воды, связанных водородными «мостами», наконец, в воде присутствуют разомкнутые водородные «мосты». На основании теории Эйкена были сделаны попытки расчета концентрации сосуществующих структур в воде. С помощью этой теории можно объяснить зависимость аномальной подвижности  $H^+$ -ионов в воде от температуры и давления. Однако при ближайшем сопоставлении обнаруживается сходство между теорией Эйкена и теорией Бернала и Фаулера. Оба эти варианта теории структуры воды делают излишними прежние допущения о существовании в воде тригидрола  $(H_2O)_3$ , дигидрола  $(H_2O)_2$  и гидрола  $(H_2O)$ .

По более современным моделям, атом кислорода, находящийся в центре нелинейной молекулы  $H-O-H$  имеет на внешних  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $1p_z$ -орбиталях 6 электронов. Таким образом, атом кислорода имеет две орбиты, занятые спаренными электронами, и две связывающие орбиты. Взаимное расположение связывающих орбиталей может меняться, образуя углы от  $90^\circ$  до  $180^\circ$ .

Наиболее распространенной моделью, которая позволяет объяснить многие физико-химические процессы является угловое строение молекулы: входящие в ее состав ядра образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине – ядро атома кислорода. Межъядерные расстояния О–Н близки к 0,1 нм, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 0,15 нм. Из восьми электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода в молекуле воды, две электронные пары образуют ковалентные связи О–Н, а остальные четыре электрона представляют собой две неподеленные электронные пары.

Атомы кислорода в молекуле воды создают два отрицательных полюса.

Таким образом, молекула воды полярна, что является причиной особого взаимодействия между разными ее молекулами. Атомы водорода в молекуле воды, имея частичный положительный заряд, взаимодействуют с электронами атомов кислорода соседних молекул. Такая химическая связь называется **водородной**.

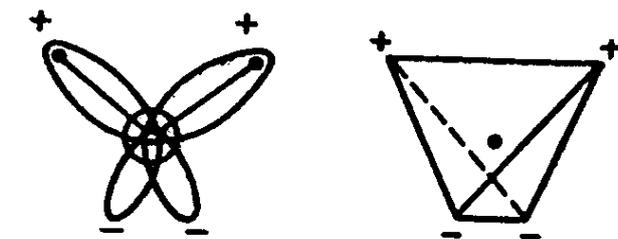
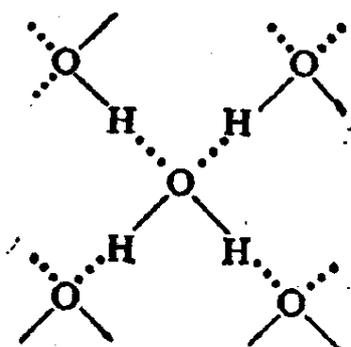


Рис. 1.2. Схема строения молекулы воды



В твердой воде (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании водородных связей с соседними молекулами воды согласно схеме, в которой водородные связи обозначены пунктиром. Схема объемной структуры льда изображена на рис.1.3.

Образование водородных связей приводит к такому расположению молекул воды, при котором они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причем каждая из них связана с тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной – из соседнего слоя. Структура льда – наименее плотная структура, в

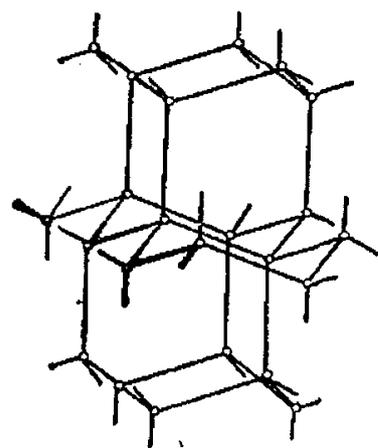


Рис. 1.3. Схема объемной структуры льда

ней существуют пустоты, размеры которых несколько превышают размеры молекулы  $H_2O$ , как было отмечено ранее.

Установлено, что в модификациях, существующих при низких давлениях (так называемый лед-I), связи Н–О–Н почти прямолинейны. При высоких давлениях обычный лед можно превратить в так называемые лед-II, лед-III и так далее – более тяжелые и плотные кристаллические формы этого вещества. Самые твердые, плотные и тугоплавкие – лед-VII и лед-VIII. Лед-VII получен при высоких давлениях и плавится при температуре  $+190\text{ }^\circ\text{C}$ . В модификациях лед-VII и лед-VIII достигается самая высокая плотность упаковки: в их структуре две правильные сетки, выстроенные из тетраэдров, вставлены одна в другую, при этом сохраняется система прямолинейных водородных связей.

Вода имеет незакономерно высокие температуры плавления и кипения по сравнению с другими водородными соединениями.

Т а б л и ц а 1.1

Температуры плавления и кипения некоторых веществ

	$H_2Te$	$H_2Se$	$H_2S$	$H_2O$
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	-51	-64	-82	0
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	-4	-42	-61	100

При плавлении льда его структура разрушается. Но и в жидкой воде сохраняются водородные связи между молекулами: образуются ассоциаты, состоящие из большего или меньшего числа молекул воды. Однако в отличие от льда каждый ассоциат существует очень короткое время: постоянно происходит разрушение одних и образование других агрегатов. В пустотах "ледяных" агрегатов могут размещаться одиночные молекулы воды; при этом упаковка молекул воды становится более плотной. Именно поэтому при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, а ее плотность возрастает и достигает максимального значения при температуре  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако при нагревании выше  $4\text{ }^\circ\text{C}$  преобладает влияние усиления теплового движения молекул и плотность воды уменьшается. Поэтому при  $4\text{ }^\circ\text{C}$  вода обладает максимальной плотностью, как было отмечено ранее. При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей (энергия разрыва водородной связи в воде составляет примерно  $25\text{ кДж/моль}$ ). Этим объясняется высокая теплоемкость воды.

**Диаграмма состояния воды.** Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе. Примером однокомпонентной систе-

мы может служить химическое соединение, которое обладает строго определенным составом во всех агрегатных состояниях. На рис. 1.4 схематически изображена диаграмма состояния воды.

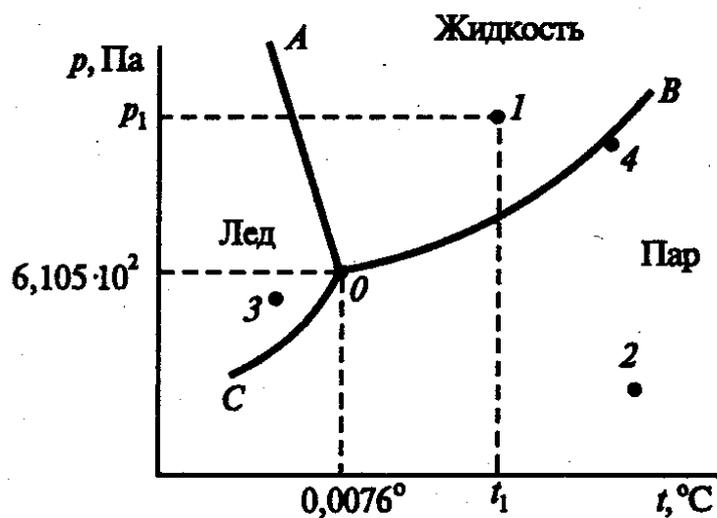


Рис.1.4. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

Область АОС соответствует области существования воды в твердом агрегатном состоянии, т.е. в форме льда, область АОВ — в жидком, а область ВОС — в газообразном. Каждая точка, находящаяся в поле диаграммы, отражающая соответствующее агрегатное состояние и характеризующаяся параметрами  $p$  и  $t$ , называется фигуративной. Например, фигуративной точке 1 соответствует жидкая вода, находящаяся при температуре  $t_1$  и давлении  $p_1$ .

Каждая кривая, изображенная на рис. 1.4, отвечает равновесию между соответствующими двумя фазами. Кривая ОВ характеризует зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры и называется кривой испарения. Кривая ОА — зависимость температуры замерзания воды от внешнего давления и называется кривой плавления. Кривая ОС — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и называется кривой возгонки. Точка О соответствует одновременному существованию трех фаз: воды, пара и льда — и называется тройной точкой. Для любой точки однофазной области, т.е. для точек, находящихся между кривыми ОА, ОВ и ОС, исключая сами эти кривые, например для фигуративных точек 1, 2, 3, число степеней свободы равно 2. Это значит, что в этих областях (АОС, ВОС, ВОЛ) можно изменять независимо и температуру, и давление, при этом число и вид фаз в системе не изменится.

В любой точке, лежащей на кривых ОА, ОВ и ОС, например в точке 4, кроме точки О, число степеней свободы равно 1. Это значит, что можно изменять один из параметров: либо температуру, либо давление,

а вторая переменная при этом должна изменяться в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

В точке О в равновесии существуют три фазы и число степеней свободы  $f = 3 - 1 = 0$ , т.е. система инвариантна. Это означает, что все три фазы могут находиться в равновесии только при определенных условиях: при 4,579 мм рт.ст. (610 Па) и температуре 0,00760 °С. При атмосферном давлении в присутствии воздуха лед тает при 0 °С, т.е. при более низкой температуре.

Если к этой системе, находящейся при  $p = 6,1 \cdot 10^2$  Па,  $t = 0,0076$  °С, подводить теплоту, то сначала эта теплота будет расходоваться на плавление льда при  $p = \text{const}$  до тех пор, пока весь лед не растает. Как только лед растает, в системе будет две фазы (жидкость – пар), она становится моновариантной и при дальнейшем нагревании процесс пойдет в соответствии с кривой испарения ОВ. Если, наоборот, в тройной точке охлаждать систему, то пока вся вода не замерзнет, давление и температура будут оставаться постоянными. После замерзания воды процесс пойдет в соответствии с кривой сублимации ОС, так как в равновесии будут находиться две фазы – лед и пар.

Отметим, что кривая плавления исследована до весьма высоких давлений. В этой области обнаружено несколько модификаций льда. Справа кривая кипения оканчивается в критической точке. При температуре, отвечающей этой точке, – критической температуре – величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми, так что различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

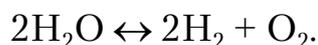
Существование критической температуры установил в 1860 г. Д.И. Менделеев, изучая свойства жидкостей. Он показал, что при температурах, лежащих выше критической, вещество не может находиться в жидком состоянии. В 1869 г. Эндрьюс, изучая свойства газов, пришел к аналогичному выводу.

Одной из особенностей воды, отличающих ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Это обстоятельство отражается на диаграмме. Кривая плавления ОС на диаграмме состояния воды идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.

Диаграммы состояния изучены для ряда веществ, имеющих научное или практическое значение. В принципе они подобны рассмотренной диаграмме состояния воды. Однако на диаграммах состояния различных веществ могут быть особенности. Так, известны вещества, тройная точка которых лежит при давлении, превышающем атмосферное. В этом случае нагревание кристаллов при атмосферном дав-

лении приводит не к плавлению этого вещества, а к его сублимации – превращению твердой фазы непосредственно в газообразную.

**Свойства воды.** Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000 °С водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:



Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется термической диссоциацией. Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000 °С степень термической диссоциации воды не превышает 2 %, то есть равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации – водородом и кислородом – все еще сдвинуты в сторону воды.

Физические свойства воды аномальны, что объясняется приведенными ранее данными о взаимодействии между молекулами воды.

Вода – единственное вещество на Земле, которое существует в природе во всех трех агрегатных состояниях – жидком, твердом и газообразном.

Плавление льда при атмосферном давлении сопровождается уменьшением объема на 5 %. Плотность жидкой воды при температуре, близкой к нулю, больше, чем плотность у льда. При 0 °С 1 г льда занимает объем 1,0905 см<sup>3</sup>, а 1 г жидкой воды – 1,0001 см<sup>3</sup>. Поэтому лед находится на поверхности водоема и предотвращает его промерзание.

Теплоемкость при плавлении возрастает почти вдвое и в интервале от 0 °С до 100 °С почти не зависит от температуры.

Благодаря этой особенности вода формирует климат планеты. Геофизики утверждают, что Земля давно бы остыла и превратилась в безжизненный кусок камня, если бы не вода. Нагреваясь, она поглощает тепло. Остывая, отдает его. Земная вода и поглощает, и возвращает очень много тепла, и тем самым "выравнивает" климат. Особенно заметно на формирование климата материков влияют морские течения, образующие в каждом океане замкнутые кольца циркуляции. Наиболее яркий пример – влияние Гольфстрима, мощной системы теплых течений, идущих от полуострова Флорида в Северной Америке до Шпицбергена и Новой Земли. Благодаря Гольфстриму средняя температура января на побережье Северной Норвегии, за Полярным кругом, такая же, как в степной части Крыма, – около 0 °С, а в Якутии на той же широте, но вдали от Гольфстрима – минус 40 °С. Водяной пар создает мощный "парниковый эффект", который задер-

живает до 60 % теплового излучения нашей планеты. При уменьшении содержания водяного пара в атмосфере вдвое средняя температура поверхности Земли понизилась бы более чем на 5 °С (с 14,3 до 9 °С).

Мы считаем воду жизненно важным веществом. Дело в том, что тело человека почти на 63-68 % состоит из воды. Почти все биохимические реакции в каждой живой клетке — это реакции в водных растворах. С водой удаляются из нашего тела ядовитые шлаки; вода, выделяемая потовыми железами и испаряющаяся с поверхности кожи, регулирует температуру нашего тела. Представители животного и растительного мира содержат такое же обилие воды в своих организмах. Меньше всего воды, лишь 5-7 % веса, содержат некоторые мхи и лишайники. Большинство обитателей земного шара и растения состоят более чем наполовину из воды. Например, млекопитающие содержат 60-68 %, рыбы — 70 %, водоросли — 90-98 % воды.

В растворах же (преимущественно водных) протекает большинство технологических процессов на предприятиях химической промышленности, в производстве лекарственных препаратов и пищевых продуктов.

Не случайно гидрометаллургия — извлечение металлов из руд и концентратов с помощью растворов различных реагентов — стала важной отраслью промышленности.

Вода — это важный источник энергоресурсов. Как известно, все гидроэлектрические станции мира, от маленьких до самых крупных, превращают механическую энергию водного потока в электрическую исключительно с помощью водяных турбин с соединенными с ними электрогенераторами. На атомных электростанциях атомный реактор нагревает воду, водяной пар вращает турбину с генератором и вырабатывает электрический ток.

Вода используется для измерения количества тепла. Одна калория — это количество тепла, нужное для нагревания 1 г воды на один градус.

Все высоты и глубины на земном шаре отсчитываются от уровня моря.

В 1932 году американцы Г.Юри и Э.Осборн обнаружили, что даже в самой чистой воде, которую только можно получить в лабораторных условиях, содержится незначительное количество какого-то вещества, выражающегося, по-видимому, той же химической формулой  $H_2O$ , но обладающего молекулярным весом 20 вместо веса 18, присущего обычной воде. Юри назвал это вещество тяжелой водой. Бóльший молярный вес тяжелой воды объясняется тем, что ее молекулы состоят из атомов водорода с удвоенным атомным весом по сравнению с атомами обычного водорода. Тяжелый изотоп водорода получил

название дейтерия (D или  $^2\text{H}$ ), а обычный водород стали называть протием. Тяжелая вода, окись дейтерия, выражается формулой  $\text{D}_2\text{O}$ .

Вскоре был открыт третий, сверхтяжелый изотоп водорода с одним протоном и двумя нейтронами в ядре, который был назван тритием (T или  $^3\text{H}$ ). В соединении с кислородом тритий образует сверхтяжелую воду  $\text{T}_2\text{O}$  с молекулярным весом 22.

В природных водах содержится в среднем около 0,016 % тяжелой воды. Точка кипения тяжелой воды  $101,4^\circ\text{C}$ , точка замерзания  $+3,8^\circ\text{C}$ . Тяжелая вода на 11 % тяжелее обычной. Удельный вес тяжелой воды при температуре  $25^\circ\text{C}$  равен 1,1. Она хуже (на 5-15 %) растворяет различные соли. В тяжелой воде скорость протекания некоторых химических реакций иная, чем в обычной воде.

И в физиологическом отношении тяжелая вода воздействует на живое вещество иначе: в отличие от обычной воды, обладающей жизнедеятельной силой, тяжелая вода совершенно инертна. Семена растений, если их поливать тяжелой водой, не прорастают; головастики, микробы, черви, рыбы в тяжелой воде не могут существовать; если животных поить одной тяжелой водой, они погибнут от жажды. Тяжелая вода — мертвая вода.

Имеется еще один тип воды, отличающийся по физическим свойствам от обычной воды, — это омагниченная вода. Такую воду получают с помощью магнитов, вмонтированных в трубопровод, по которому течет вода. Омагниченная вода изменяет свои физико-химические свойства: скорость химических реакций в ней увеличивается, ускоряется кристаллизация растворенных веществ, увеличивается слипание твердых частиц примесей и выпадение их в осадок с образованием хлопьев (коагуляция). Омагничивание успешно применяется на водопроводных станциях при большой мутности забираемой воды. Оно позволяет также быстро осажать загрязненные промышленные стоки.

Из химических свойств воды особенно важны способность ее молекул диссоциировать (распадаться) на ионы и способность воды растворять вещества разной химической природы.

Роль воды как главного и универсального растворителя определяется прежде всего полярностью ее молекул и, как следствие, ее чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемостью. Разноименные электрические заряды, в частности ионы, притягиваются друг к другу в воде в 80 раз слабее, чем притягивались бы в воздухе.

Лишь незначительная доля молекул (одна из 5000000000) подвергается электролитической диссоциации по схеме



Однако приведенное уравнение условное: не может существовать в водной среде, лишенной электронной оболочки, протон  $H^+$ . Он сразу соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония  $H_3O^+$ , который, в свою очередь, объединяется с одной, двумя или тремя молекулами воды в  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$ .

Электролитическая диссоциация воды — причина гидролиза солей слабых кислот и (или) оснований. Степень электролитической диссоциации заметно возрастает при повышении температуры.

Образование воды из элементов по реакции:



при низких температурах в отсутствие катализаторов происходит крайне медленно, но скорость реакции резко возрастает при повышении температуры, и при  $550^\circ C$  она протекает со взрывом. При понижении давления и повышении температуры равновесие сдвигается влево.

Под действием ультрафиолетового излучения происходит фотодиссоциация воды на ионы  $H^+$  и  $OH^-$ .

Ионизирующее излучение вызывает радиолиз воды с образованием  $H_2$ ,  $H_2O_2$  и свободных радикалов  $H^*$ ,  $OH^*$ ,  $O^*$ .

Вода — реакционноспособное соединение.

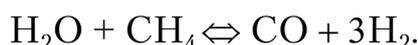
При обычных условиях с водой взаимодействуют до половины растворенного в ней  $Cl_2$  и значительно меньшие количества  $Br_2$  и  $I_2$ .

При повышенных температурах  $Cl_2$  и  $Br_2$  разлагают воду с образованием кислорода.

При пропускании паров воды через раскаленный уголь она разлагается и образуется так называемый водяной газ:

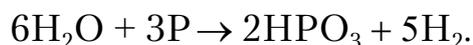


При повышенной температуре в присутствии катализатора вода реагирует с  $CO$ ,  $CH_4$ :



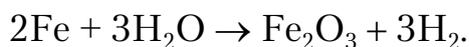
Эти реакции используют для промышленного получения водорода.

Фосфор при нагревании с водой под давлением в присутствии катализатора окисляется в метафосфорную кислоту:



Вода взаимодействует со многими металлами с образованием  $H_2$  и соответствующего гидроксида. Со щелочными и щелочно-земельными

металлами (кроме Mg) эта реакция протекает уже при комнатной температуре. Многие активные металлы разлагают воду при повышенной температуре, например: Mg и Zn – выше 100 °С, Fe – выше 600 °С:



При взаимодействии с водой многих оксидов образуются кислоты или основания.

Вода может служить катализатором, например: щелочные металлы и водород реагируют с  $\text{Cl}_2$  только в присутствии следов воды.

Иногда вода – каталитический яд, например для железного катализатора при синтезе  $\text{NH}_3$ .

Способность молекулы воды образовывать трехмерные сетки водородных связей позволяет ей давать с инертными газами, углеводородами,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$  и многими другими веществами газовые гидраты.

Примерно до конца XIX века вода считалась бесплатным неистощимым даром природы. Ее не хватало только в слабонаселенных районах пустынь. В XX веке взгляд на воду резко изменился. В результате быстрого роста населения земного шара и бурного развития промышленности проблема снабжения человечества чистой пресной водой стала чуть ли не мировой проблемой. В настоящее время люди используют ежегодно около 3000 млрд  $\text{м}^3$  воды, и эта цифра непрерывно растет. Во многих густонаселенных промышленных районах чистой воды уже не хватает.

Недостаток пресной воды на земном шаре можно восполнить различными путями: опреснять морскую воду, а также заменять ею, где это возможно в технике, пресную воду; очищать сточные воды до такой степени, чтобы их можно было спокойно спускать в водоемы и водотоки, не боясь загрязнить, и использовать вторично; экономно использовать пресную воду, создавая менее водоёмкую технологию производства, заменяя, где это можно, пресную воду высокого качества водой более низкого качества и т.д.

## 2. ФОРМИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

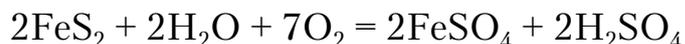
Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов и молекул, минеральные и органические соединения в форме коллоидов, суспензий и эмульсий. В воде растворены газы, входящие в состав атмосферы, а также вещества, образующиеся в результате жизнедеятельности водных организмов и протекания химических процессов в самой водной среде. Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с окружающей средой – горными породами, почвой, атмосферой. На формирование состава поверхностных, подземных и атмосферных вод заметно влияет деятельность человека.

Изменение состава воды может наблюдаться при разбавлении, смешении вод различного состава, изменении температуры. Растворению горных и осадочных пород способствуют химические реакции, протекающие с образованием растворимых соединений. Это реакции гидролиза, окисления-восстановления, ионного обмена и др. Карбонатные породы разрушаются под действием угольной кислоты, которая переводит труднорастворимые карбонаты в более растворимые гидрокарбонаты:

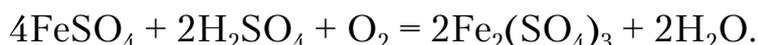


Вещества, растворенные в воде, могут находиться в ней в виде молекул (газы, некоторые органические вещества), простых и комплексных ионов. Ионы в водных растворах могут образовывать аквакомплексы типа  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ . Катионы могут входить в состав комплексов с органическими соединениями. Например, широко распространенной формой содержания железа в воде являются его комплексы с гуминовыми кислотами, обуславливающие цветность воды.

В процессах окисления минералов важная роль принадлежит растворенному в воде кислороду. Например, пирит окисляется во влажном воздухе по уравнению



и далее:



Сульфат железа(III) подвергается гидролизу, что является причиной высокой кислотности рудничных вод, pH которых может быть меньше 3. В этих водах могут растворяться такие минералы, как апатит (минерал класса фосфатов:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ ), алюмосиликаты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), бокситы и др. При растворении апатитов в присутствии серной кислоты образуются фосфорная и

фтороводородная кислоты. Последняя может способствовать появлению в природных водах фторидов.

Легко растворяют некоторые минералы и щелочные растворы, образующиеся, например, при разложении нефелина  $\text{NaAlSiO}_4$  под действием воды и диоксида углерода:



Щелочные растворы вызывают растворение амфотерных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BeO}$ ) и силикатов.

В формировании состава природных вод важная роль принадлежит процессам обмена между ионами, содержащимися в воде, и ионами, входящими в состав алюмосиликатов почвы. В результате ионного обмена происходит разделение ионов калия и натрия. Калий поглощается почвой, а натрий не задерживается и преобладает в природных водах.

На формирование состава поверхностных вод большое влияние оказывают биохимические процессы, протекающие в живых организмах и при их отмирании.

Существует несколько способов деления природных вод на группы. В их основу положены различные принципы в зависимости от цели, которая при этом ставится.

1. По происхождению различают атмосферные (осадочные воды), подземные (ключевые и колодезные) и поверхностные (речные, озерные, морские, болотные) воды.

2. По количеству и характеру примесей воды подразделяют на пресные, соленые, мягкие, жесткие, прозрачные, мутные, окрашенные и др.

3. По принципу использования воды делят на питьевые, хозяйственные, технические, лечебные и т.д.

4. По солесодержанию (г/л) природные воды делят на следующие виды: а) пресные до 1; б) солоноватые 1-25; в) воды с морской соленостью 25-50; г) соленые воды >50.

Содержание солей в воде некоторых морей приведено в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2 . 1

Содержание солей в морской воде, г/л

Балтийское море	7,5
Черное море	18
Северное море	32,8
Тихий океан	33,6
Атлантический океан	36
Средиземное море	39,4
Красное море	43

В соленых озерах содержание солей достигает 360 г/л (в озере Гюсгюндаг в Закавказье).

Своеобразен состав веществ, растворенных в так называемых минеральных водах, которые непригодны для технических целей и применяются для питья с лечебными целями. Они разделяются по составу на соленые, щелочные, горькие, железистые, газовые и серные. Эти воды содержат от 2,6 до 20,3 г/л растворенных веществ. Сравнительно мало растворенных солей во многих водах, которые называют пресными. К ним относят речные, озерные, почвенные, артезианские, ключевые воды. Они пригодны для питья.

Речная вода обычно содержит от 0,05 до 1,6 г/л солей. Из питьевых вод наиболее минерализованы воды рек Темзы и Нила, которые содержат 1,6 г/л растворенных веществ.

Очень малым содержанием солей отличаются реки Печора и Нева – около 0,05 г/л.

Вода болот содержит мало неорганических солей, но много органических веществ. В отдельных случаях концентрация последних достигает 850 мг/л.

Достаточно полной классификацией природных вод по химическому составу является классификация, предложенная О.А. Алехиным (рис. 2.1).

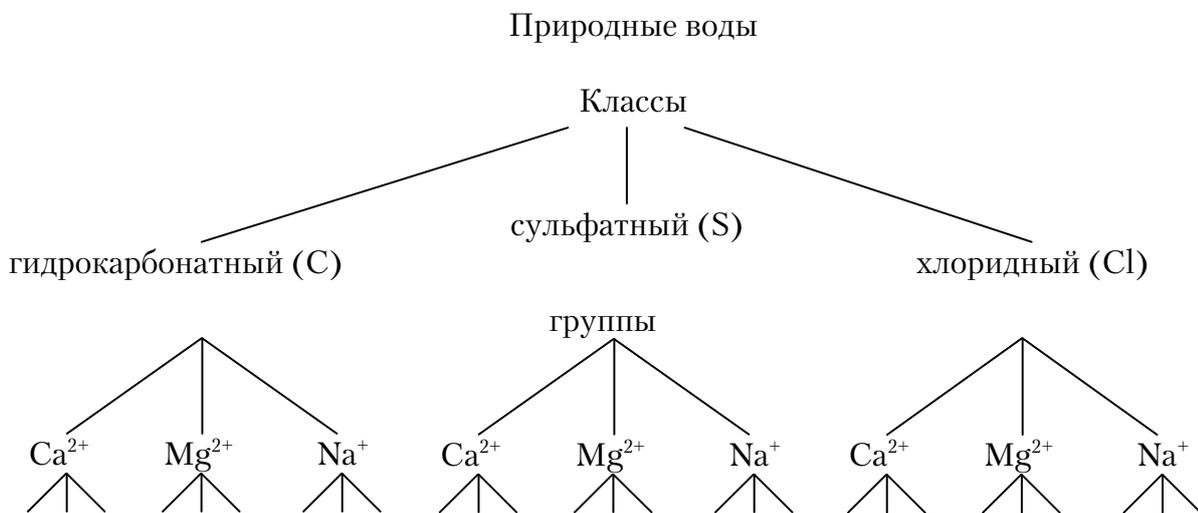


Рис. 2.1. Классификация природных вод

Согласно классификации природные воды по преобладающему аниону делят на три класса: карбонатный, или гидрокарбонатный (C); сульфатный (S) и хлоридный (Cl). По преобладающему катиону классы делят на группы: кальциевую (Ca); магниевую (Mg) и натрие-

вую (Na). Группы делят на типы, указывающие соотношение между ионами. Первый тип характеризуется соотношением:  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ . Сюда относят мягкие воды с небольшим солесодержанием с преобладанием ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

Для второго типа выполняется соотношение  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ . Состав этих вод формируется при контакте их с осадочными породами и продуктами выветривания. Это воды большинства рек, озер и подземные воды с малым и средним солесодержанием.

В водах третьего типа выполняется следующее соотношение между ионами:  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$  или  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ . К этому типу относят воды морей и океанов, сильноминерализованных подземных источников.

К четвертому типу относят кислые воды ( $\text{HCO}_3^- = 0$ ). Они могут быть только в сульфатном и хлоридном классах, в группах  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$ .

По этой классификации можно кратко охарактеризовать состав воды определенной формулой. Например,  $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$  – вода гидрокарбонатного класса, группы кальция, II-го типа. Иногда рядом с обозначением типа указывается солесодержание (г/л).

**Воды большинства рек** принадлежат к гидрокарбонатному классу. По составу катионов эта вода имеет почти исключительно преобладание кальция; гидрокарбонатные воды с преобладанием магния и натрия – крайне редкое явление. Из природных вод гидрокарбонатного класса наиболее распространены воды малой минерализации (суммарное содержание солей до 200 мг/л).

Реки с водой, относящейся к сульфатному классу, сравнительно малочисленны. Они распространены преимущественно в степной полосе и частично в полупустынях. В составе катионов природных вод сульфатного класса, как и в водах гидрокарбонатного класса, преобладает кальций. Однако ряд рек сульфатного класса имеет преобладание натрия. По минерализации воды сульфатного класса значительно превосходят воды гидрокарбонатного класса. Речные сульфатные воды с малой (общее количество солей до 200 мг/л) и средней (общее количество солей с 200 до 500 мг/л) минерализацией встречаются сравнительно редко. Наиболее характерна для этих рек повышенная (общее количество солей с 500 до 1000 мг/л), а иногда и высокая (общее количество солей более 1000 мг/л) минерализация воды.

Реки, воды которых относятся к хлоридному классу, встречаются почти так же редко, как и реки, в воде которых преобладают сульфаты. К этой территории относятся преимущественно степные районы и

полупустыни. Преобладающими катионами природных вод хлоридного класса являются главным образом ионы натрия. Воды хлоридного класса отличаются высокой минерализацией - свыше 1000 мг/л, реже от 500 до 1000 мг/л.

Приведенная характеристика ионного состава речной воды относится к периоду летней межени. До некоторой степени она характеризует состав и в период ледостава. Существенно иная, значительно меньшая минерализация воды наблюдается в период весеннего половодья.

В распределении ионного состава речной воды на территории России наблюдается определенная закономерность. Имеется общая тенденция к увеличению минерализации воды на большей территории европейской части России с севера на юг и с запада на восток. Зональность ионного состава речных вод объясняется не только действием климатических условий настоящего времени, но и в значительной мере климатом прошлого. Степень выщелоченности почв и пород, наличие в них легкорастворимых солей или засоленность почв – это естественный результат многовекового воздействия соответствующих климатических условий. Нарушают зональность химического состава воды рек на территории России различия состава пород и условий их залегания.

**Минерализация и химический состав воды озер** в отличие от рек меняется в очень широких пределах. Реки с минерализацией воды свыше 100-200 мг/л, в каких бы условиях они ни находились, – очень редкое явление, в то время как минерализация воды озер бывает от очень низкой, в несколько десятков мг/л до очень высокой 3-3,5% (соляные озера с рассолом до предела насыщенного солями). Различие в минерализации отражается и на ионном составе воды озер. В нем наблюдаются закономерности, которые свойственны и химическому составу речной воды. С увеличением минерализации озерной воды происходит относительный рост ионов в ее составе в такой последовательности:  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ . При минерализации до 500-1000 мг/л в составе озерной воды преобладают гидрокарбонатные ионы, свыше 0,1 % – чаще всего сульфатные, а по достижении 0,3-0,5 % – в зависимости от литологических особенностей водосборной площади – сульфатные или хлоридные воды. В составе катионов озерных вод преобладающая роль кальция сохраняется лишь до 0,1-0,2 %. При дальнейшем росте минерализации эту роль начинают играть ионы натрия. Ионы магния, так же, как и во всех других водах, сохраняют при всех минерализациях промежуточное положение. Причина подобного распределения ионного состава заключается в

различной растворимости солей. Подавляющая часть пресных озер, как и рек, по составу вод гидрокарбонатно-кальциевые.

Состав **морской воды** характеризуется большим содержанием солей. Если в водах материкового стока чаще всего наблюдается соотношение концентраций  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , то для солоноватых и морских вод, начиная с общей минерализации 1 г/кг, соотношения меняются:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$  и  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ . Изменение соотношений между ионами от речных к морским водам объясняется последовательным достижением предела растворимости слаборастворимых солей по мере повышения минерализации воды. В сумме ионы и соединения главных компонентов составляют по массе 99,99 % от массы всех растворенных в океанской воде минеральных веществ.

**Подземные воды** отличаются исключительным разнообразием химического состава, в том числе и ионного. Состав воды бывает всех классов, групп и типов. Ионный состав подземных вод прежде всего зависит от условий их формирования и залегания.

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

По химическому составу природные воды 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:  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{HSiO}_3^-$  и катионы:  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{K}^+$ ;  $\text{Fe}^{2+}$ . Содержание главных ионов в пресных водах составляет 90-95 % от общего солесодержания.

В природных водах постоянно присутствуют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые обуславливают общую жесткость воды. Основным источником их поступления в воду – растворение известняковых пород, алюмосиликатов и др. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  характерны для мало- и среднеминерализованных вод. В минерализованных водах увеличивается концентрация ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . В санитарно-гигиеническом плане ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  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 еще и в гуминовом комплексе. Большие концентрации железа встречаются в железистых минеральных водах, где содержание его достигает 100 мг/л. В обычных природных водах количество железа не превышает нескольких миллиграммов на литр\*.

Присутствие солей железа и марганца в воде придает ей неприятный болотистый привкус, делает ее непригодной для питья, промышленных и хозяйственных целей. Соли железа окрашивают воду в бурый цвет. Такой водой нельзя пользоваться для стирки, она оставляет на белье ржавые пятна. Кроме того, наличие в воде солей железа и марганца способствует развитию железистых и марганцевых бактерий, колонии которых, а также продукты их жизнедеятельности забивают трубы, затрудняя движение по ним жидкости.

Гидрокарбонат-ион часто преобладает в пресных водах. Наличие его в природных водах связано с растворением карбонатных пород под действием диоксида углерода. Ион  $\text{HCO}_3^-$  вместе с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  обуславливает карбонатную жесткость воды. Для большинства

---

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

природных вод содержание иона  $\text{HCO}_3^-$  (в ммоль-экв/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.

Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  поступают в природные воды в процессе растворения гипсовых пород, окисления сульфидов, серы, органических серосодержащих соединений. Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона лимитируется в питьевой воде; так, при его концентрации более 500 мг/л у человека может появляться расстройство деятельности желудочно-кишечного тракта.

Вода, содержащая большие количества хлоридов и сульфатов, обладает коррозионной активностью. Например, трехкальциевый алюминат ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ ), присутствующий в бетонных сооружениях, вступает в реакцию с сульфатом кальция, образуя сульфоалюминат кальция:



Реакция сопровождается увеличением объема в 2,5 раза. Михаэлис назвал сульфоалюминат кальция цементной бациллой. Игольчатые кристаллы этой соли под действием хлорида натрия постепенно разрушаются, превращаясь в слизистую массу. Бетон полностью разрушается.

*Кремниевая кислота.* Присутствие кремниевой кислоты в воде не вызывает ухудшения воды. 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, идущей 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 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.

*Диоксид углерода.* Этот газ находится в воде как в растворенном виде, так и в форме угольной кислоты. Суммарное содержание ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) объединяется понятием "свободная угольная кислота". Основным источником диоксида углерода 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 диоксида углерода обычно составляет 0,5-2, максимум 30 мг/л. В подземных водах его концентрация может превышать 50 мг/л. Содержание диоксида углерода в воде зависит от солесодержания, рН, температуры, концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и характеризуется карбонатным равновесием. Вообще  $\text{CO}_2$  атмосферы определяет содержание углекислого газа в поверхностных водах. Между  $\text{CO}_2$  атмосферы и  $\text{CO}_2$  поверхностных вод существует непрерывный обмен, направленный на установление между ними равновесия, согласно закону Генри – Дальтона. Поскольку парциальное давление диоксида углерода в атмосфере очень невелико (33 Па), то, несмотря на большую растворимость его (при давлении 1013 гПа и температуре 12 °С до 2166 мг/л), равновесие между водой и атмосферой достигается при очень малом содержании  $\text{CO}_2$  в воде. При парциальном давлении углекислого газа в атмосфере 33 Па растворимость в воде будет  $2166 \cdot 0,00033 = 0,715$  мг/л (при 12 °С). Обычно же поверхностные воды, в которых протекают различные процессы разложения органического вещества и которые связаны с почвами, имеют большее содержание углекислого газа и поэтому выделяют его в атмосферу. Лишь при очень сильном фотосинтезе, когда  $\text{CO}_2$  практически отсутствует, может происходить поглощение углекислого газа из атмосферы. Содержание диоксида углерода в природных водах чрезвычайно разнообразно – от нескольких десятых долей до 3000-4000 мг/л. Наименьшая концентрация  $\text{CO}_2$  наблюдается в поверхностных водах, особенно минерализованных (моря, соленые озера), наибольшая – в подземных и загрязненных сточных водах. В реках и озерах концентрация  $\text{CO}_2$  редко превышает 20-30 мг/л.

*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 обнаружи-

вается 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 рН 5-9 в воде присутствует сероводород в равновесии с гидросульфид-ионом. При рН<5 в воде находится только сероводород, а при рН>9 в воде появляются сульфид-ионы.

*Соединения, содержащие азот и фосфор.* Органические соединения азота представлены белками и продуктами их распада. Ионы ( $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NO}_2^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ) могут образоваться при разложении азотсодержащих органических соединений или поступают при вымывании удобрений из почвы (нитраты).

Нитриты ( $\text{NO}_2^-$ ) являются промежуточной формой окисления аммонийного азота в нитраты. Концентрация нитритов и нитратов в чистых водоемах оценивается сотыми, десятными долями мг/л, но иногда, например при смыве удобрений, может достигать 10 мг/л и более.

Аммонийные соединения также содержатся в воде в малых количествах (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 способствуют развитию микроорганизмов в трубах, бассейнах.

Концентрация соединений фосфора в чистых водоемах незначительна (сотые, тысячные доли мг/л). Это минеральные формы фосфора (ди- и гидрофосфаты  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) и органические соединения. Увеличение фосфатов до нескольких миллиграммов в литре воды приводит к развитию микроорганизмов в трубопроводах и водорослей в водоемах.

**Органические вещества.** Органическим веществом природных вод называют комплекс истинно растворенных и коллоидных веществ органических соединений. По происхождению органические вещества природных вод могут быть разделены на поступающие извне (с водосборной площади) и образующиеся в самом водном объекте. К первой группе относятся главным образом гумусовые вещества, вымываемые водой из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, включающих остатки растений, и

органические вещества, поступающие с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Из гумусовых веществ для гидрохимии наибольший интерес представляют гуминовые и фульвокислоты. Обе эти кислоты характерны для гумуса (гумусовые кислоты), они не содержатся в живых растительных и животных тканях. Соотношение между ними в разных торфах и почвах неодинаково. В черноземных почвах преобладают гуминовые, а в подзолистых – фульвокислоты.

Общая концентрация органического вещества в природных водах, изменяясь в широких пределах, бывает наибольшей в болотных водах (в которых при большой концентрации гумусовых веществ она иногда достигает 500 мг/л и более) и реках с болотным питанием, причем болотная вода бывает окрашенной в желтый и коричневый цвет до 300 градусов цветности по платиново-кобальтовой шкале (окраску природной воде придают соли гуминовых кислот). Высокая концентрация органического вещества иногда встречается в подземных водах, связанных с нефтеносными месторождениями. Еще большая концентрация может быть в природных водах, загрязненных промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Незагрязненные природные воды обычно содержат мало органических веществ. Например, по Б.А. Скопинцеву, в воде океанов концентрация органического вещества составляет только 2,0-5,4 мг/л (в среднем 3,0 мг/л), а в воде рек – в среднем 20 мг/л).

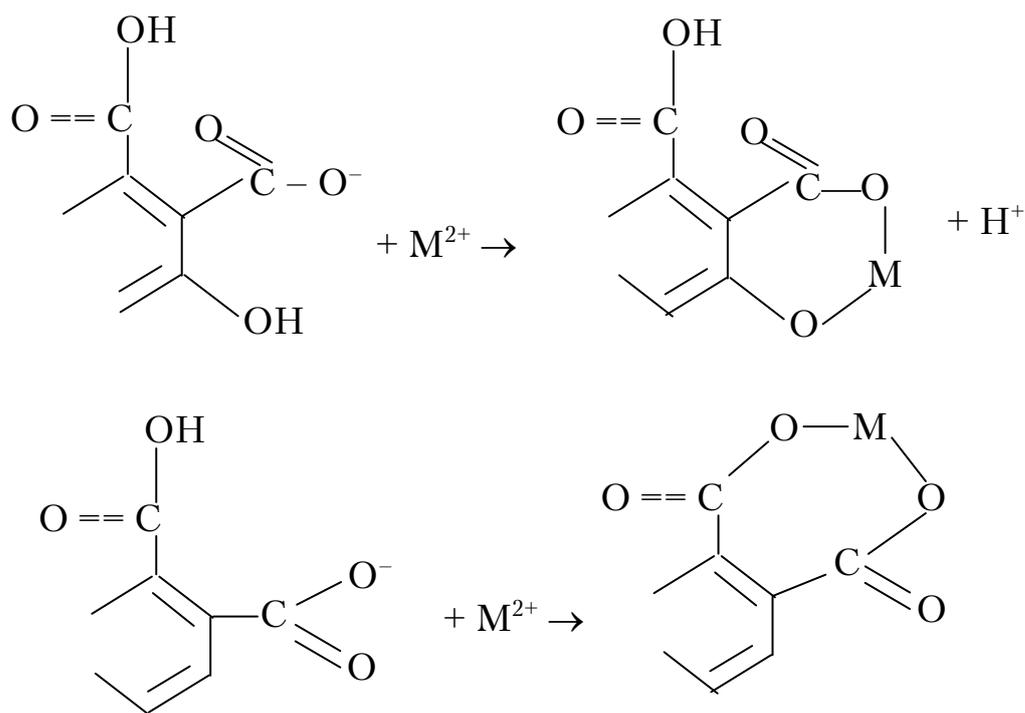
В некоторых поверхностных водах, особенно в реках с болотным питанием, вещества гумусового происхождения являются основной частью химического состава воды. После поступления в хорошо аэрируемые реки, а затем озера и моря органические вещества воды подвергаются изменению, и начатый в почвах процесс окисления завершается для большей их части переходом в простые минеральные соединения. Другая, более устойчивая часть остается и накапливается в водных объектах.

В холодных климатических зонах (тундре) очень мало органических остатков, и там водоёмы почти не содержат гуминовых кислот. А в зоне лесов, особенно хвойных, где органических остатков образуется много и они не успевают полностью разложиться, содержание гуминовых кислот составляет несколько десятков миллиграммов на литр. Гуминовые кислоты не только подкисляют воду в водоёме, но ещё и связывают практически все тяжёлые металлы в прочные комплексные соединения.

Вследствие наличия в составе фульвокислот фенольных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ )

прочные хелатные комплексы. В области рН 5-9 фульвокислоты находятся в растворе в виде ассоциатов из нескольких мономерных звеньев, молекулярная масса каждого из которых составляет около 300 г/моль. Молекулярная масса фульвокислот увеличивается с ростом рН, достигая нескольких тысяч.

Комплексообразование металлов с гумусовыми соединениями происходит по одной из реакций:



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

**Микроэлементы.** К этой группе относятся элементы, соединения которых встречаются в природных водах в очень малых концентрациях, поэтому их и называют микроэлементами. Их концентрация измеряется микрограммами в 1 л (мкг/л), а часто имеет и более малые значения. Микроэлементы представляют собой самую большую группу элементов химического состава природных вод, в нее входят все элементы периодической системы, не включенные в предыдущие группы рассмотренных компонентов. Условно их можно разделить на пять подгрупп: 1) типичные катионы ( $Li^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и др.); 2) ионы тяжелых металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и др.); 3) амфотерные комплексообразователи ( $Cr$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $Mn$ ); 4) типичные анионы ( $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ); 5) радиоактивные элементы. Микро-

элементы необходимы для нормальной жизнедеятельности растений, животных и человека. Однако при повышенной концентрации многие микроэлементы вредны и даже ядовиты для живых организмов. Поэтому часто они становятся загрязняющими веществами, и концентрация их контролируется. Успешное изучение микроэлементов затруднено не только из-за их малого содержания в природных водах, но и в значительной мере из-за неясности формы их присутствия в растворе. Последнее не только осложняет выяснение закономерностей их миграции и режима, но и создает трудности при химическом анализе. Например, многие тяжелые металлы мигрируют в больших концентрациях именно во взвешенном, а не в растворенном состоянии. Растворенные органические комплексы образуют большинство металлов, прежде всего двух- и трехвалентные металлы с гуминовыми и фульвокислотами. Концентрация металлов в форме комплексов определяется прежде всего концентрацией органических кислот. В виде коллоидных соединений присутствуют многие гидроксиды металлов.

### 3.1. Основное карбонатное равновесие природной воды

Диоксид углерода, растворяясь в воде, частично вступает с ней во взаимодействие с образованием угольной кислоты. Отдельно определить содержание диоксида углерода и угольной кислоты в воде трудно; поэтому суммарную концентрацию этих компонентов принимают за концентрацию свободной угольной кислоты. Так как только 1 % растворенного диоксида углерода образует угольную кислоту, расчет содержания свободной угольной кислоты ведется на диоксид углерода  $\text{CO}_2_{\text{своб}}$ . Концентрация свободной угольной кислоты в поверхностных водах определяется парциальным давлением диоксида углерода в атмосфере. Растворимость диоксида углерода в воде, отвечающая равновесному состоянию при атмосферном давлении, приведена ниже.

$t \text{ H}_2\text{O}, ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
Растворимость $\text{CO}_2$ мг/л	3,35	2,77	2,32	1,97	1,69	1,45	1,25	1,11	0,97	0,86	0,76	0,58

Для достижения состояния равновесия между диоксидом углерода атмосферы и растворенным в воде требуется определенное время. Концентрация свободной угольной кислоты в поверхностных водах иногда достигает 10-30 мг/л. В подземных водах, особенно пластовых, содержание  $\text{CO}_2$  может составлять сотни миллиграммов на литр.

Другой формой содержания угольной кислоты в воде являются гидрокарбонаты, которые образуются при диссоциации угольной

кислоты по 1-й ступени:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . Они поступают в воду также в результате растворения карбонатных пород под действием угольной кислоты:



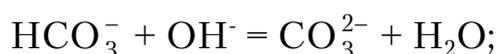
Гидрокарбонаты – наиболее распространенная форма содержания угольной кислоты в природных водах при средних значениях рН. Они обуславливают щелочность воды.

При диссоциации угольной кислоты по 2-й ступени образуются карбонат-ионы:  $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ . Они содержатся только в щелочных водах (при  $\text{pH} > 8,4$ ). В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  невелико вследствие малой растворимости карбоната кальция. В присутствии свободной угольной кислоты растворимость карбоната кальция возрастает в результате образования гидрокарбонатов.

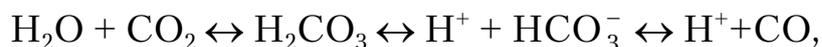
В природных водах устанавливается динамическое равновесие между различными формами угольной кислоты:



Одновременно все формы угольной кислоты в воде присутствовать не могут. Устойчивыми системами являются следующие: 1)  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; 2)  $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$ ; 3)  $\text{HCO}_3^-$ ; 4)  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ; 5)  $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$ . Остальные системы являются неравновесными и переходят в одну из устойчивых систем:



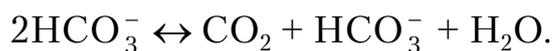
Основная карбонатная система природных вод представляет собой систему из свободной угольной кислоты и гидрокарбонат-иона:



которая обладает буферными свойствами и обеспечивает постоянство рН природных вод. Из уравнения констант диссоциации угольной кислоты следует, что концентрация свободной угольной кислоты находится в прямой зависимости от концентрации ионов  $\text{H}^+$ , а содержание карбонат-ионов – в обратной. Таким образом, в природных водах рН зависит от соотношения различных форм угольной кислоты. При низких значениях рН ( $\text{pH} < 4,2$ ) в воде практически отсутствует только свободная угольная кислота. При повышении рН (в

интервале от 4,2 до 8,3) в воде находятся в равновесии свободная угольная кислота и гидрокарбонаты. Содержание гидрокарбонат-ионов с повышением рН возрастает, а концентрация свободной угольной кислоты уменьшается. При рН 8,3-8,4 в воде находятся практически только гидрокарбонаты (~98%). При рН > 8,4 в воде появляются карбонат-ионы, которые находятся в равновесии с гидрокарбонатами. Если рН > 12, то карбонат-ионы становятся преобладающей формой. Повышение давления вызывает смещение основного карбонатного равновесия вправо. Увеличение температуры способствует росту констант диссоциации угольной кислоты, что также приводит к смещению равновесия вправо.

Угольная кислота в форме карбонат-ионов называется связанной. Принято считать, что гидрокарбонаты состоят наполовину из связанной и полусвязанной угольной кислоты, так как при разложении гидрокарбонаты дают карбонаты (связанную) и свободную угольную кислоту (полусвязанную):



В воде, содержащей  $\text{СО}_2_{\text{своб}}$  и гидрокарбонаты, количество связанной угольной кислоты равно содержанию полусвязанной. Содержание полусвязанной угольной кислоты используется для вычисления концентрации агрессивной угольной кислоты в воде. Если в воде одновременно присутствуют свободная угольная кислота и гидрокарбонаты, то в состоянии равновесия определенному содержанию гидрокарбонат-ионов соответствует вполне определенное количество свободной угольной кислоты, которую называют равновесной угольной кислотой. Если в воде содержание свободной угольной кислоты будет больше, чем ее содержание соответствующее состоянию равновесия, то есть  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{НСО}_3^- < \text{СО}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Н}_2\text{О}$ , то согласно принципу Ле Шателье часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатом кальция и переводить его в более растворимый гидрокарбонат. Избыток свободной угольной кислоты над равновесной, растворяющий карбонат кальция, называется агрессивной угольной кислотой. Часть избыточной свободной угольной кислоты находится в равновесии с гидрокарбонатами, образующимися при растворении карбонатов. Поэтому в действительности концентрация агрессивной угольной кислоты несколько меньше, чем общее избыточное содержание свободной угольной кислоты над равновесной.

Когда содержание в воде свободной угольной кислоты меньше равновесного с гидрокарбонатами:



то равновесие смещается вправо, гидрокарбонат-ионы разрушаются с образованием свободной угольной кислоты и карбонат-ионов. Избыток карбонат-ионов взаимодействует с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , содержащимися в воде, с образованием труднорастворимого карбоната кальция.

Содержание равновесной угольной кислоты  $[\text{CO}_2]_p$  в состоянии равновесия рассчитывается по формуле

$$[\text{CO}_2]_p = \frac{K_2}{K_1 \text{PP}_{\text{CaCO}_3}} \gamma'^2 [\text{HCO}_3^-]^2 \gamma''^2 [\text{Ca}^{2+}],$$

где  $\gamma'$  и  $\gamma''$  – коэффициенты активности соответственно ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ;

$K_1$  и  $K_2$  – константы диссоциации угольной кислоты по 1-й и 2-й ступеням.

После логарифмирования выражения и подсчета  $\lg \gamma$  по формуле Дебая – Хюккеля уравнение примет вид:

$$\lg[\text{CO}_2]_p = pK_1 - pK_2 + p\text{PP}(\text{CaCO}_3) + 2\lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{Ca}^{2+}] - 3 - 5,96,$$

где  $pK_1$  и  $pK_2$  – отрицательные логарифмы констант диссоциации угольной кислоты по 1-й и 2-й ступеням;

$\lg[\text{CO}_2]_p$  – концентрация равновесной угольной кислоты, мг/л;

$p\text{PP}(\text{CaCO}_3)$  – отрицательный логарифм произведения растворимости карбоната кальция;

$[\text{HCO}_3^-]$  – концентрация карбонат-ионов, мг-экв/л;

$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,

$I$  – ионная сила раствора.

Для определения различных форм угольной кислоты пользуются таблицами или номограммами, построенными на основании приведенных формул.

Из уравнения основного карбонатного равновесия следует, что воды с одинаковым содержанием угольной кислоты, но с различной концентрацией гидрокарбонатов будут проявлять неодинаковую активность по отношению к карбонату кальция. Поэтому маломинерализованные воды вследствие избытка свободной угольной кислоты могут проявлять агрессивные свойства по отношению к бетону. Если концентрация гидрокарбонатов больше, чем это необходимо для осуществления равновесия со свободной угольной кислотой, то есть вода

имеет повышенную щелочность, то карбонатное равновесие снова становится неустойчивым, но уже из-за избытка гидрокарбонат-ионов. Нарушением основного карбонатного равновесия объясняется и образование карбонатной накипи при нагревании воды. С повышением температуры растворимость диоксида углерода в воде уменьшается; поэтому наблюдается смещение карбонатного равновесия в направлении образования свободной угольной кислоты и карбонат-ионов при разложении гидрокарбонатов. С ионами  $\text{Ca}^{2+}$  карбонат-ионы образуют карбонат кальция, растворимость которого понижается с повышением температуры.

### 3.2. Стабильность воды

Воды, в которых соблюдается основное карбонатное равновесие, называются стабильными. Они не изменяют своего состава при контакте с карбонатами, бетонами, карбонатными защитными пленками. Воды, содержащие избыток свободной угольной кислоты над равновесной, называются агрессивными. При контакте с бетоном или карбонатными пленками такие воды вызывают растворение карбонатных составляющих. Агрессивное действие этих вод выражается в растворении карбоната кальция по уравнению



Воды, в которых имеется избыточное (над равновесным) содержание гидрокарбонатов, то есть отличаются повышенной щелочностью, называются нестабильными. Поскольку такие воды не насыщены свободной угольной кислотой, карбонатное равновесие в таких водах смещается в сторону разложения гидрокарбонатов. При наличии ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в нестабильной воде наблюдается отложение карбонатов на стенках аппаратуры.

Для оценки агрессивности свойств воды сопоставляют количество свободной угольной кислоты, установленное анализом, с вычисленным по формуле. Определение агрессивной угольной кислоты в воде проводится сопоставлением щелочности воды до и после ее контакта с карбонатом кальция. При наличии в воде агрессивной угольной кислоты происходит взаимодействие ее с карбонатом кальция, в результате чего образуется гидрокарбонат, что повышает щелочность воды. Некоторая часть избыточной свободной угольной кислоты не является агрессивной, так как она находится в равновесии с гидрокарбонатами, которые образуются при растворении карбоната кальция. Так, при взаимодействии 1 мг свободной  $\text{CO}_2$  с карбонатом кальция в

воду поступает 0,91 мг  $\text{Ca}^{2+}$  и 2,77 мг  $\text{HCO}^-$ . Количество агрессивной угольной кислоты можно вычислить также по таблице, исходя из содержания свободной и полусвязанной угольной кислоты, и номограммам, составленным по данным химического анализа воды.

Стабильность воды оценивают по методу Ланжелье, который основан на том, что данному значению рН соответствует определенное количество свободной угольной кислоты, находящейся в равновесии с другими ее формами. Величина рН, соответствующая равновесию, называется «рН равновесного насыщения воды карбонатом кальция» и обозначается  $\text{pH}_S$ . При этом  $\text{pH}_S$  вычисляют по формуле

$$\text{pH}_S = \text{pK}_2 - \text{pPP}(\text{CaCO}_3) - \lg[\text{Ca}^{2+}] - \lg\text{Щ}_0 + 2,5 + 7,6,$$

где  $\text{pK}_2$  – отрицательный логарифм константы 2-й степени диссоциации угольной кислоты;

$\text{pPP}(\text{CaCO}_3)$  – отрицательный логарифм произведения растворимости;

$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , мг/л;

$\text{Щ}_0$  – общая щелочность, мг-экв/л;

$I$  – ионная сила.

Характеристика свойств воды производится по «индексу насыщения», или «индексу Ланжелье»  $J$ , который представляет собой разность между рН исследуемой воды и рН воды, насыщенной карбонатом кальция  $\text{pH}_S$ :

$$J = \text{pH}_{\text{иссл}} - \text{pH}_S.$$

Если  $J$  имеет положительное значение  $J(+)$ , то, следовательно,  $\text{pH}_{\text{иссл}} > \text{pH}_S$ . При отрицательном значении индекса Ланжелье  $J(-)$  выполняется соотношение  $\text{pH}_{\text{иссл}} < \text{pH}_S$ , то есть вода имеет повышенную кислотность и является агрессивной. Для стабильных вод  $\text{pH}_{\text{иссл}} = \text{pH}_S$ , и индекс Ланжелье для них равен нулю. Практически воды считаются стабильными при  $J = \pm 0,25 - 0,3$ . Стабильность воды характеризуется также показателем стабильности  $C$  (основным  $C_{\text{осн}}$  и вспомогательным  $C_{\text{всп}}$ ). Основной показатель стабильности представляет собой отношение щелочности исследуемой воды ( $\text{Щ}_{\text{иссл}}$ ) к щелочности воды, насыщенной карбонатом кальция ( $\text{Щ}_{\text{нас}}$ ):

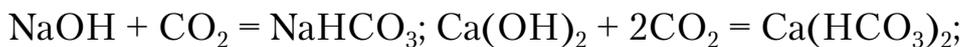
$$C_{\text{осн}} = \text{Щ}_{\text{иссл}} / \text{Щ}_{\text{нас}}.$$

Вспомогательный показатель стабильности есть отношение рН исходной воды ( $\text{pH}_{\text{иссл}}$ ) к рН воды, насыщенной карбонатом кальция ( $\text{pH}_{\text{нас}}$ ):

$$C_{\text{всп}} = \text{pH}_{\text{иссл}} / \text{pH}_{\text{нас}}.$$

Если  $C=1$ , то есть  $pH_{иссл} = pH_{нас}$ , то вода стабильна. При  $C>1$  вода нестабильная, при  $C<1$  вода агрессивная.

Стабилизация воды, содержащей агрессивную угольную кислоту, производится веществами, вызывающими повышение щелочности воды. В качестве реагентов применяют известь, гидроксид и карбонат натрия. Реакции, протекающие при этом, описываются уравнениями:



Агрессивную воду можно сделать стабильной также путем фильтрации ее через слой известняка, мрамора, природного и полубоженного доломита («магномассы»). Процесс обработки воды карбонатом кальция описывается уравнением  $J = pH_{иссл} - pH_s$ . При фильтрации воды через слой магномассы дополнительно проходит реакция взаимодействия оксида магния с угольной кислотой:



Обработка нестабильных вод направлена на снижение щелочности и заключается в обработке их кислотами (соляной, серной) или в насыщении диоксидом углерода (рекарбонизация). Так, например,



На некоторых очистных сооружениях используются мраморно-песчаные фильтры, которые позволяют получить не только осветленную, но и стабильную воду.

## 4. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

Природная вода, содержащая большое количество солей кальция и магния, называется жесткой. Различают общую, временную, постоянную, карбонатную и некарбонатную жесткости.

Общей жесткостью называют суммарную концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , выраженную в ммоль-экв/л.

Постоянной жесткостью называют часть общей жесткости, остающуюся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение определенного времени.

Временной жесткостью  $C_{жв}$  называют часть общей жесткости, которая удаляется кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью ( $C_{жв} = C_{жo} - C_{жп}$ ).

*Единицы измерения жесткости.* Единой международной единицы измерения жесткости не существует. Различные страны принимают свои единицы: немецкие градусы ( $1^\circ = 1 \text{ г CaO}$  в 100 л воды), французские градусы ( $1^\circ = 1 \text{ г CaCO}_3$  в 100 л воды), американские градусы ( $1^\circ = 1 \text{ г CaCO}_3$  в 1000 л воды). В нашей стране до 1951 г. пользовались немецким градусом. Новая единица измерения жесткости – ммоль-эквивалент (ммоль-экв). 1 ммоль-экв соответствует содержанию в 1 литре воды 20,04 мг  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг  $\text{Mg}^{2+}$  (1 ммоль-экв = 2,8 немецкого градуса).

По величине общей жесткости ( $C_{жo}$ , ммоль-экв/л) воду делят на шесть классов: 1) очень мягкая ( $0 < C_{жo} < 1,5$ ); 2) мягкая ( $1,5 < C_{жo} < 3$ ); 3) средней жесткости ( $3 < C_{жo} < 4,5$ ); 4) довольно жесткая ( $4,5 < C_{жo} < 6$ ); 5) жесткая ( $6 < C_{жo} < 10$ ); 6) очень жесткая ( $C_{жo} > 10$ ).

Использование жестких вод для хозяйственно-бытовых нужд приводит к весьма нежелательным последствиям:

1) Непроизводительный расход мыла при стирке. Это объясняется тем, что ионы кальция (или магния) с мылами, представляющими собой соли жирных кислот, образуют в воде нерастворимые осадки состава  $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Ca}$  и  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$  (на каждый литр воды с жесткостью 7 ммоль-экв перерасходуется при этом более 2 г мыла). Волокна тканей легко адсорбируют нерастворимые осадки, а это делает их хрупкими и ломкими.

2) В жесткой воде мясо и бобовые плохо развариваются, при этом понижается питательность продуктов. Вываренные из мяса белки переходят в нерастворимое состояние, плохо усваиваются организмом.

3) Усиление коррозии паровых котлов и теплообменников вследствие гидролиза магниевых солей и повышения концентрации водородных ионов в растворе:



При использовании жесткой воды на стенках хозяйственно-бытовой аппаратуры образуются отложения, различные по своему составу и структуре, от весьма твердых, плотно прилегающих к металлу в виде накипи, до рыхлых и илистых осадков.

Образование накипи и шлама является сложным физико-химическим процессом, зависящим от солевого состава воды, теплообмена и др. Известно, что такие вещества, как сульфаты кальция и магния ( $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$ ), силикат кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ), гидроксид магния ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), карбонат кальция и др., выпадают в осадок и могут образовать на обогреваемых поверхностях котла накипь.

Такие вещества, как силикат магния  $\text{MgSiO}_3$ , ортофосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , оксиды железа и алюминия, выпадают преимущественно в виде шлама. Карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от условий выделяется из раствора в виде как накипи, так и рыхлого шлама.

Мельчайшие частички шлама, являясь центрами кристаллизации, способны укрупняться, слипаться, прилипать к поверхности нагрева, образуя "вторичный" слой накипи.

В воде возможно одновременное содержание катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ) и анионов ( $\text{OH}^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{SiO}_3^{2-}$  и др.).

Если в воде при данных температурных условиях произведение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  достигло произведения растворимости  $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \geq \text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$ , то будет происходить физико-химический процесс образования накипи. Таким образом, основным фактором, приводящим к образованию накипи, следует считать процесс кристаллизации из пересыщенного водного раствора.

Образование накипи может происходить также в результате термического разложения гидрокарбонатов кальция и магния.

Скорость распада гидрокарбоната кальция в значительной степени зависит от температуры воды. При повышенных температурах (более 90 °С) карбонат кальция выпадает в основном в виде шлама. При незначительных температурах (в трубопроводах горячей воды, конденсаторах турбин) карбонат кальция образует твердую карбонатную накипь.

*Состав и структура накипи.* По химическому составу различают следующие виды накипи:

а) карбонатную с преобладающим содержанием (70-80 %) карбоната кальция и магния. Структура такой накипи чрезвычайно разнообразна, начиная от аморфного налета до плотных отложений. Карбонатная накипь светло-серого цвета образуется в местах пониженной температуры;

б) сульфатная накипь с повышенным содержанием (50-70 %) сульфата кальция отличается значительной плотностью, твердостью и высокой адгезией к металлу. Отлагается в местах повышенной температуры, имеет незначительную теплопроводность и поэтому является более вредной, чем карбонатная;

в) силикатная накипь со значительным содержанием (20-25 %) силикатов кальция и магния обладает большой твердостью и малой теплопроводностью, имеет тонкий стеклообразный вид и является опасным видом накипи.

Смешанная накипь может состоять из смеси сульфатов, карбонатов, силикатов, фосфатов кальция и магния, а также примесей оксидов железа. Содержание в накипи оксидов железа, являющихся продуктами коррозионного разрушения металла, может достигать 70 %.

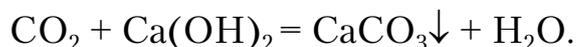
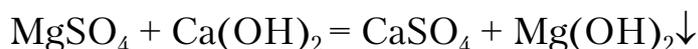
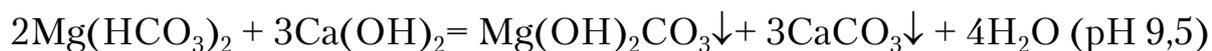
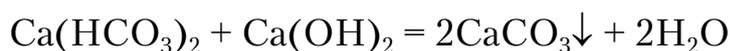
Плотность и пористость накипи являются важной ее характеристикой, влияющей на величину теплопроводности, то есть чем меньше ее плотность и чем больше ее пористость, тем меньше ее теплопроводность. С повышением коэффициента теплопроводности возрастает теплоотдача, следовательно, накипь с более высоким коэффициентом теплопроводности менее вредна, чем с малым.

#### 4.1. Реагентные методы умягчения воды

Снижение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в воде (умягчение) может достигаться применением ряда методов – реагентных, ионного обмена и термических. Выбор метода и степень умягчения воды определяются требованиями, предъявляемыми к воде в данном технологическом процессе. Реагентные методы умягчения воды основаны на переводе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в труднорастворимые соединения (карбонаты, фосфаты). Полного извлечения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при использовании этих методов не происходит, так как в растворе остается некоторое количество ионов. Концентрация их в воде будет зависеть от величины произведения растворимости образующихся труднорастворимых соединений.

Рассмотрим основные физико-химические процессы, происходящие при умягчении воды методами осаждения.

*Известкование воды.* Сущность данного метода заключается в переводе заметно растворимых гидрокарбонатов кальция и магния в труднорастворимые соединения в результате взаимодействия с известью. Гидроксид-ионы, поступающие в раствор из извести, повышают рН, что вызывает нарушение равновесия между различными формами угольной кислоты. Устойчивой формой угольной кислоты в щелочной среде являются карбонат-ионы, образующие с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  труднорастворимые соединения. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в зависимости от рН могут выделяться из воды в форме основного карбоната или гидроксида. Свободная угольная кислота при взаимодействии с гидроксидом кальция переходит в связанную (карбонат кальция). Повышение дозы извести (при  $\text{pH} > 10,3$ ) приводит к уменьшению магниевой жесткости и замене некарбонатной магниевой жесткости на кальциевую. Химические реакции, происходящие при известковании воды, содержащей соли жесткости и свободную угольную кислоту, можно описать следующими уравнениями:



Из приведенных выше уравнений следует, что при известковании воды снижаются карбонатная жесткость (щелочность), концентрация свободной угольной кислоты и общее солесодержание. Известкование применимо для вод с большой карбонатной жесткостью ( $C_{\text{жк}} > 1,5$  ммоль-экв/л), если общая щелочность меньше общей жесткости воды ( $\text{Щ}_{\text{общ}} < C_{\text{жоб}}$ ). Обратное соотношение ( $\text{Щ}_{\text{общ}} > C_{\text{жоб}}$ ) способствует переходу избытка гидрокарбоната натрия в щелочной среде в карбонат. Щелочность воды не только не снижается, но и даже несколько возрастает за счет реакции:



Известкование воды проводится при двух режимах: если не предусматривается снижение магниевой жесткости, то обработка воды ведется при рН 9,5. Для выделения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и соединений кремниевой кислоты известкование ведут при повышенной дозе извести (рН 10,9). Первый режим известкования чаще используется при обработке природных вод, так как содержание магния в пресных водах всегда меньше, чем кальция. При соотношении ионов в воде

$\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^-$  практически выделяются из воды только ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в форме карбоната. Если же  $\text{Ca}^{2+} < \text{HCO}_3^-$ , то из воды будет удаляться и магний в форме основного карбоната.

Известкование воды по второму режиму позволяет связать ионы  $\text{Mg}^{2+}$  гидроксид-ионами в труднорастворимый гидроксид магния, образующий аморфные, сильногидратированные хлопья. При низкой температуре обработки воды мелкие хлопья гидроксида магния проходят через фильтр, ухудшая качество умягченной воды. Кроме того, они затрудняют рост кристаллов карбоната кальция на зернах контактной среды, забивают поры фильтра, снижая тем самым эффективность работы установки. Поэтому в практике водоподготовки известкование воды предпочтительно проводить дозой извести, оптимальной для работы в первом режиме.

Для более полного умягчения воды используют следующие приемы: а) повышение температуры; б) создание небольшого избытка реагента извести; в) перемешивание; г) введение в обрабатываемую воду веществ, способных увеличить количество центров кристаллизации – свежего осадка карбоната кальция. На формирование осадка отрицательно влияют органические вещества, особенно ПАВ, так как они препятствуют росту кристаллов. При окисляемости исходной воды 75-100 мг О/л кристаллизация почти отсутствует.

Эффективность известкования воды определяется выбором оптимальной дозы извести. На основании уравнений реакций, протекающих при известковании, можно на основании закона эквивалентов и с учетом некоторого избытка товарного продукта рассчитать необходимую для умягчения дозу извести (товарного продукта):

$$D_{\text{и}} = 28 \left[ C_{\text{жк}} + \frac{[\text{CO}_2]}{22} + 0,5 \right] \frac{100}{C_{\text{и}}},$$

где  $D_{\text{и}}$  – доза извести (товарного продукта) в расчете на СаО, мг/л;

28 – эквивалентная масса СаО;

$C_{\text{жк}}$  – карбонатная жесткость воды, ммоль-экв/л;

$[\text{CO}_2]$  – содержание свободной угольной кислоты, мг/л;

22 – эквивалентная масса угольной кислоты;

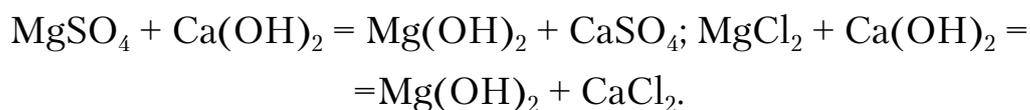
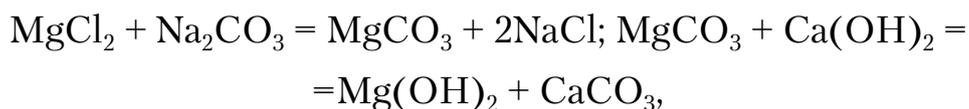
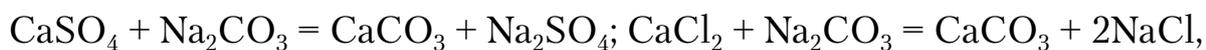
0,5 – избыток извести, ммоль-экв/л;

$C_{\text{и}}$  – содержание оксида кальция в товарном продукте, %.

С помощью данной формулы рассчитывают дозу извести для умягчения воды, если не требуется снижения магниевой жесткости.

*Известково-содовый метод умягчения воды.* Сущность метода заключается в обработке воды двумя реагентами: известью и карбонатом

натрия (содой), вследствие чего снижается как карбонатная, так и некарбонатная жесткость. Этот метод может быть использован для вод с различным химическим составом. Уравнения химических реакций, вызывающих снижение карбонатной жесткости, приведены при описании известкования воды. Наряду с ними протекают реакции по уравнениям:



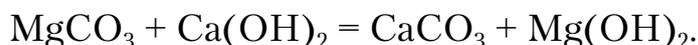
Дозу извести в этом случае рассчитывают также по формуле, приведенной ранее, добавляя слагаемое  $[\text{Mg}^{2+}]/12,16$ , которое учитывает расход извести на взаимодействие с солями магния.

При расчете дозы соды исходят из состава кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , молярная масса эквивалента которого равна 143 г/моль.

Известково-содовый метод снижает жесткость воды до 0,3-0,5 ммоль-экв/л. Для повышения эффективности умягчения обработка воды реагентом сочетается с подогревом ее до 95-98 °С (термохимический метод). Нагревание вызывает термический распад гидрокарбонатов:



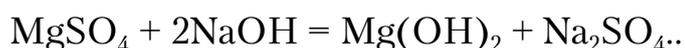
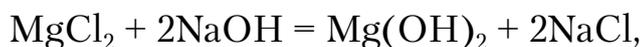
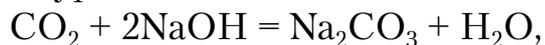
Образующийся карбонат магния известью переводится в труднорастворимый гидроксид магния:



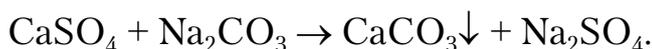
Соли кальция, обуславливающие некарбонатную жесткость, при взаимодействии с содой образуют труднорастворимый карбонат кальция. Соли магния связываются в гидроксид магния известью. Преимущество этого метода заключается в образовании крупных быстроосаждающихся хлопьев. Термохимический метод снижает жесткость воды до 0,2-0,3 ммоль-экв/л.

Иногда вместо извести для умягчения воды применяется гидроксид натрия. При его использовании происходят связывание свободной угольной кислоты, снижение карбонатной жесткости и уменьшение

некарбонатной жесткости, обусловленной солями магния. Основные реакции протекают по уравнениям:

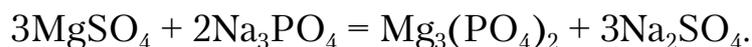
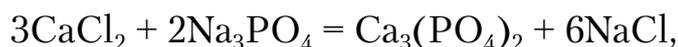


Образующаяся сода может также реагировать с солями, вызывающими некарбонатную жесткость, частично удаляя их из воды:

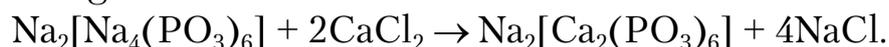


*Фосфатный метод умягчения воды.* В этом методе в качестве реагентов используют ортофосфат натрия\* ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) или кристаллогидрат этой соли ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Происходящие при фосфатном умягчении воды реакции описываются уравнениями:



При pH обрабатываемой воды больше 10,5 карбонат кальция переходит в гидроксофосфат кальция, растворимость которого очень мала, что позволяет снизить жесткость воды до 0,02-0,04 ммоль-экв/л. Для умягчения воды при температуре ниже 70 °С применяют фосфиты (соли фосфористой кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), которые связывают в комплексы ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ :



Соли фосфорных кислот составляют основу многих антинакипинов. Одним из антинакипинов является антидепон, состоящий из 60-80 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 20-40 % органических веществ (крахмал, пробковая мука и др.). Составные части антинакипина служат центрами кристаллизации для солей кальция и магния, благодаря которым они кристаллизуются не на стенках котла, а объеме воды. При добавлении в воду антидепона образуются кристаллики труднорастворимых в воде фосфатов кальция и магния. Время от времени эти осадки удаляют из котла в виде шлама. Чтобы образующийся шлам не оседал на стенках котла, его поддерживают в сильноразмельченном состоянии благодаря стабилизирующему влиянию органической части антинакипина.

Особенно хорошим антинакипином является фосфат натрия в сочетании с коллоидным графитом и таннатом железа.

---

\*Часто это соединение называют фосфат натрия или тринатрийфосфат.

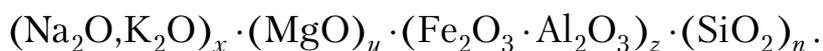
## 5. ИОНИТЫ. ИОННЫЙ ОБМЕН

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.

Применяемые при очистке воды иониты бывают естественного и искусственного происхождения. К первым относят глауконит и гумусовые угли, ко вторым – сульфированные угли, синтетические ионообменные смолы.

Глаукониты представляют собой ферроалюмосиликаты аморфного строения, состав которых соответствует следующей приблизительной формуле:



Перед использованием глауконитовый песок освобождают от посторонних примесей (глины и кварца), обрабатывают при 300...400 °С для придания ему достаточной прочности и водостойкости, а затем подвергают магнитной сепарации для очистки от остатков породы. Готовый глауконит представляет собой мелкие, гладкие, окрашенные в зеленый цвет зерна размером 0,2–0,6 мм. Глауконит может быть использован в нейтральной или щелочной среде, так как в кислой среде эти зерна частично растворяются.

Гумусовые угли, используемые для приготовления катионитов, должны содержать не менее 15 % гуминовых кислот. Раздробленные до зерен диаметром 0,75–1,0 мм гумусовые угли отсеиваются от мелочи и пыли и обрабатываются в течение 2–3 часов 15%-м раствором NaCl, подкисленным HCl до pH = 2,0.

Природные иониты по своим свойствам уступают искусственным, поэтому в практике чаще всего применяются искусственные иониты.

Сульфированный уголь готовят обработкой концентрированной серной кислотой донецких и кузнецких углей. Для этого уголь размельчают до размеров 1–5 мм и смешивают с олеумом (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 18–20 % SO<sub>3</sub>) или купоросным маслом (96%-я H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в соотношении

1:4. Сульфирование производят при 180...200 °С в течение 6 ч. Затем его отмывают от кислоты и сортируют по размерам частиц.

Ионообменные смолы – это сетчатые, трехмерные полимеры, не растворяющиеся в воде, но ограниченно набухающие в ней и содержащие ионогенные группы, т.е. группы, способные к обмену ионами. Число и длина мостиков, соединяющих линейные цепи полимера, определяют “пустоту” сетки, которая оказывает сильное влияние на свойства ионитов. Например, при более редкой сетке способность смолы к набуханию и скорость диффузии ионов в ней больше, чем в случае более “частой” сетки.

По характеру своего действия ионообменные вещества подразделяют на катиониты и аниониты. Вещества, обменивающие катионы, называют катионитами, а обменивающие анионы – анионитами.

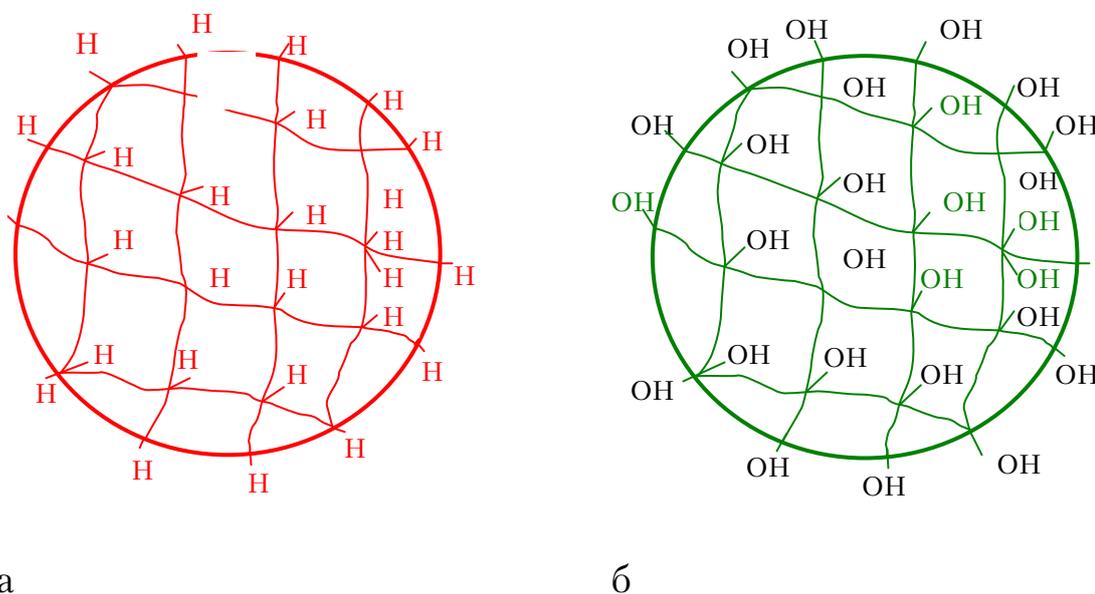


Рис. 5.1. Схема строения набухшего зерна катионита (а); анионита(б)

Из катионообменных смол наибольшее распространение получили смолы, образованные поликонденсацией фенолов и формальдегида, а также полимеры – продукты сополимеризации стирола с диеновыми углеводородами.

Из смоляных анионитов чаще всего применяют аминоформальдегидные полистирольные аниониты.

Отметим, что ионогенные группы вводятся в ионит вместе с мономером, как, например, путем сополиконденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом или с помощью химической обработки готового полимера.

Все иониты могут иметь одинаковые или различные ионогенные группы. Катиониты со смешанными функциональными группами

встречаются, например, в следующем сочетании: 1) сульфокислые и оксифенольные; 2) сульфокислые и карбоксильные.

Аниониты с одинаковыми ионогенными группами следующие: четвертичные аммониевые основания; третичные амины; вторичные амины.

Аниониты с разнотипными ионогенными группами содержат аминогруппы с разной степенью замещения.

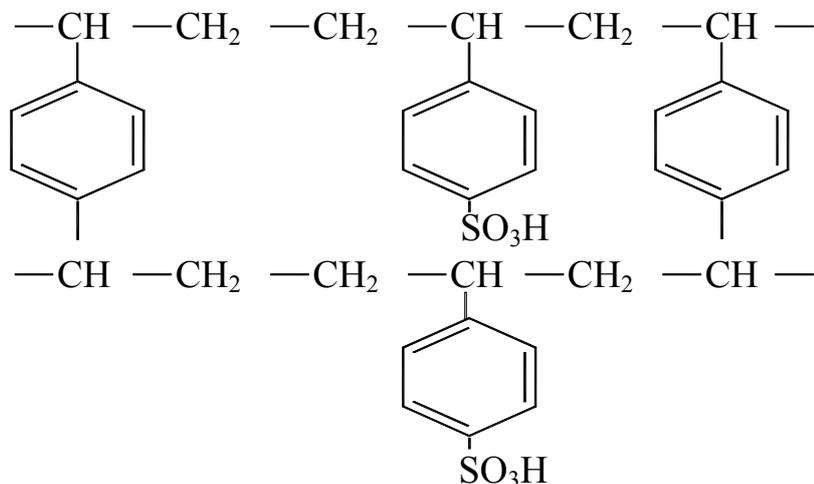
По степени диссоциации иониты подразделяют на: сильнокислотные, слабокислотные, сильноосновные и слабоосновные.

Сильнокислотные катиониты вступают в реакцию ионного обмена с растворенными в воде солями в нейтральной и кислой средах (сульфо- и фосфорнокислые катиониты). Слабокислотные катиониты, содержащие карбоксильные или оксифенольные группы, обменивают свой протон в растворах лишь на катиониты солей слабых кислот, причем полнота обмена возрастает с повышением рН среды.

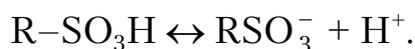
Сильные аниониты вступают в реакцию с растворами солей в нейтральной и даже слабощелочной среде.

Слабоосновные аниониты вступают в реакцию обмена лишь в кислых средах, причем полнота обмена гидроксильной группы анионита на анион растворимого электролита возрастает с повышением рН среды.

*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  $\text{SO}_3\text{H}$ , являются сильнокислотными. Сульфогруппа обладает высокой степенью диссоциации, и поэтому обмен катионов возможен у сильнокислотных катионов в щелочной, нейтральной и кислой средах (при рН до 1,5). Звено сульфокатиона КУ-2 имеет строение



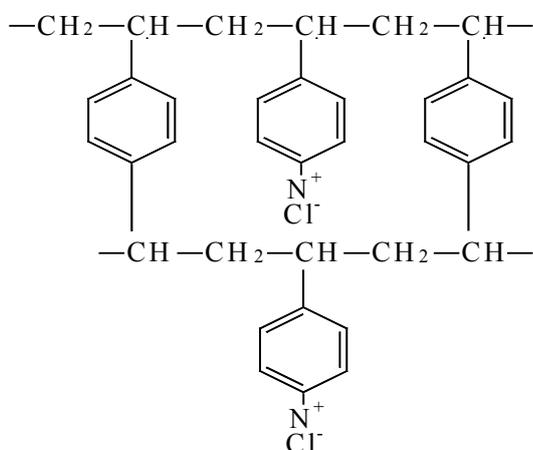
Этот катионит получают совместной полимеризацией стирола и дивинилбензола (ДВБ) с последующей обработкой полимера концентрированной серной кислотой. Иониты нерастворимы в воде, так как их основа – углеводородная матрица – гидрофобна. Активные полярные группы ионитов имеют большое сродство к воде, т.е. гидрофильны. Активная группа катионов в воде диссоциирует с образованием фиксированного на матрице аниона и подвижного противоиона (катиона), который оказывается в растворе в непосредственной близости от активной группы. Если условно обозначить фиксированный на матрице анион сульфокатиона через  $\text{RSO}_3^-$ , то процесс диссоциации протекает по схеме



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

Рабочей формой катионита может быть кислотная, когда обменивающимися ионами будут ионы  $\text{H}^+$  (H-катионит), или солевая, например натриевая, когда способным к обмену катионом ионита будет ион  $\text{Na}^+$  (Na-катионит).

Аниониты являются полимерными основаниями или их солями. Матрица анионита содержит активные полимерные группы, способные диссоциировать в воде с образованием подвижных анионов ( $\text{OH}^-$   $\text{Cl}^-$  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



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).

В зависимости от способа получения и назначения иониты выпускают в различных товарных формах: в виде порошка, зёрен неправильной формы или сферических гранул, листов или плёнок (ионитовые мембраны). На международный рынок иониты поступают под фирменными названиями: амберлиты (США, Япония); дуолиты (США, Франция); леватиты (ФРГ) и многие другие. Некоторые промышленные марки отечественных ионитов даны в табл. 5.1. Средний размер таких частиц составляет 0,2-2 мм.

Основной технологической характеристикой ионитов служит рабочая (динамическая) обменная емкость. Она определяется количеством ионов (ммоль-экв/дм<sup>3</sup>), 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, соле-содержания, рН, концентрации одноименных ионов в обрабатываемой воде, скорости фильтрования, высоты слоя ионита, фракционного состава, режима работы фильтра.

Скорость ионного обмена зависит от размера, заряда иона и его способности к гидратации. Она увеличивается с повышением заряда иона и уменьшением степени гидратации. На рабочую обменную емкость влияет скорость фильтрации через ионитовый фильтр. При значительной скорости фильтрования воды рабочая обменная емкость заметно уменьшается. Эта зависимость рабочей обменной емкости от

скорости фильтрования является общей для всех видов ионитов. На рабочую обменную емкость ионитов влияет и их фракционный состав. Чем меньше размер зерен, тем выше скорость обмена ионов. Размер частиц основной рабочей фракции большинства марок ионитов составляет 0,5 мм.

Т а б л и ц а 5.1

Свойства некоторых ионообменных смол

Марка	Статическая обменная ёмкость, ммоль-экв/г	Удельный объём, мл/г *	Максимальная температура эксплуатации	Основное сырьё
<i>Сильнокислотные катионообменные смолы</i>				
КУ-1	4,2-4,5	2,6-3,0	80	фенол, фенол-формальдегид; стирол, дивинил-бензол (ДВБ)
КУ-2	4,8-5,2	2,5-2,9	130	
<i>Слабокислотные катионообменные смолы</i>				
КБ-2	10-11	2,6-3,0	100	акриловая кислота, ДВБ; метакриловая кислота; ДВБ
КБ-4	8,5-10	2,6-3,0	100	
<i>Сильноосновные анионообменные смолы</i>				
АВ-16	8-9,5	3,6-4,2	90	полиамины, эпихлоргидрин, пиридин; стирол, ДВБ
АВ-17	3,5-4,2	2,5-3,0	50	
<i>Слабоосновные анионообменные смолы</i>				
АН-20	8,5-10	2,5-3,2	50	полиамин, фенол, стирол, ДВБ;
АН-18	3,5-5	2,0-2,5	60	
ЭДЭ-10П	8,5-9,5	2,6-3,2	45	

\* Удельный объём – объём, занимаемый 1 г набухшей в воде смолы.

Ионный обмен происходит эквивалентно, т.е. при равных зарядах число ионов ионита, перешедшее в раствор, соответствует числу ионов, поглощенных из раствора. Как и всякая химическая реакция обмена, ионный обмен есть процесс обратимый и подчиняется закону действия масс.

Константа ионного обмена дает возможность количественно характеризовать сорбируемость одного иона по сравнению с другим.

При этом возможны три случая:

$K < 1$  – ионы раствора имеют большее сродство к иониту, чем ионы, входящие в состав ионита (процесс обмена ионов из раствора протекает быстро и полно);

$K > 1$  – ионы раствора имеют меньшее сродство к иониту, чем ионы, входящие в ионит (процесс обмена ионов незначителен);

$K = 1$  – сродство к иониту обоих ионов одинаково.

Обычно для описания этого процесса применяют уравнение изотермы ионного обмена, предложенное Б.П. Никольским:

$$\frac{A_1^{1z_1}}{A_2^{1z_2}} = K_{1,2} \frac{a_1^{1z_1}}{a_2^{1z_2}},$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – активность сорбируемых ионов в ионите;

$a_1$  и  $a_2$  – активности ионов в жидкой фазе;

$z_1$  и  $z_2$  – заряды обменивающихся ионов;

$K$  – константа ионного обмена.

Отметим, что уравнение справедливо для следующих случаев: объем ионита не меняется вследствие ионного обмена; “каркас” ионита не меняется вследствие ионного обмена и не вступает в химическое взаимодействие с ионами раствора; не происходит молекулярной сорбции, а также сорбции противоположно заряженных ионов; разделяемые ионы малы по сравнению с микропорами ионита и беспрепятственно проникают внутрь частиц ионита.

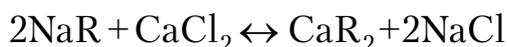
Ионы, поглощенные ионитом, можно десорбировать введением раствора, содержащего ион, который способен вступить в реакцию обмена с этим ионом, т.е. регенерировать. Регенерация катионитов проводится раствором кислот (для Н-катионитов) или солей. Аниониты регенерируют растворами гидроксида, хлорида или карбоната натрия, соляной кислоты.

Сильнокислотные катиониты обменивают свои ионы на все катионы, находящиеся в воде, а слабокислотные избирательно поглощают катионы слабых кислот. Высокоосновные аниониты способны к обмену анионов сильных и слабых кислот, а низкоосновные обменивают избирательно анионы сильных кислот.

Благоприятные факторы для работы ионообменных установок: оптимальный диаметр зерен ионита, достаточно высокий коэффициент набухания ионита, большая плотность активных групп в фазе ионита. Иногда для более полного использования ионита обработка воды ведется во взвешенном слое ионита. Обработка воды на катионитах называется катионированием, а на анионитах – анионированием.

Na-катионирование. Умягчение воды в этом процессе происходит в результате замены в эквивалентном количестве ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в обрабатываемой воде, на ионы  $\text{Na}^+$  катионита. Соли карбонатной жесткости, содержащиеся в воде, заменяются соответствующими солями натрия.

Метод Na-катионирования применяют для вод с небольшой карбонатной жесткостью. Если обозначить через  $\text{R}^-$  анион активной группы, фиксированный на матрице, то схемы уравнений реакций обмена, протекающих при Na-катионировании, можно записать следующим образом:

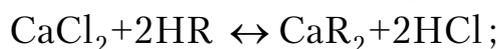
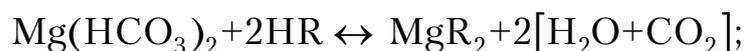
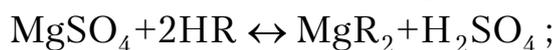
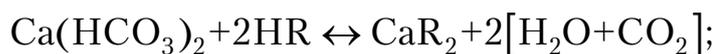


Na-катионитовые фильтры регенерируют 5–10%-м раствором хлорида натрия:



Растворы, образующиеся при регенерации, представляют собой отход производства. Умягченная вода имеет повышенную щелочность, поэтому ее дополнительно обрабатывают кислотами или смешивают с H-катионированной водой. При высокой исходной щелочности (более 3 ммоль-экв/л) и магниевой жесткости применяется комбинированный метод умягчения воды. Щелочность снижается предварительным известкованием, а затем вода подается на Na-катионитовый фильтр. Остаточная жесткость воды, умягченной Na-катионированием, уменьшается до 0,01 ммоль-экв/л и ниже.

H-катионирование. Сущность этого метода заключается в том, что ионы водорода H-катионита обмениваются на содержащиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В обработанной воде появляется эквивалентное количество свободных кислот:



H-катионирование применимо для вод с небольшой (до 1 ммоль-экв/л) некарбонатной жесткостью. Умягченная вода не содержит карбонатов, которые заменяются свободной угольной кислотой. Вследствие образования свободных кислот вода после обработки H-катионированием имеет кислую реакцию среды и является агрессивной по отношению к металлам. Для снижения избыточной кислотности угольную кислоту удаляют физическими методами или нейтрализуют воду на H- и Na-катионитовых фильтрах с последующим смешением одной и другой воды, исходя из величин щелочности и жесткости.

## 6. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ

Процесс обработки воды, проводимый для полного удаления патогенных и снижения общего числа микроорганизмов, называется обеззараживанием. Оно может осуществляться физическими и химическими методами. Обеззараживание воды физическими методами заключается в воздействии на микроорганизмы ультрафиолетовыми лучами, высокой температурой и др. К химическим методам относят: хлорирование, озонирование, обеззараживание воды солями тяжелых металлов.

### 6.1. Хлорирование воды

Хлорирование воды является наиболее распространенным, а иногда единственным процессом, используемым на очистных сооружениях для обеззараживания воды. При хлорировании воду обрабатывают хлором или препаратами, содержащими активный хлор (гипохлорит натрия, хлорная известь, оксид хлора(IV), хлорамины).

Впервые обработка хлором больших количеств воды была применена в Германии в 1894 г. А. Траубе, который использовал в качестве реагента хлорную известь. Благодаря хорошим результатам хлорирование воды вскоре получило повсеместное распространение. В 1910 г. в Англии, Германии, США, а затем и в других странах хлорная известь была заменена газообразным хлором.

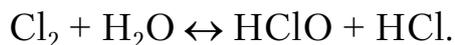
В России хлорирование воды в больших количествах впервые было осуществлено в 1910 г. как принудительная мера во время эпидемий холеры и брюшного тифа. Вначале воду хлорировали хлорной известью. Первые опыты по применению газообразного хлора были осуществлены в 1917 г. Однако широкое использование газообразного хлора для дезинфекции воды началось лишь в 1928-1930 гг., когда появились первые аппараты-хлораторы отечественной конструкции.

Хлор – ядовитый газ, в 2,45 раза тяжелее воздуха. При атмосферном давлении (0,1 МПа) хлор представляет собой газ зеленовато-желтого цвета с резким, неприятным запахом. Растворимость хлора в воде убывает с повышением температуры.

Температура воды, °С	0	1	20	25
Растворимость хлора, г/л	14,60	9,97	7,29	6,40

Хлор является очень активным элементом. Он взаимодействует почти со всеми металлами и многими неметаллами. Непосредственно с кислородом хлор не соединяется, но известны его оксиды ( $\text{Cl}_2\text{O}$ ;  $\text{ClO}_2$ ;  $\text{ClO}_3$ ;  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ), а также кислородосодержащие кислоты ( $\text{HClO}$ ;  $\text{HClO}_2$ ;  $\text{HClO}_3$ ;  $\text{HClO}_4$ ).

При растворении в воде протекает гидролиз хлора с образованием хлорноватистой и хлороводородной кислот:



Хлорноватистая кислота очень слабая, выделяется из солей при взаимодействии их даже с угольной кислотой, является сильным окислителем. В растворах диссоциирует с образованием гипохлорит-иона:



Константа диссоциации хлорноватистой кислоты при 18 °С равна  $3,7 \cdot 10^{-8}$ .

В зависимости от рН основными устойчивыми составляющими водных растворов хлора являются  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  (хлорноватистая кислота),  $\text{ClO}^-$  (гипохлорит-ион). Соотношение между этими формами соединений хлора в воде (в зависимости от рН) представлено на рис.6.1.

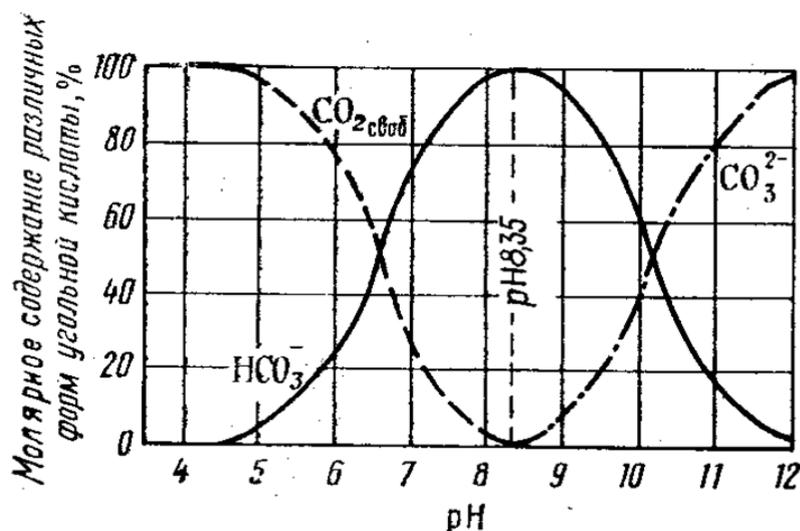


Рис. 6.1. Соотношение содержания различных форм хлора в воде в зависимости от рН

При рН 6,5-8,5 в воде содержатся преимущественно хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион. Нормальный окислительный потенциал хлорноватистой кислоты 1,63 В, а гипохлорит-иона – 0,4 В. Так как окислительно-восстановительный потенциал гипохлорит-иона меньше, то с повышением рН обеззараживающее действие хлора снижается. Самым сильным окислителем является хлорноватистая кислота; поэтому наилучшее обеззараживающее действие хлора наблюдается при рН ~ 6.

Механизм бактерицидного действия хлора и его кислородосодержащих соединений заключается во взаимодействии с составными частями клетки микроорганизма, в первую очередь с ферментами. Потеря биологической активности ферментов может происходить в результате реакций окисления, хлорирования, замещения. Изменения в структуре ферментов ведут к нарушению обмена веществ в клетке микроорганизма и ее отмиранию.

Количество хлора, содержащееся в реагенте и способное вступать в реакции взаимодействия с составными частями клеток микроорганизмов и другими примесями воды, характеризует концентрацию активного хлора. Содержание активного хлора в соединении рассчитывается на молекулярный хлор с учетом числа электронов, принятых окислителем при взаимодействии с йодидом калия в кислой среде:



Один электрон, принятый окислителем, соответствует содержанию активного хлора 35,5 г. Из уравнений реакций следует, что в реакциях (а), (б), (в) окислитель принимает по 2 электрона. Следовательно, одному молю каждого из этих веществ соответствует 71 г активного хлора.

Содержание активного хлора в хлорсодержащих веществах часто выражают в процентах и рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{nM}{M_0} 100 \%,$$

где  $M_0$  – молярная масса хлорсодержащего соединения;

$M$  – молярная масса хлора;

$n$  – число молей активного хлора в данном соединении.

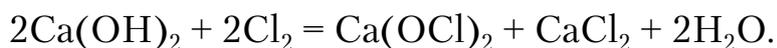
Кроме хлора для обеззараживания воды применяют гипохлориты натрия (или кальция), хлорную известь, хлорамины.

Гипохлорит натрия получают электролизом водного раствора хлорида натрия: хлор и гидроксид натрия реагируют с образованием данной соли:



Гипохлорит натрия получают также при непосредственном пропускании хлора в раствор гидроксида натрия.

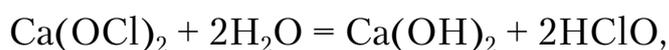
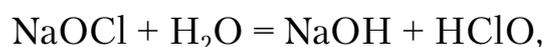
При действии хлора на гашеную известь получают хлорную известь:



Хлорная известь является химическим продуктом и представляет собой смесь гипохлорита и хлорида кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  и  $\text{CaCl}_2$ . Отметим, что при получении хлорной извести возможно также образование смешанной кальциевой соли хлорноватистой и хлороводородной кислот  $\text{CaCl}_2\text{O}$ , которой

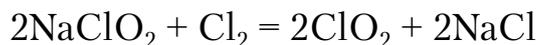
отвечает структурная формула  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Ca} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ .

При введении в воду хлорсодержащих веществ происходит их гидролиз с образованием хлорноватистой кислоты:



Гидролиз указанных солей протекает медленнее, чем гидролиз свободного хлора; поэтому образование  $\text{HClO}$  идет медленнее. Однако дальнейшее действие хлорноватистой кислоты такое же, как при растворении газообразного хлора в воде.

В практике обеззараживания воды используют также оксид  $\text{Cl}(\text{IV})$  или диоксид хлора  $\text{ClO}_2$ . Диоксид хлора – ядовитый газ желто-бурого цвета. Его получают непосредственно на водопроводных очистных сооружениях взаимодействием хлорита натрия с хлором или с хлороводородной кислотой:



Диоксид хлора обладает более сильным обеззараживающим действием, чем хлор. Нормальный окислительный потенциал диоксида хлора в кислой среде равен 1,5 В.

При обработке воды, содержащей фенол, не появляются хлорфенольные запахи, поскольку фенол практически полностью окисляется оксидом хлора(IV) до хинона и малеиновой кислоты, которые в малых концентрациях не имеют запаха и вкуса.

Применение диоксида хлора сдерживается его высокой реакционной способностью (взрывается при нагревании, ударе или соприкосновении со многими органическими веществами). Хлорирование воды

повышенными дозами хлора (перед очистными сооружениями) называют перехлориванием. Метод применяется в условиях, когда микробиологические свойства воды быстро и в больших пределах меняются, а также при высокой цветности природной воды, большом содержании в воде органических веществ и планктона. Перехлоривание используют в системах технического водоснабжения как средство против образования биологической пленки. Целесообразность применения перехлоривания в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения необходимо решить на основе технологических исследований и анализов. При этом надо особо принимать во внимание возможность образования хлорорганических соединений (тригалогенметанов). Это результат хлорирования воды, содержащей много органических веществ. Тригалогенметаны (хлороформ и другие соединения) – канцерогенные вещества, содержание которых в питьевой воде во многих странах нормируется стандартом. В частности, Всемирная ассоциация здравоохранения рекомендует норму 30 мг/л. Для предотвращения образования хлорорганических веществ при подготовке хозяйственно-питьевых вод рекомендуется отказаться от введения хлора до очистных сооружений (первичное хлорирование), заменить  $\text{Cl}_2$  на  $\text{ClO}_2$  или  $\text{O}_3$ , использовать окислители в комбинации с сорбентами. Например, по схеме:  $\text{O}_3$  – активный уголь – вторичное хлорирование.

Для обеспечения требуемого содержания в воде остаточного хлора после перехлоривания, а также в других случаях необходимо воду дехлорировать. С этой целью применяют физические и химические способы.

При физических способах избыток активного хлора выделяется из воды сорбентами или аэрированием. Используют угольные фильтры с толщиной слоя угля 2,5 м при скорости фильтрования 20–25 м/ч. Аэрирование дает положительные результаты при  $\text{pH} < 5$  и небольшом количестве удаляемого хлора. Поскольку многие соединения хлора не улетучиваются, эффективность аэрирования низка.

При химическом дехлорировании избыточный активный хлор связывается с сульфитом натрия или двуокисью серы.

Как известно, хлорамины по сравнению с молекулярным хлором органолептически менее ощутимы, их действие более долговременное, при наличии в воде фенолов они не образуют хлорфенольных запахов. С этой целью иногда целесообразно хлорировать с аммонизацией, т.е. подать в воду дополнительно к хлору аммиак. Технология аммонизации воды аналогична хлорированию жидким хлором. Аммиак также привозят на станцию в баллонах в сжиженном виде. При реакции  $\text{NH}_3$

с хлорноватистой кислотой в воде образуются моно- и дихлорамины. Следует учесть, что добавкой аммиака можно сэкономить до 60 % хлора, израсходованного для обеззараживания.  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$  перемешиваются в пропорции 1:4...1:10.

Если цель аммонизации – предотвращение образования хлорфенольного запаха, аммиак добавляется в воду за 2-3 мин до введения хлора (переаммонизация), если цель – снижение интенсивности хлорного запаха и привкуса, а также продление бактерицидного действия хлора, то аммиак добавляется после хлорирования (постаммонизация).

Большое значение в санитарной практике очистки воды приобретают неорганические и органические хлорамины.

К неорганическим хлораминам относят вещества, получающиеся в результате взаимодействия хлора с аммиаком ( $\text{NH}_2\text{Cl}$  – хлорамин,  $\text{NHCl}_2$  – дихлорамин).

Органическими хлораминами называют производные аммиака, у которых один атом водорода замещен органическим радикалом (R), а оставшиеся водородные атомы – хлором ( $\text{RNHCl}$ ;  $\text{RNHCl}_2$ ).

Амины, содержащие простые углеводородные радикалы (или так называемые амины жирного ряда) в большинстве случаев являются растворимыми в воде жидкостями. Некоторые из них дымят на воздухе, легко отщепляют хлор, обладают сильными окислительными свойствами.

К хлораминам ароматического ряда относят хлорамин Б и Т и дихлорамин Б, Т:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCl}$ ;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCl}_2$ .

Содержание активного хлора в дихлорамине Б составляет ~30 %.

Бактерицидное действие хлораминов обусловлено хлорноватистой кислотой или ее солями, образующимися при их гидролизе.

В некоторых случаях на водоочистных станциях используют хлорирование совместно с аммонизацией, что также можно рассматривать как процесс обработки воды хлораминами.

## 6.2. Хлоропоглощаемость воды. Выбор оптимальной дозы хлора

Эффект обеззараживания воды зависит от сочетания многих факторов, среди которых наибольшее значение имеют биологические особенности микроорганизмов, бактерицидное действие реагентов, условия, в которых происходит процесс обеззараживания.

Бактерицидная активность реагентов определяется окислительным потенциалом и способностью взаимодействовать с составными частями

клеток микроорганизмов. Обеззараживающее действие реагента зависит от таких свойств обрабатываемой воды, как рН, наличие органических и неорганических веществ, способных к окислению, взвешенных и коллоидных примесей. Энергично взаимодействуют с хлором азотсодержащие органические вещества и неорганические восстановители, такие, как сульфаты, сероводород, соединения железа(II), аммиак.

Общее количество хлора, которое расходуется на взаимодействие с окисляющимися примесями, определяет хлоропоглощаемость (хлороемкость воды). Она зависит от свойств примесей, содержащихся в обрабатываемой воде, времени контакта хлора с водой, температуры воды и количества добавленного хлора. Количество введенного хлора должно быть таким, чтобы после окисления примесей в воде остался некоторый избыток активного хлора – остаточный хлор. Наличие остаточного хлора в воде повышает бактерицидный эффект обеззараживания. Определение остаточного хлора в воде, не подвергающейся предварительному осветлению, проводится через каждые полчаса, а на установках с предварительным осветлением – через каждый час.

Ориентировочные дозы хлора для отдельных видов природных вод выбирают по окисляемости:

- 1) воды с окисляемостью до 10 мг/л (грунтовые, озерные и др.) имеют хлороемкость 0,6-2,5 мг/л;
- 2) воды с окисляемостью от 10 до 20 мг/л – 2,5-4,5 мг/л;
- 3) воды с окисляемостью выше 20 мг/л – от 5 мг/л и выше.

Хлоропоглощаемость воды определяется соотношением действия многих факторов и не является постоянной. Поэтому она, как и оптимальная доза хлора, определяется экспериментально. Для этого к воде прибавляют различные дозы хлора и определяют его концентрацию по истечении некоторого времени (обычно 30 минут). На основании опытных данных строят кривую хлороемкости (рис. 6.2).

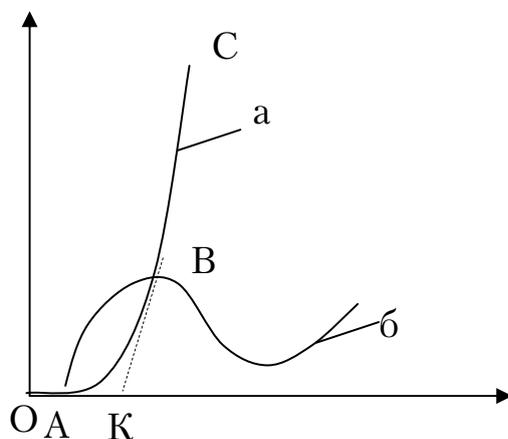


Рис. 6.2. Кривая хлороемкости

При малых дозах (участок ОА, рис. 6.2, а) концентрация остаточного хлора равна нулю. С увеличением количества добавленного хлора начинает появляться остаточный хлор, причем с некоторой концентрации (т. В, см. рис. 6.2, а) он становится прямо пропорциональным концентрации вводимого хлора. Экстраполяция линейного участка ВС (см. рис. 6.2, а) на ось абсцисс дает на последней отрезок ОК, соответствующий полной хлороемкости или хлоропоглощаемости воды.

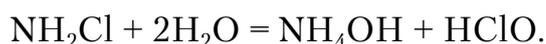
Во избежание образования хлорфенольных запахов и привкусов при хлорировании речной воды, содержащей примеси фенолов, применяют хлорирование с аммонизацией. При реакции  $\text{NH}_3$  с хлорноватистой кислотой в воде образуются моно- и дихлорамины. Следует учесть, что добавкой аммиака можно сэкономить до 60 % хлора, израсходованного для обеззараживания.  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}_2$  перемешиваются в пропорции 1:4...1:10.

Если цель аммонизации – предотвращение образования хлорфенольного запаха, аммиак добавляется в воду за 2–3 мин до введения хлора (переаммонизация), если цель – снижение интенсивности хлорного запаха и привкуса, а также продление бактерицидного действия хлора, то аммиак добавляется после хлорирования (постаммонизация).

Аммонизация осуществляется введением в очищаемую воду аммиака. Вводимый хлор образует с аммиаком хлорамины по следующему уравнению:



Хлорамины в воде гидролизуются, образуя хлорноватистую кислоту:



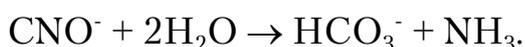
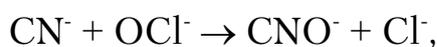
Медленный гидролиз хлорамина приводит к постепенному поступлению  $\text{HClO}$  в воду, что обеспечивает его более эффективное бактерицидное действие.

При хлорировании с аммонизацией вначале вводится аммиак, а затем хлор. Доза хлора определяется пробным хлорированием с таким расчетом, чтобы через 30 минут содержание остаточного хлора в воде было не менее 0,3 и не более 0,5 мг/л.

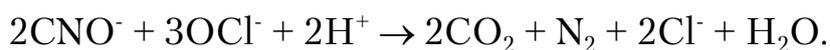
В водах, содержащих аммиак или аммонийные соли, кривая хлороемкости имеет иной вид (см. рис. 6.2, б). Объясняется это тем, что процесс гидролиза хлораминов протекает медленнее, чем свободного хлора, поэтому вначале остаточный активный хлор увеличивается (при этом медленный гидролиз хлораминов объясняет более крутой подъем графика, изображенного на рис. 6.2), достигая максимума, а затем из-за

протекания в системе химических реакций\* уменьшается (минимум на кривой, см. рис. 6.2, б). (Отметим, что хлорамины даже в малых концентрациях токсичны для рыб и других водных организмов.)

Высокая окислительная способность хлора и его производных позволяет применить их для очистки сточных вод от органических и некоторых неорганических примесей. Скорость и глубина реакции зависят не только от природы примесей, но и от температуры, pH, концентрации окислителя, времени контакта и т.д. Наиболее эффективно используется хлор и его производные для очистки от цианидов, сероводорода и др. Иногда в качестве катализатора применяется активированный уголь. В щелочной среде (при pH=9-10) разрушение цианидов под действием гипохлорита осуществляется за 1-3 минуты по реакциям:



При pH=6,6 оксидцианиды могут окисляться до нетоксичных цианатов:



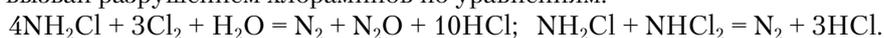
Несмотря на простоту и компактность установок для хлорирования воды, доступность и дешевизну хлора и его производных, применение метода очистки сточных вод активным хлором может иметь лишь ограниченное применение. Связано это с недостаточной глубиной окисления органических примесей, образованием токсичных хлорорганических соединений, необходимостью использования высоких доз активного хлора, высокой токсичностью самого хлора.

Тем не менее хлор все еще широко применяется в обеззараживании воды. 90 лет хлор был единственным химическим дезинфицирующим средством очистки воды от болезнетворных бактерий и вирусов.

В свою очередь, процесс обеззараживания может вносить новые токсикологические эффекты. Так, среди веществ, идентифицированных при хромато-масс-спектрометрическом анализе экстрагируемых органических веществ в питьевой воде г.Москвы, большое беспокойство вызывают хлорогранические соединения, составляющие значительную часть обнаруженных в воде веществ. Показано, что присутствие большинства соединений в питьевой воде обусловлено ее дезинфекцией с помощью хлорирования, а их состав и количество определяются временем контакта природной воды с хлором. Среди

---

\*Не существует единого мнения о причинах появления минимума на рис. 6.2, б. Есть мнение, что минимум вызван разрушением хлораминов по уравнениям:



хлорсодержащих соединений имеются соединения, обладающие мутагенной и канцерогенной активностью. Так, из 32 городов, обследованных в странах бывшего СССР, в 72 % качество питьевой воды не отвечает требованиям ВОЗ по содержанию хлороформа (превышение в 60 раз); максимальное превышение допустимого содержания тетра-хлорэтилена составляло до 4 раз, а тетрахлорида углерода – до 10 раз.

Обследование питьевой воды различных городов по их суммарной мутагенной активности (СМА) выявило значительные колебания этого показателя в различных городах и в различные сезоны года. Как правило, мутагены возникали в процессе водоподготовки и отсутствовали в исходной воде. В большинстве случаев СМА отмечалась в весенне-летний период и практически отсутствовала в осенне-зимний, что указывает на биогенное происхождение мутагенной активности.

В настоящее время хлорирование вообще ставится под сомнение. Известно, что для достижения дезинфицирующего эффекта необходимо использовать избыток хлора (иначе не обеспечивается полное обеззараживание сточных вод), однако при этом в водоем поступает избыточное количество свободного хлора, который при концентрации более 0,1 мг/л оказывает токсическое действие на рыб, снижает органолептические и вкусовые качества воды, обладает сильными коррозионными свойствами. Кроме того, при наличии в сточных водах аммиака при взаимодействии его с хлором образуются токсичные хлорамины ( $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ). Имеются данные, свидетельствующие о низкой эффективности использования хлора для дезинфекции вод, сбрасываемых в водоем. Показано, что эффект обеззараживания с помощью хлора носит кратковременный характер: через 5-7 дней содержание бактерий в водоеме, куда сбрасывались хлорированные воды, восстанавливается до того же уровня, что и при сбрасывании вод без обработки хлором. Применение хлора может быть оправдано (с оговорками) для обработки воды в бассейнах, на станциях питьевого водоснабжения и в замкнутых циклах водопользования. В поисках альтернативных путей обеззараживания воды с применением сильных окислителей большие надежды возлагаются на озон.

### 6.3. Озонирование воды

Бактерицидные свойства озона были установлены в конце XIX в., но практическое его использование для обеззараживания воды относится к началу XX в. В 1911 г. была пущена в эксплуатацию фильтровально-озонная станция в Петербурге (самая крупная в то время установка в мире). Она обеспечивала обработку до 50000 м<sup>3</sup> воды

в сутки. Однако начавшаяся война не позволила обеспечить поддержание станции на необходимом техническом уровне. Озолирующая установка была остановлена, а для обеззараживания воды стали применять хлорирование.

Озон является аллотропическим видоизменением кислорода. При обычных условиях озон – газ, тяжелее воздуха, при нормальном давлении и температуре 0 °С масса озона равна 2,22 кг/м<sup>3</sup> (масса сухого воздуха при тех же условиях – 1,3 кг/м<sup>3</sup>). Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: в 100 объемах воды при 0 °С растворяется 49 объемов озона. Растворимость озона в воде (как и всякого газа) зависит от его парциального давления над водой и от температуры воды. Часто на практике для определения растворимости озона при данной температуре пользуются коэффициентом распределения его ( $R_t$ ) между воздушной и жидкой фазами при одной и той же температуре:

$$R_t = \frac{\text{Количество } O_3, \text{ мг в 1 л воды при } t, \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{Количество } O_3, \text{ мг в 1 л воздуха при той же температуре}}.$$

Зная величину коэффициента распределения, можно рассчитать возможную концентрацию озона в воде при наступлении равновесия. Величина  $R_t$  зависит от температуры и составляет 5 и 2,4 соответственно при 0 и 25 °С. Растворимость озона в природных водах зависит от рН среды и растворенных веществ. Например, повышенная щелочность воды снижает его растворимость.

В природе озон образуется в атмосфере при грозовых разрядах (чем объясняется специфический запах свежести после грозы).

В промышленности озон получают пропуская электрический разряд (при напряжении 10 кВ) через воздух или кислород:



Производительность озонатора в зависимости от его размеров – от 10 г до 10 кг озона в час. Имеются разработки озонаторов производительностью до 100 кг озона в час.

При озонировании основные эксплуатационные затраты связаны с расходом электроэнергии на получение озона: в современных озонаторах расход электроэнергии составляет 23 кВт·ч/кг, тогда как на получение хлора идет 1,46 кВт·ч/кг.

Озонно-воздушная или озонно-кислородная смеси, содержащие более 10 % озона взрывоопасны. Чистый озон взрывается с огромной силой от самых ничтожных импульсов.

Озон относится к газам первого класса токсичности. Предельно допустимая концентрация его в воздухе  $10^{-4}$  мг/л. Органолептически он обнаруживается в концентрации  $4-1,5 \cdot 10^{-3}$  мкг/л. Токсичное действие этого газа определяется его концентрацией и временем воздействия на организм. При вдыхании воздуха с концентрацией озона  $4 \cdot 10^{-4}-2 \cdot 10^{-3}$  мг/л в течение 1-2 часов появляется сухость во рту. Длительное вдыхание в течение нескольких часов воздуха с концентрацией озона  $8 \cdot 10^{-3}-9 \cdot 10^{-3}$  мг/л приводит к отеку легких.

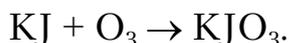
Пребывание в атмосфере озона с концентрацией  $12 \text{ г/м}^3$  более 1,5 часов представляет большую опасность для жизни. Помимо дыхательных путей озон сильно раздражает слизистые оболочки глаз, вызывает головные боли.

Качественно обнаружить озон можно с помощью красной лакмусовой или крахмальной бумаги, пропитанной раствором йодида калия. При действии на них озона протекает следующая реакция:



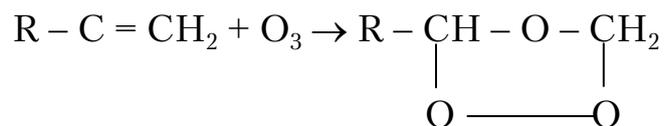
В присутствии озона бумага синее: лакмусовая – от наличия КОН, а крахмальная – от присутствия молекулярного йода.

Количественно озон определяют пропусканием определенного объема газа через раствор йодида калия, содержащий тетраборат натрия (для создания щелочной реакции среды). В этих условиях озон нацело связывается по реакции



По количеству образовавшегося йодноватокислого калия определяют содержание озона в газе.

Окислительное действие озона связано с протеканием процессов двух типов: прямого молекулярного взаимодействия с веществом и через промежуточные свободные радикалы. Озон реагирует с донорами водорода и насыщенными органическими соединениями с образованием свободных радикалов; при наличии у органического соединения двойной связи озон присоединяется к ней с образованием реакционноспособных озонидов:



Бактерицидное действие озона связано с его высоким окислительным потенциалом и легкостью его диффузии через клеточные

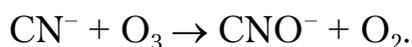
мембраны микроорганизмов. Он окисляет органические вещества микробной клетки и приводит ее к гибели.

Благодаря высокому окислительному потенциалу (2,076 В)\* озон обладает более сильным окислительным действием, чем хлор (1,36 В). Озон действует на бактерии быстрее хлора, и расход его меньше.

Исследованиями установлено, что при содержании в 1 мл исходной воды ~300 БГКП (бактерии группы кишечной палочки) доза озона в 1 мг/л снижает их число на 86 %, а доза в 2 мг/л обеззараживает воду почти полностью.

Отметим, что озон оказывает губительное действие на многие гидробионты. Достаточной дозой озона для гибели водорослей является 0,5-1 мг/л. Очень чувствительны к озону пиявки, которые погибают при дозе 1 мг/л. Для полной гибели дафний, коловраток требуется около 2 мг/л озона.

Озон применяют для деструктивного окисления органических веществ, а также для очистки сточных вод от цианидов, роданидов, сероводорода, мышьяка и других токсичных веществ. Так, при рН > 13 эффективно протекает окисление цианида:



При очистке многокомпонентных стоков начальная скорость очистки пропорциональна концентрации  $\text{O}_3$  и величине ХПК (химическое потребление кислорода). После удаления 50-75 % легкоокисляемых органических веществ скорость окисления оставшихся загрязнений резко падает. Как правило, при озонировании бытовых стоков наиболее интенсивно процесс протекает в первые 20-30 минут, после чего скорость процесса лимитируется способностью озона вступать в реакцию с трудноокисляемыми соединениями. Увеличение времени озонирования приводит к значительному повышению удельного расхода озона.

Дозы озона, обеспечивающие полное окисление органических соединений до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , достигают значительных величин. Например, для полной деструкции фенола требуется 7,14 мг  $\text{O}_3$ /мг или 14 моль  $\text{O}_3$  на 1 моль фенола. Проводить такой процесс на практике экономически невыгодно.

Тем не менее озон применяется для деструктивного окисления органических веществ в сточных водах целлюлозно-бумажных производств, для разрушения хлорированных углеводов, для очистки стоков от нефтепродуктов, СПАВ, нитросоединений, канцерогенных веществ, для доочистки биологически очищенных сточных вод. Кроме

---

\*Электродные потенциалы соответствуют рН=7 и парциальному давлению газов, равному атмосферному давлению.

того, озон может использоваться для очистки природных вод от гумусовых веществ, от продуктов отмирания сине-зеленых водорослей. Обычно  $O_3$  применяют для подготовки питьевой воды.

Большое значение имеет использование  $O_3$  для деструкции пестицидов: дихлофоса, метафоса, севина и пр. Продуктами окисления этих соединений являются либо нетоксичные вещества, либо  $CO_2$ . Например, дихлофос легко разлагается небольшими ( $0,2$  мг  $O_3$ /мг) дозами окислителя (отметим, что при хлорировании дихлофос образует высокотоксичные хлорпроизводные). Полное разложение севина происходит при  $0,5$  мг  $O_3$ /мг.

Таким образом, метод озонирования, несмотря на дороговизну, имеет ряд преимуществ. Озонирование позволяет разрушать загрязнения, которые не подвергаются окислению хлором или биологическим способом. Сочетание озонирования с другими методами очистки промышленных сточных вод, такими, как УФ-излучение, обработка воды  $O_3$  совместно с  $H_2O_2$  с последующим биологическим окислением частично окисленных веществ, делает озонирование одним из перспективных методов очистки не только в экологическом, но и в экономическом аспекте. Экономически применение  $O_3$  оправданно еще и тем, что после озонирования сточных вод требуется использование более низких доз коагулянтов, повышаются скорость и глубина очистки, разрушаются токсичные вещества, деструкция которых не достигается другими методами.

## 7. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

### 7.1. Очистка воды коагуляцией

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 – по характеру 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. Растворы ВМС, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, обладают в то же время многими признаками 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, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходят 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. 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.

Химическая конденсация основана на выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако, в отличие от физических методов, 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:



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

**Двойной электрический слой.** Особые электрические свойства дисперсных систем были впервые обнаружены профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1808 г. Исследуя закономерности электролиза, Рейсс, чтобы предотвратить взаимодействие продуктов электролиза, разделил анодное и катодное пространство в U-образной трубке диафрагмой из толченого песка. При пропускании электри-

ческого тока через эту систему Рейсс обнаружил перенос жидкости из анодного в катодное пространство. Такое явление получило название электроосмоса. Движение в электрическом поле частиц дисперсной фазы – электрофорез – было обнаружено Рейссом в аналогичных экспериментах с тем отличием, что роль пористой диафрагмы играла высокодисперсная глина.

Позднее в 1859 г. Квинке наблюдал явление, обратное электроосмосу, – возникновение электрического тока и разности потенциалов при протекании жидкости через пористую диафрагму. Это явление получило название тока и потенциала протекания.

Явление возникновения электрического тока и разности потенциалов при оседании частиц в поле силы тяжести было обнаружено в 1878 г. Дорном и названо током и потенциалом седиментации. Эта группа эффектов, в которых проявляется взаимосвязь электрических процессов и относительного перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, носит общее название электрокинетических явлений. Квинке первым высказал предположение о том, что возникновение электрокинетических явлений связано с пространственным разделением зарядов вблизи поверхности фаз.

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

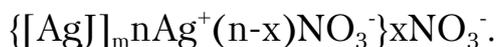


В зависимости от условий (температура, скорость сливания и др.) образуются микрокристаллики AgJ большей или меньшей дисперсности. После окончания реакции в растворе присутствуют ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{J}^-$ , и их концентрации связаны произведением растворимости (для AgJ –  $\text{ПР}_{\text{AgJ}} = 10^{-16}$ ). Если исходные компоненты были взяты не в стехиометрических соотношениях, то один из этих ионов (например  $\text{Ag}^+$ ) 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 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  $\text{NO}_3^-$ ). Ионы, образующие внутреннюю обкладку и вызывающие возникновение межфазного потенциала (в данном примере  $\text{Ag}^+$ ),

называют потенциалопределяющими. Они достраивают кристаллическую решетку в том случае, если входят в ее состав ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{J}^-$ ) или являются изоморфными ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ).

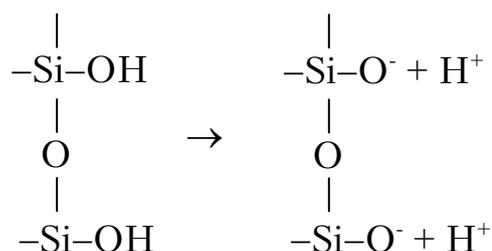
Такие образования, называемые мицеллами гидрофобных зелей, изображают с помощью химических формул:



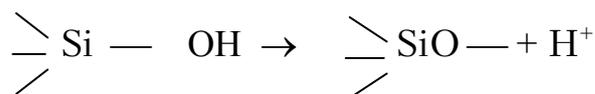
Отметим, что помимо описанной "достройки" поверхности твердой фазы ионами, присутствующими в дисперсионной среде, существуют и другие причины возникновения двойного электрического слоя.

1. Переход какого-либо иона из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия. Например, при опускании пластинки серебра в раствор  $\text{AgNO}_3$  с достаточно малой концентрацией ионов  $\text{Ag}^+$  на поверхности металла возникает отрицательный заряд за счет перехода ионов  $\text{Ag}^+$  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:



При этом ионы  $\text{H}^+$  образуют внешнюю обкладку у поверхности твердой фазы. Возникает ДЭС с внутренней обкладкой  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{SiO}^- \\ \diagup \end{array}$ , 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 (см. далее коагулянты, подразд. 7.2).

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  $\varphi^0$  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  $\varphi^0$  не может быть определено экспериментально). Вследствие малого радиуса действия адсорбционных сил можно условно выделить в двойном электрическом слое две основные части (рис.7.1): более близкую к поверхности "плотную" часть, где адсорбционные силы существенны, и более удаленную "диффузную" часть, где ими можно пренебречь.

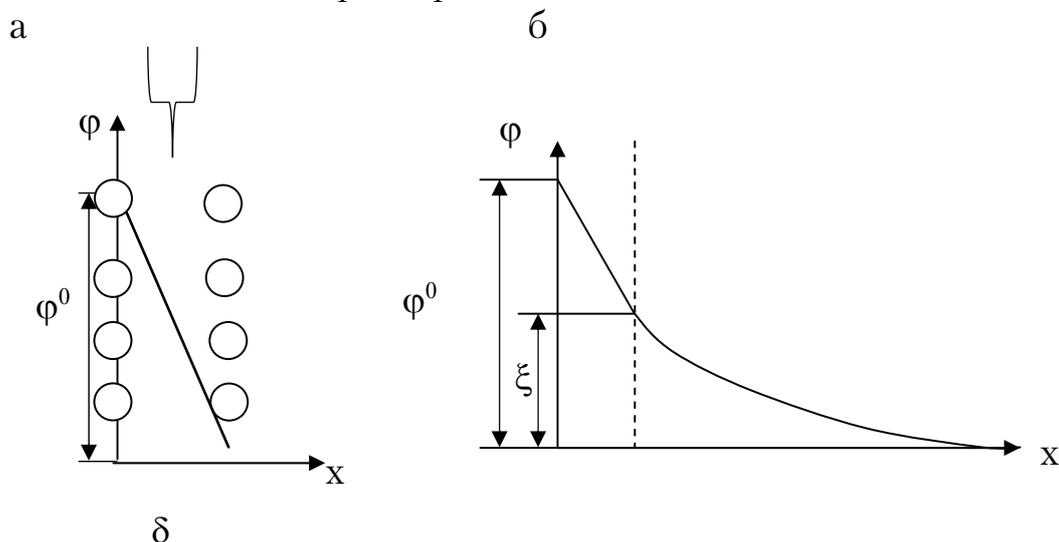


Рис. 7.1. Модель строения ДЭС:  
а – модель Гельмгольца; б – модель Гуи и Чэпмена

Для описания явлений, обусловленных существованием ДЭС, рассмотрим более детально его строение.

В соответствии с простейшей моделью Гельмгольца двойной электрический слой является как бы плоским конденсатором (рис.7.1а), одна обкладка которого образована ионами, закрепленными на самой твердой поверхности (потенциалопределяющими ионами), другая, несущая противоположный заряд, находится в жидкой фазе на некотором расстоянии ( $\delta$ ) 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.

Приведенная схема не объясняет ряда особенностей электрокинетических явлений. Согласно данной модели поверхность скольжения

(условная граница смешения жидкой и твердой фаз относительно друг друга) проходит между обкладками "конденсатора", и обнаруживаемый при электроосмосе или электрофорезе электрокинетический потенциал ( $\xi$ ) должен был бы соответствовать термодинамическому. Однако опыты показали, что электрокинетический потенциал не только, как правило, меньше термодинамического, но и изменяется под влиянием различных факторов иначе.

Значительным шагом вперед явилась теория ДЭС, предложенная независимо друг от друга Гуи (1910 г.) и Чэпменом (1913 г.). Согласно этой теории противоионы не сосредоточены только у межфазной поверхности, образуя монослой, а рассеяны в жидкой фазе (рис.7.2б). При этом электростатическое (кулоновское) притяжение к поверхности уравнивается тепловым движением ионов (диффузией). Устанавливаемое равновесное распределение образует вблизи поверхности твердой фазы "облако" электрических зарядов с убывающей плотностью, аналогичное распределению плотности газов в атмосфере.

Для анализа коллоидно-химических явлений особенно важно поведение функции  $\varphi(x)$ . В случае слабозаряженной поверхности  $\varphi(x) \approx \varphi_0 e^{-x/\delta}$ , то есть потенциал в диффузном слое пропорционален потенциалу поверхности и экспоненциально падает с увеличением расстояния от поверхности.

Величину  $1/\delta = \kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0KT}{2z^2e^2n_0}}$  называют толщиной ионной атмосферы.

Величина  $\delta$ , обратная толщине ионной атмосферы характеризует снижение потенциала по мере удаления от поверхности. Чем выше концентрация электролита в системе и больше значение  $\delta$ , тем более резко падает потенциал при удалении от поверхности раздела фаз (рис. 7.2).

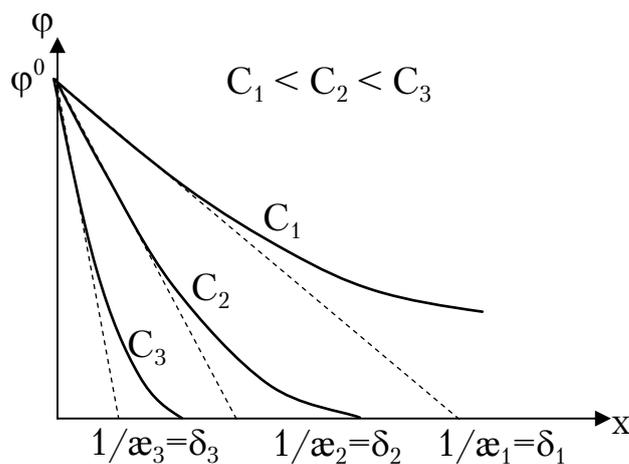


Рис. 7.2. Строение ДЭС

**Электрокинетический потенциал.** Изменение свойств дисперсионной среды вблизи поверхности твердого тела имеет существенное значение при анализе электрокинетических явлений. Так, образование вблизи поверхности закрепленного или малоподвижного слоя дисперсионной среды (толщиной  $\Delta$ ) эквивалентно тому, что в движение (под действием электрического поля, например) относительно поверхности вовлекается не весь двойной слой, а только некоторая его часть. Таким образом, 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 остальной части, в которой реализуется смещение.

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

1. Индифферентные электролиты не изменяют  $\phi_0$ -потенциал, но влияют на  $\xi$ -потенциал. Такие электролиты не содержат ионов, входящих в состав решетки твердой фазы или изоморфных ей. В зависимости от соотношения величины зарядов противоположных исходного двойного слоя и соответствующих им по знаку ионов вводимого электролита можно выделить:

а) электролиты, содержащие те же ионы, что и противоположные исходного двойного слоя. Добавление таких электролитов приводит к изменению толщины ионной атмосферы (увеличению  $z$ ). Это сжатие двойного электрического слоя проявляется тем сильнее, чем выше концентрация введенного электролита. Сжатие двойного слоя приводит к уменьшению  $\xi$ -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 противоположных двойного слоя. Заряд противоположных и вводимых ионов одинаков. Введение подобных электролитов наряду со сжатием двойного слоя и уменьшением  $\xi$ -потенциала сопровождается ионным обменом: вытеснением противоположных, первоначально находившихся в двойном слое, и вхождением в него новых противоположных из добавленного электролита;

в) электролиты, содержащие ионы, величина заряда которых отличается от заряда противоположных 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 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.

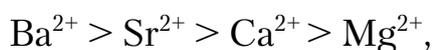
2. Электролиты, содержащие специфически адсорбирующиеся ионы.

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  $\xi$ -потенциал и интенсивность проявления электрохимических эффектов. Соответственно одинаково заряженные ионы могут быть расположены в ряды по степени их влияния на электрокинетические явления и их способности к взаимному вытеснению из двойного электрического слоя, а также по их коагулирующей способности. Такие ряды ионов с убывающей адсорбционной способностью носят название лиотропных рядов:



то есть адсорбционная способность противоионов возрастает с их радиусом. Аналогичная зависимость наблюдается

– для двухвалентных катионов:



– одновалентных анионов:



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  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , 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 сильноадсорбирующихся ионов заключается в том, что в этом случае может наблюдаться не только падение, но и рост  $\xi$ -потенциала. Это происходит, если высокий адсорбционный потенциал присущ коиону вводимого электролита. С другой стороны, сильноадсорбирующиеся 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  $\xi$ -потенциал изменяет свой знак. Например, при изучении электрофореза установлено, что по мере увеличения концентрации электролита происходит падение  $\xi$ -потенциала, и при некотором значении концентрации, называемом изоэлектрической точкой, электрокинетический потенциал становится равным нулю. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к изменению знака электрокинетических эффектов (например, эффекта, обнаруживаемого по изменению направления движения частиц дисперсной фазы). Подчеркнем, что в данном случае это связано с изменением знака  $\xi$ -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  $\varphi_d$  при постоянном значении термодинамического потенциала поверхности  $\varphi_0$ ;

в) Неиндифферентные электролиты, то есть электролиты, способные изменять величину термодинамического потенциала поверхности ( $\varphi_0$ -потенциала). Такие электролиты содержат ионы, способные входить в состав решетки твердого тела.

## 7.2. Устойчивость коллоидных систем

Современная теория устойчивости, развитая Дерягиным совместно с Ландау, получила всеобщее признание. Несколько позже теоретическая разработка, приводящая к тем же результатам, была осуществлена Фервеем и Овербеком. Поэтому современная теория устойчивости носит имя указанных ученых и известна в литературе как теория ДЛФО.

Теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия вандерваальсовых сил притяжения ( $U_{\text{пр}}$ ) и электростатических сил отталкивания ( $U_{\text{от}}$ ) между частицами. Полная энергия двух взаимодействующих частиц определяется формулой

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{от}}.$$

Результатирующий знак для  $U$  заранее из вида уравнения предсказать нельзя, поскольку  $U_{\text{от}}$  имеет экспоненциальный характер, а  $U_{\text{пр}}$  – степенной. На малых расстояниях между частицами (при  $h \rightarrow 0$ )  $U_{\text{от}} \rightarrow \text{const}$ , а  $U_{\text{пр}} \rightarrow \infty$  (рис.7.3) (без учета сил отталкивания электронных оболочек). Следовательно, на малых расстояниях преобладает притяжение. На больших расстояниях также преобладает притяжение, поскольку степенная функция убывает значительно медленнее, чем экспонента. На средних расстояниях может преобладать отталкивание (в разбавленных растворах). В этом случае на кривой  $U(h)$  появляются потенциальный барьер и два минимума.

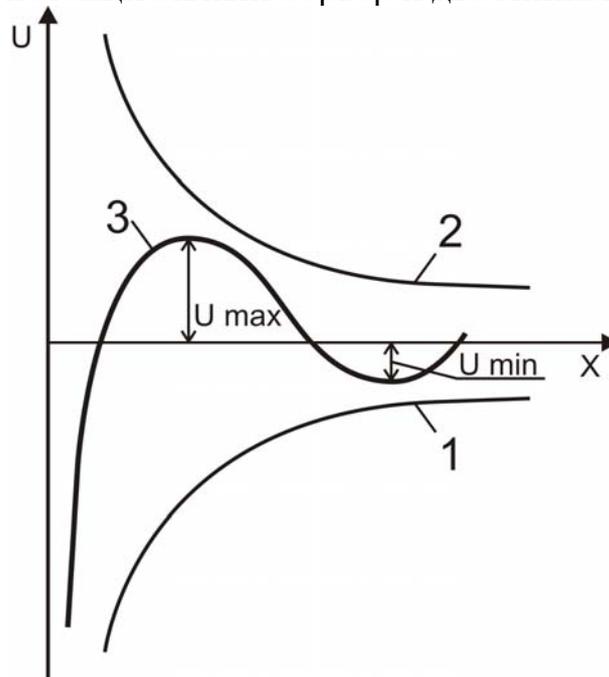


Рис. 7.3. Энергия взаимодействия двух частиц

Возможность сближения частиц в элементарном акте определяется высотой барьера и глубиной ям. Рассмотрим следующие типичные случаи.

1. Если высота барьера, а также глубина второго минимума невелики ( $\leq kT$ ), частицы сближаются в броуновском движении до наименьшего возможного расстояния (порядка долей нм). Такие системы неустойчивы и коагуляция идет в большинстве случаев необратимо, поскольку глубина первого минимума обычно много больше  $kT$ . Снижение высоты барьера может быть вызвано, например, увеличением  $C$  и  $\alpha$ .

2. Если высота барьера велика ( $\gg kT$ ), а глубина второго минимума мала ( $\leq kT$ ), частицы не могут преодолеть барьера и расходятся без агрегирования. Это случай агрегативно-устойчивой системы.

3. Если глубина второго минимума достаточно велика ( $\gg kT$ ), то независимо от высоты барьера происходит так называемое дальнейшее взаимодействие двух частиц, фиксируемых на расстоянии, отвечающем второму минимуму. При этом устанавливается своеобразная гибкая связь – две частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную и продолжают существовать в виде "пары", совершающей совместное броуновское движение. К этой паре могут присоединяться другие частицы с образованием тройников и более сложных структур. Частицы, связанные на столь больших расстояниях, приобретают фазовую устойчивость, и система в целом сохраняет свою дисперсность.

Большой интерес для теории и практики представляет разработка теории гетерокоагуляции. Одним из типичных случаев гетерокоагуляции является так называемая взаимная коагуляция разноименно заряженных частиц. Этот процесс широко используют для практического разрушения дисперсных систем, особенно важного в связи с проблемой очистки природных и промышленных вод.

### **Определение оптимальных условий очистки воды коагуляцией.**

Процессы коагуляции применяют в водоподготовке и при очистке сточных вод различных предприятий как для интенсификации механической очистки, так и для удаления коллоидных примесей и обесцвечивания вод, содержащих высокомолекулярные окрашенные примеси. Коагуляционная очистка, которая признана эффективной при очистке сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов (ЦБК), в настоящее время применяется в России только на Байкальском и Селенгинском ЦБК. В качестве коагулянтов на практике в основном используют соли алюминия ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $NaAlO_2$  и др.) и железа ( $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$  и др.).

Несмотря на развитие современных теорий коагуляции, единого теоретического подхода к выбору оптимальных условий проведения коагуляционной очистки не существует. Это объясняется поликомпонентностью состава природных и сточных вод, а также его разнообразием.

В связи с этим очень часто для ориентировочного определения дозы коагулянта на практике пользуются эмпирическими формулами. В отечественной практике дозу сульфата алюминия определяют по формулам:

$$D_k = 4\sqrt{Ц}; \quad D_k = 4\sqrt{M},$$

где  $D_k$  – доза безводного сульфата алюминия, мг/л;

Ц – цветность воды в градусах платиново-кобальтовой шкалы;

М – содержание взвешенных веществ в исходной воде (мутность), мг/л.

Однако расчет дозы коагулянта по этим формулам часто не дает достоверных результатов. Поэтому определение дозы коагулянта в каждом отдельном случае проводят экспериментально, то есть пробным коагулированием сточной воды.

В настоящее время в России и странах СНГ общепринятым является метод пробного коагулирования. Согласно этому методу, сначала определяют оптимальную дозу коагулянта для данной воды без регулирования рН, а затем находят оптимальную дозу извести при данной дозе коагулянта.

В зарубежной практике широко используется метод "Jar test". Отличие последнего от оптимального метода состоит в том, что после нахождения оптимальной дозы коагулянта проводят определение оптимальной области рН ( $pH_{\text{опт}}$ ) при найденной оптимальной дозе коагулянта. Существенным недостатком обоих методов является принятие положения о независимости  $pH_{\text{опт}}$  от дозы коагулянта, что является не обоснованным, а часто ошибочным.

В работе\* исследования агрегативной устойчивости сульфатного лигнина (СЛ) в присутствии  $AlCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$ , проведенного методом спектрофотометрии и предложен модифицированный метод пробного коагулирования. На рис. 7.4 представлены результаты исследования эффективности коагуляционного выделения СЛ из его водного раствора (рН 11,7) в присутствии  $AlCl_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$ .

---

\*А.В. Лоренцон, Ю.М.Чернобережский, А.Б.Дягилева // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. №1. С.94-96.

Из рис. 7.4 видно, что при использовании  $AlCl_3$  во всем исследуемом диапазоне доз коагулянта эффективность очистки равна нулю. При применении  $Al_2(SO_4)_3$  оптимальная доза коагулянта составляет  $\sim 90$  мг/л. Согласно существующим методикам далее необходимо провести определение  $pH_{\text{опт}}^H$  при этой дозе коагулянта.

Исследование зависимости эффективности коагуляционной очистки от  $pH$  для каждой из применяемых доз коагулянта свидетельствует о том, что эта доза значительно завышена, так как при дозе  $Al_2(SO_4)_3$  20 мг/л эффективность очистки достигает 80 % (при  $pH=4,5$ ), а при 40 мг/л – 85 % (при  $pH=6$ ). При использовании хлорида алюминия (при тех же дозах коагулянта и значениях  $pH$ ) эффективность очистки еще выше.

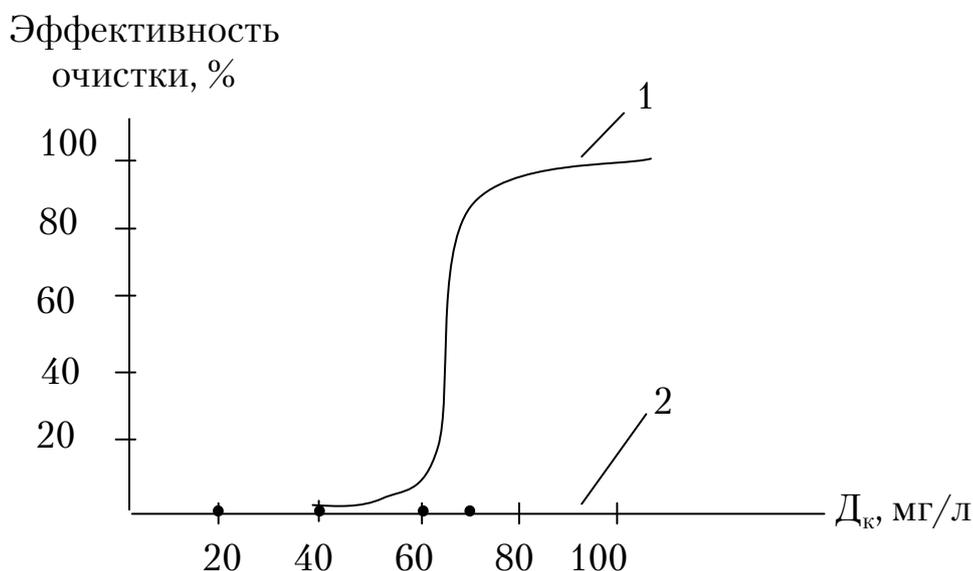
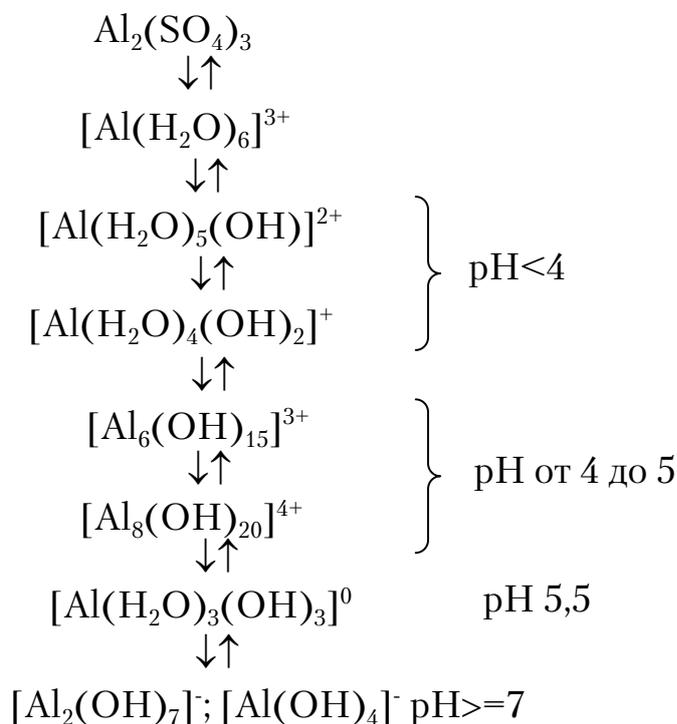


Рис. 7.4. Зависимость эффективности очистки сточной воды (раствор СЛ в 0,01 н NaOH) от дозы коагулянта (мг/л):  
1 –  $Al_2(SO_3)_3$ ; 2 –  $AlCl_3$

Таким образом, оптимальная область  $pH$  не является одинаковой для всех доз коагулянта.

Изменение  $pH_{\text{опт}}^H$  с увеличением дозы коагулянта может быть обусловлено сменой основных механизмов коагуляции, вызванных гидролизом сульфата алюминия с образованием сложных ионов, заряд которых зависит от значения  $pH$  среды. Схематически Ф. Винклер

располагает продукты гидролиза  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в порядке возрастания pH по следующей схеме:



Из всех продуктов гидролиза особенно важными являются координационные соединения с шестью и восемью атомами, которые с нейтральными частицами  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$  образуют сетчатую положительно заряженную структуру, способствующую процессу коагуляции отрицательно заряженных частиц СЛ или других примесей, содержащихся в природной воде.

Модифицированный метод пробного коагулирования требует определения:

- исходных характеристик воды (pH, цветность, мутность и др.);
- ориентировочной дозы коагулянта с использованием эмпирических формул;
- зависимости эффективности очистки воды от pH для ряда доз коагулянта, включающего ориентировочную дозу;
- оптимальной дозы коагулянта и условий проведения процесса очистки воды из данных в соответствии с требованиями, предъявляемыми к очищенной воде (pH, концентрация остаточного алюминия и др.).

Указанный подход позволяет снизить суммарные затраты предприятий, необходимые для очистки воды коагуляцией.

### 7.3. Флокулянты

Процесс коагуляции можно ускорить добавлением к воде веществ, называемых флокулянтами. Метод флокуляции основан на использовании высокомолекулярных веществ для ускорения процесса хлопьеобразования и увеличения скорости осаждения хлопьев. Часто флокулянты применяют в сочетании с минеральными коагулянтами. Впервые для очистки природных и сточных вод их начали применять в 30-е годы прошлого столетия.

Флокуляция основана на адсорбции макромолекул на поверхности сразу нескольких твердых частиц (с образованием "мостиков" между частицами). Механизм взаимодействия флокулянта с коллоидной частицей складывается из двух фаз (по Г. Зонтхамеру). Сначала полимер адсорбируется на коллоидной частице. При этом фиксируется только один конец флокулянта, а другой остается в растворе. Затем две частицы с адсорбированными молекулами флокулянта объединяются вместе. Полимер становится мостиком между двумя частицами. Такое взаимодействие частиц протекает быстро по всему объему.

Частицы различного происхождения имеют различное распределение зарядов, гидрофильных и гидрофобных областей на поверхности. Вследствие этого не представляется возможным применение некоего универсального полимерного флокулянта. Для решения задач по очистке воды (особенно сточных вод) необходим выбор флокулянтов.

Большинство флокулянтов представляют собой линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мк и молекулярной массой  $10^6$  и более. Все их можно разделить на: 1) неионогенные, содержащие функциональные группы  $-OH$ ;  $\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix} = O$  (крахмал, ПВС, полиакрилонитрил); 2) анионные, содержащие диссоциированные группы  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$  (кремниевая кислота, полиакрилат натрия, лигносульфонаты и т.д.); 3) катионные, содержащие протонированные группы  $-NH_2$ ,  $=NH$  (полиэтиленамин, сополимеры винилпиридина и др.); 4) амфотерные, содержащие одновременно анионные и катионные группы (белки, гидролизированный полиакриламид и др.).

Характеристика некоторых полимерных флокулянтов приведена в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Химическое строение и молекулярная масса  
полимерных флокулянтов

Название	Химическая формула	Молекулярная масса
1	2	3
Полиакриламид (ПАА)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}_2-  \end{array}  $	$10^6-10^7$
Поливиниловый спирт (ПВС)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	$10^6-10^7$
Сополимеры акриламида и акриловой кислоты (АА – АК)	$  \left[ \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{C}=\text{O} \\    \\  \text{NH}_2  \end{array} \right]_x \left[ \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{OH}  \end{array} \right]_y  $ <p>(x = 20-90%)</p>	$10^5-10^6$
Поли-N,N-диметил-N,N-диамиламмоний хлорид (ПДМДА)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \quad   \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad / \\  \text{CH}_3-\text{N}^+\text{Cl}^- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	$5 \cdot 10^4-2 \cdot 10^5$
Поли-N-винил-капролактам (ПВК)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\    \quad   \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{CH}_2-\text{CH}_2  \end{array}  $	$5 \cdot 10^3-1,5 \cdot 10^6$

Полиакриламид (ПАА) применяют в виде добавки к воде, обработанной минеральным коагулянтом, причем при очистке мутных вод, содержащих грубодисперсные вещества, его применяют без минерального коагулянта или вводят перед коагулянтом. Силы взаимодействия ПАА с глинистыми частицами и гидроксидами металлов обусловлены не только вандерваальсовым притяжением, но и образованием водородных связей между амидными группами полимера ( $-\text{NH}_2$ ) и кислородом алюмосиликатов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Этим объясняется прочность образующихся хлопьев.

Эффективные дозы ПАА зависят от способа его применения, качества обрабатываемой воды, типов и параметров очистных сооружений. При введении ПАА перед сооружениями первой ступени (отстойники, осветлители) дозы его устанавливают пробным флокулированием – по эффекту осветления воды. ПАА не изменяет вкусовых свойств воды и pH. Использование ПАА приводит: а) к ускорению хлопьеобразования и осаждению взвешенных частиц; б) к понижению остаточной концентрации коагулянта в очищаемой воде.

Технический полиакриламид представляет собой прозрачный, вязкий, желто-зеленый гель, содержащий от 4 до 9 % активного продукта – полимера. В нем содержатся в качестве примесей гипс или сульфат аммония и некоторое количество мономера. Водные растворы ПАА не проявляют заметной коррозионной активности и могут сохраняться в течение 20 дней.

## 8. АДСОРБЦИЯ

### 8.1. Адсорбция на границе раствор – газ

Молекулы поверхностных слоев обладают избыточной энергией. Работа образования единицы поверхности называется поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) (дин/см или н/м).

Адсорбция – это изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности. Адсорбцию выражают в моль/см<sup>2</sup> или моль/м<sup>2</sup>. Адсорбционные явления рассмотрим на границе раздела жидкость – твердое тело.

Если раствор близок к идеальному и коэффициент активности может быть принят равным единице, то зависимость адсорбции от концентрации поверхностного натяжения выражается уравнением Гиббса\*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1)$$

где  $C$  – равновесная концентрация растворенного вещества в растворе;

$T$  – абсолютная температура, К;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$\sigma$  – поверхностное натяжение.

Экспериментальные исследования влияния различных веществ на поверхностное натяжение растворов показали, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя возможно как падение, так и повышение поверхностного натяжения с концентрацией растворов.

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ( $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ ), называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция для таких веществ положительна, то есть их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации.

Уравнение Гиббса позволяет построить кривую зависимости  $\Gamma(C)$  на основании измерения поверхностного натяжения растворов различной концентрации. Кривые  $\Gamma(C)$  называются изотермами адсорбции и имеют характерный вид, изображенный на рис.8.1. По мере увеличения концентрации адсорбция возрастает сначала резко, а затем медленнее,

---

\*Уравнение записано в предположении, что адсорбция растворителя равна 0.

асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению  $\Gamma_{\infty}$ , называемому предельной адсорбцией.

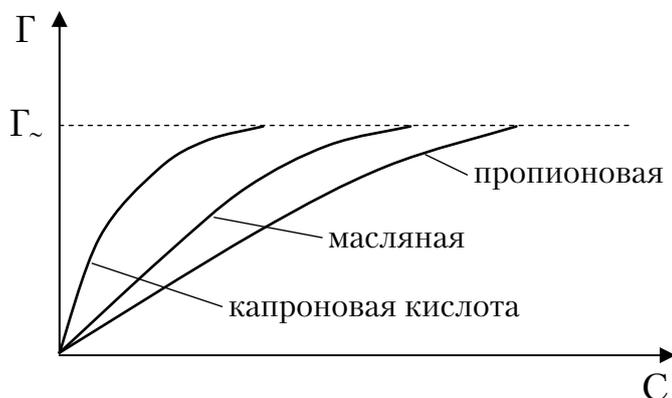
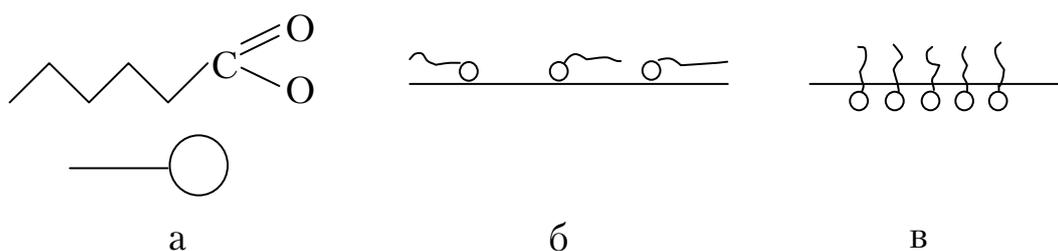


Рис. 8.1. Изотермы адсорбции

Существование этого предельного значения объясняется тем, что тонкий поверхностный слой при высоких концентрациях ПАВ в растворе насыщен молекулами ПАВ. Постоянство  $\Gamma_{\infty}$  для всех членов ряда (см. рис. 8.1) означает, что на единице площади поверхностного слоя в пределе помещается одно и то же число адсорбированных молекул, независимо от их длины.

Этот факт, установленный экспериментально, позволил Лэнгмюру (1915 г.) выдвинуть представление об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Лэнгмюр исходил из того, что молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной группы ( $-\text{COOH}$ ;  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ;  $-\text{NH}_3\text{OH}$ ) и неполярного радикала. Схематически такую "дифильную" молекулу изображают в виде:



При адсорбции полярная группа втягивается в воду, в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу. При малых концентрациях углеводородные цепи, вытолкнутые из воды, "плавают" на поверхности воды, тогда как полярная группа погружена в воду.

С ростом концентрации число молекул в поверхностном слое увеличивается, "цепи" приобретают вертикальное положение.

В насыщенном адсорбционном слое поверхность воды оказывается сплошь покрытой углеводородными цепями; значение  $\sigma$  при этом уменьшается. Это свойство ПАВ обуславливает их применение в качестве эмульгаторов, пенообразователей, диспергаторов, моющих средств (классификацию ПАВ смотри в разд. 11 "Состав сточных вод").

*Изотерма адсорбции Лэнгмюра.* Теоретический вывод уравнения Лэнгмюра, подробно излагаемый в курсе физической химии, основан на том, что поверхность твердой фазы рассматривается как своеобразная шахматная доска, на каждой клетке-ячейке которой с равной вероятностью могут находиться адсорбированные молекулы. При этом учитывается только обмен молекулами между объемом газовой фазы и ячейками на поверхности и не принимается во внимание переход молекул от ячейки к ячейке. Скорости процессов адсорбции и десорбции зависят от доли заполненных молекулами ячеек  $\theta_a = \Gamma / \Gamma_{\max}$ .

Если молекулы не взаимодействуют друг с другом в адсорбционном слое, то скорость адсорбции  $v_a$  пропорциональна доле свободных мест  $(1 - \theta_a)$  и давлению пара:  $v_a = k_a(1 - \theta_a)P$ , а скорость десорбции  $v_d$  зависит только от доли заполненных ячеек  $v_d = k_d\theta_a$ , где  $k_a$ ,  $k_d$  – константы скоростей адсорбции и десорбции. В состоянии динамического равновесия  $v_a = v_d$  или

$$\theta_a = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{KP}{1 + KP}.$$

Уравнение Лэнгмюра применимо только к обратимым равновесным процессам и не может быть приложено к описанию процессов хемосорбции с образованием сильных химических связей. Переход от газа с давлением  $P$  к раствору концентрации  $C$ , граничащему с твердой поверхностью адсорбента, существенно не изменяет логических предпосылок изложенного вывода, так что уравнение Лэнгмюра может быть применено к описанию локализованной адсорбции из раствора на твердой поверхности и к границе раздела раствор ПАВ – воздух в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (8.2)$$

где  $K$  – константа равновесия адсорбционного процесса, выраженная через отношение констант скоростей адсорбции и десорбции;

$\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция.

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюр вывел в 1917 г. для границы раздела твердое тело – газ, однако общность кинетических представлений, положенных в его основу, справедлива в основном для границы раздела жидкость – газ.

Уравнение (8.2) хорошо описывает кривую адсорбции, изображенную на рис. 8.1. Для малых  $C$  произведение  $KC \ll 1$ ,  $\Gamma = \Gamma_{\infty}KC$  (зависимость адсорбции от концентрации линейна). При условии  $KC \gg 1$  уравнение сводится к  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ , то есть второй асимптотой является горизонтальная прямая, отвечающая предельной адсорбции. Для нахождения констант уравнение (8.2) приводят к линейному виду:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C.$$

Изображая экспериментальные значения  $\Gamma$  и  $C$  в координатах  $C/\Gamma - C$ , легко найти обе константы графически.

Величину  $\Gamma_{\infty}$  определяют по углу наклона прямой  $C/\Gamma$  от  $C$  (рис. 8.2):

$$\Gamma_{\infty} = \frac{\Delta C}{\Delta(C/\Gamma)} = \text{ctg}\alpha$$

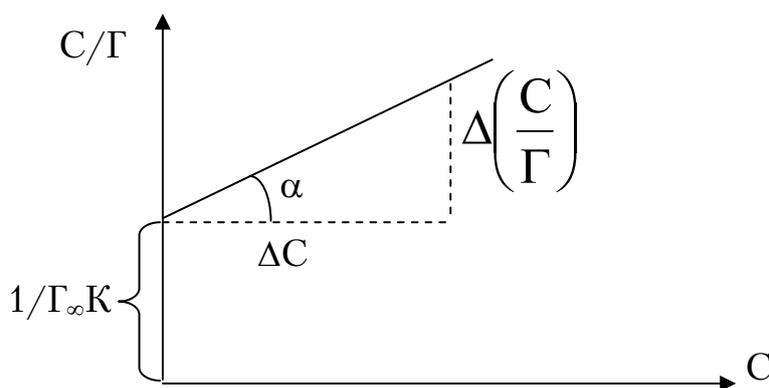


Рис.8.2. Уравнение Ленгмюра в линейной форме

По отрезку  $1/\Gamma_{\infty}K$ , отсекаемому на оси ординат, можно, определив  $\Gamma_{\infty}$ , найти константу  $K$ .

Пользуясь представлением о плотнейшей упаковке молекул в монослое при предельной адсорбции, можно вычислить площадь, занимаемую одной молекулой:  $A=1/\Gamma_{\infty}N$ , где  $N$  – число Авогадро, и толщину поверхностного слоя  $\delta = \Gamma_{\infty}M/d$ , где  $M$  – молярная масса адсорбируемого вещества,  $d$  – его плотность.

Вопрос об адсорбции из растворов на твердых адсорбентах является достаточно сложным, так как в этом случае необходимо учитывать адсорбцию растворителя и взаимодействие растворенного вещества не только с твердой поверхностью, но и молекулами растворителя. В отсутствие химического взаимодействия адсорбата с

адсорбентом и его диссоциации на начальном участке, изотермы адсорбции выражают уравнение Лэнгмюра.

В области средних концентраций (A'–C') (см. рис.8.1) количество адсорбированного вещества возрастает пропорционально дробной степени концентрации. Для этого участка изотермы применимо эмпирическое уравнение Фрейндлиха:  $\Gamma' = \beta C^{1/n}$ , где  $\Gamma'$  – количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице массы адсорбента;  $C$  – равновесная концентрация (после адсорбции);  $\beta$  и  $n$  – эмпирические константы.

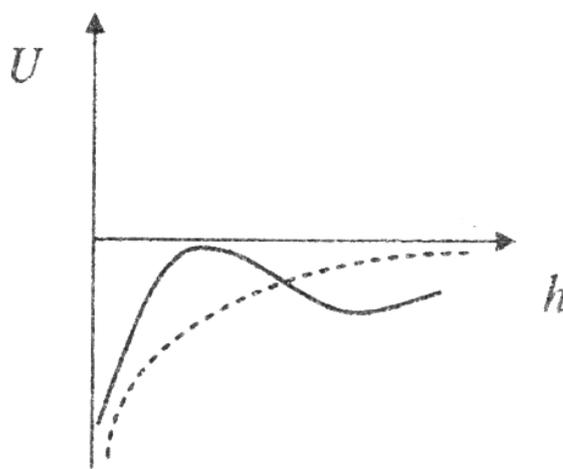


Рис. 8.3. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между частицами

Определение констант уравнения Фрейндлиха дает возможность характеризовать количественно процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к растворенным веществам.

Вычисление количества вещества адсорбированного из раствора ( $\Gamma'$ ) обычно производится по уравнению

$$\Gamma' = \frac{(C_0 - C)v}{m}, \quad (8.3)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная концентрации адсорбтива, моль/л;

$v$  – объем раствора, л;

$m$  – масса адсорбента, г.

Построением изотермы поверхностного натяжения до адсорбции на твердом адсорбенте и после нее определяют разность ( $C_0 - C$ ) графически и рассчитывают величину адсорбции ( $\Gamma'$ ). По экспериментальным данным находят константы в уравнении Фрейндлиха.

## 8.2. Теория полимолекулярной адсорбции и теория БЭТ

Развитие экспериментальной техники позволило исследовать различные по своей природе адсорбенты и получить изотермы адсорбции в широком диапазоне давлений, включая область очень малых значений  $P$  ( $<0,01 P_0$ ). При этом оказалось, что для небольшого числа адсорбентов изотермы адсорбции имели "классическую" форму, отвечающую уравнению Лэнгмюра. Анализ экспериментального материала позволил выделить 5 основных типов изотерм, изображенных на рис. 8.4, а именно I – кривую лэнгмюровского типа; II – S-образную кривую с линейным участком в области средних  $P$ ; III – кривую без перегибов с монотонным ростом; IV и V – кривые типов II и III, осложненные капиллярной конденсацией. На некоторых изотермах обнаружены также ступенчатые участки. Полученные данные осложнили теоретическую интерпретацию полученного экспериментального материала.

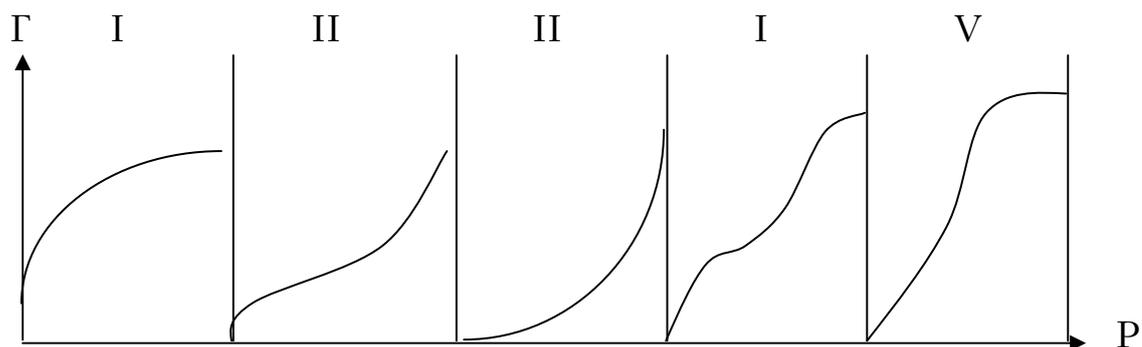


Рис. 8.4. Пять основных типов экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров

В 1915 г. Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую также потенциальной. Исходные положения этой теории:

1. Адсорбция обуславливается чисто физическими силами.
2. На поверхности адсорбента нет активных центров, а адсорбционные силы образуют около этой поверхности непрерывное силовое поле.
3. Адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния (больше размеров отдельных молекул адсорбата), поэтому можно говорить о существовании у поверхности адсорбента адсорбционного объема, который может заполняться молекулами адсорбента.

4. Действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю.

5. Притяжение данной молекулы поверхностью не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

6. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется. Уменьшение адсорбции при повышении температуры обусловлено не понижением адсорбционных сил, а увеличением интенсивности теплового движения молекул, что приводит к увеличению адсорбции.

Поле, возникающее у поверхности адсорбента, можно представить в виде эквипотенциальных поверхностей, то есть поверхностей с одинаковым адсорбционным потенциалом  $\varepsilon$ , который представляет собой изотермическую работу сжатия пара при переводе его от равновесного давления  $P$  (вдали от поверхности) в область поверхностного слоя с давлением насыщенного пара  $P_0$   $\varepsilon = RT \ln(P_0/P)$ . В данной теории адсорбционный потенциал является функцией адсорбционного объема ( $\varphi$ ), который можно легко определить, если работа ведется при достаточно низких температурах. В этом случае адсорбат находится в основном адсорбционном пространстве в виде жидкости, адсорбционный объем которой выражается уравнением:

$$V_i = \frac{\omega}{\rho_i},$$

где  $\omega$  – весовое количество адсорбата, адсорбированное всем адсорбентом;

$\rho_i$  – плотность вещества в жидком состоянии.

Толщина жидкости в адсорбционном объеме можно найти, пользуясь уравнением:

$$l = \frac{\varepsilon}{S},$$

где  $S$  – площадь поверхности адсорбента;

$\varepsilon$  – работа, совершаемая адсорбционными силами при перемещении 1 моль адсорбата (газа) из газовой фазы в данную точку поля.

Определив  $\varphi$  и  $\omega$  для ряда значений  $P$ , можно построить график зависимости  $\varepsilon = f(\varphi)$ . В целом, теория Поляни, несмотря на свою ограниченность (отсутствие аналитического выражения для изотермы)

остается пригодной для описания адсорбции на адсорбентах с резкой энергетической неоднородностью, например, на активированном угле.

Первая удачная попытка количественного описания изотерм различных типов посредством одного уравнения была осуществлена в работах Брунауэра, Эмнета и Теллера (теория БЭТ). Теория БЭТ широко используется в практике для нахождения количества адсорбированного вещества  $v$  при заданных значениях  $P$  и  $T$ , а также для измерения удельной поверхности адсорбентов.

Авторы теории выдвигают следующие исходные положения:

адсорбция многослойна;

первый слой адсорбата образуется в результате действий вандерваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, последующие – в результате конденсации наиболее "холодных" молекул пара.

Возможно построение последующих слоев при незаконченном первом. Рассматривая равновесие сорбция-десорбция для каждого слоя такой сложной по структуре адсорбционной пленки и переходя к суммарному объему, адсорбированному на всей поверхности, авторы получили выражение изотермы адсорбции БЭТ:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P / P_0]},$$

где  $C \approx \exp[(E_a - E_L)/RT]$ ;  $E_a - E_L$  – "чистая" теплота адсорбции.

При малых относительных давлениях ( $P/P_0 \ll 1$ ) данное уравнение после деления на  $P_0$  превращается в уравнение Лэнгмюра, при подстановке  $C/P_0 = K$ .

Таким образом, частным случаем уравнения БЭТ является уравнение кривой типа I.

С дальнейшим ростом  $P/P_0$  числитель в уравнении растет, знаменатель также возрастет за счет второй скобки, если  $C > 1$ , а затем уменьшается за счет первой скобки (при  $P/P_0 \approx 1$ ), что и приводит к S-образной изотерме II. Если же  $C < 1$ , то знаменатель с ростом  $P/P_0$  монотонно уменьшается и рост  $v$  дает кривую типа III.

Таким образом, для типа II  $C > 1$ ;  $\exp[(E_a - E_L)/RT] > 1$  и  $E_a > E_L$ ;

для типа III  $C < 1$ ;  $\exp[(E_a - E_L)/RT] < 1$  и  $E_a < E_L$ .

Согласно этим представлениям кривые типа III должны наблюдаться в случае адсорбции сильно полярных адсорбатов (большие  $E_L$ ), слабо взаимодействующих с адсорбентом (малые  $E_a$ ). Действительно, адсорбция  $H_2O$  на угле характеризуется отрицательной "чистой" теплотой ( $E_L > E_a$ ) и изотермой типа III, что хорошо подтверждает теорию БЭТ. Вводя представления о капиллярной конденсации, авторы получают громоздкое и сложное уравнение, описывающие

кривые типов IV и V. Таким образом, теория БЭТ описывает различные типы изотерм на основе единых исходных представлений. Эту теорию применяют для нахождения важной характеристики адсорбента – удельной поверхности  $S_0$  из величины  $\Gamma_\infty$ , определяемой графически.

### 8.3. Адсорбция на поверхности твердых тел

Адсорбционные процессы (извлечение ценных примесей, очистка воды), происходящие на поверхности твердых тел, требуют отдельного рассмотрения. Наиболее общие закономерности адсорбции, рассмотренные ранее, применимы ко всем границам раздела фаз.

Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом, а адсорбирующееся вещество – адсорбатом. Наиболее часто применяемые адсорбенты – это капиллярно-пористые тела, ксерогели и высокодисперсные порошки с большой удельной поверхностью.

Экспериментальные данные по адсорбции на твердом теле выражают через количество вещества, адсорбированное единицей массы адсорбента (моль/г).

Адсорбционные силы измерить прямо не удастся. Они, однако, проявляются через работу адсорбции, которую можно оценить посредством теплоты адсорбции.

Процесс адсорбции, как правило, экзотермичен, поскольку и свободная энергия, и энтропия в поверхностном слое (в результате упорядочения) обычно уменьшаются.

Адсорбция пара на твердом адсорбенте складывается из двух процессов: конденсации пара в обычную жидкость с выделением теплоты  $q_L^*$  и взаимодействия этой жидкости с адсорбентом (с выделением теплоты  $q_x$ ), то есть смачивания:

$$q_a = q_L + q_x.$$

Величину  $q_x$  часто называют "чистой теплотой адсорбции", понимая под этим теплоту, выделяющуюся при адсорбции, за вычетом величины  $q_L$ , не имеющей непосредственного отношения к адсорбции.

Теплоты смачивания, отражающие энергию взаимодействия твердого тела с жидкостью, обычно велики при контакте полярного адсорбента с полярной жидкостью. Типичные значения теплот смачивания твердых тел жидкостями даны в табл. 8.1.

---

\* $q$  – дифференциальные молярные теплоты адсорбции  $\left( q_a = \frac{\delta Q_a}{\delta x} \right)$ .

Таблица 8.1

## Теплоты смачивания твердых тел жидкостями

Вещество	Удельная поверхность адсорбента $S_0, \text{ м}^2/\text{г}$	$Q_x, \text{ эрг}/\text{см}^2$	
		Вода	Неполярная жидкость
Графит	28,4	48	225 (бензол)
Диоксид кремния (аэросил)	120	165	120 (гептан)
Кварц	0,07	850	–
Тефлон	9	6	60 (гептан)

В зависимости от природы действующих сил различают физическую и химическую адсорбции. В большинстве случаев они характеризуются различными значениями дифференциальной молярной теплоты адсорбции. Значения  $q_a$  лежат в пределах 1-10 ккал/моль (характерных для теплот конденсации) – для физической адсорбции и 10-100 ккал/моль (характерных для теплот химических реакций) – для хемосорбции.

Хемосорбция характеризуется силами химической связи, обусловленной перераспределением электронов между атомами адсорбента и адсорбата. Высокие энергии хемосорбции приводят к двум следствиям: 1) к необратимости процесса; 2) к изменению структуры не только адсорбата, но и адсорбента, если значения адсорбционных сил того же порядка, что и значения межатомных сил, определяющих структуру.

Термин "поверхностный центр" в хемосорбции определяется как один или микроскопическая группа атомов на поверхности, которая является химически активной. Активными центрами являются атомы с "оборванной связью", катион, не скомпенсированный анионами, кислотный или основной центр. Кислотные центры Льюиса обладают свободными орбиталями с высокой энергией сродства к электронам, кислотные центры Бренстеда характеризуются тенденцией отдавать протон.

Хемосорбция воды на кремнеземе – процесс, широко распространенный в природе и технике, являет пример кислотно-основного связывания на поверхности твердого тела.

На рис. 8.5 представлена модель физически адсорбированной воды. Она удерживается водородными связями и десорбируется при  $t \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Остающаяся вода (рис. 8.5,б) хемосорбирована и десорбируется лишь при 180-400  $^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о более прочном связывании.

Физическая адсорбция осуществляется обычными межмолекулярными силами, но с той лишь разницей, что они действуют между молекулами (или атомами), находящимися в разных фазах.

Электростатические силы, возникающие между постоянными или индуцированными диполями, характеризуются двумя основными параметрами: постоянным дипольным моментом  $\mu$  и поляризуемостью  $\alpha$ . Характерным параметром дисперсионных сил является основная (характеристическая) частота дисперсионного спектра колебаний атома  $\nu_0$ :

$$\hbar\nu_0 \approx I,$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка;  
 $I$  – потенциал ионизации.

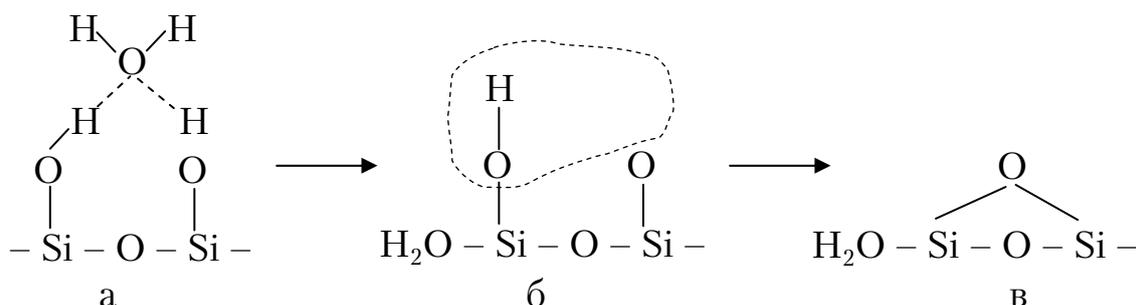


Рис. 8.5. Адсорбция воды на кремнеземе:  
 а – физически адсорбированная вода; б – химически адсорбированная вода;  
 в – дегидратированный адсорбат

Энергия взаимодействия между молекулами в газовой фазе является суммой вкладов отдельных составляющих: ориентационной ( $U_{or}$ ), индукционной ( $U_{ind}$ ), дисперсионной ( $U_{dis}$ ) и энергии отталкивания ( $U_{rep}$ ):

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} + U_{rep}.$$

Проведенные для различных газов расчеты показывают, что вклад  $U_{ind}$  составляет не более 5%\*,  $U_{or}$  – велика для сильнополярных молекул ( $H_2O$ ,  $CH_2O$  и др.),  $U_{dis}$  – всегда значительна, для этих молекул составляет ~20%, а для слабополярных молекул достигает 100%.

Необходимо отметить, что в отличие от рассмотренных элементарных актов точечного взаимодействия между двумя отдельными молекулами в газовой фазе, в акте адсорбции молекула адсорбата взаимодействует не с одним, а со всеми ближайшими атомами адсорбента, то есть с некоторым объемом твердой фазы. Количественные расчеты адсорбции полярных и неполярных молекул на ионных кристаллах подробно рассматриваются в соответствующих разделах физики и физической химии.

\*Отметим, что при взаимодействии с твердой поверхностью он может быть значительно большим.

## 8.4. Практическое применение адсорбции. Адсорбенты

Процессы адсорбции используют при очистке растворов от примесей или загрязнений. Например, активированный уголь применяют в процессах обесцвечивания растворов в производстве сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др. С помощью процессов адсорбции можно извлекать какой-нибудь ценный продукт, находящийся в воде. Например, извлечение углем фенолов из воды и др.

Одна из важнейших характеристик адсорбентов – пористость. Объемной пористостью называют отношение суммарного объема пор к общему объему дисперсной системы. Необходимо подчеркнуть, что понятие пористости имеет различный смысл, в зависимости от применения его к отдельным частицам (зернам) адсорбента или же к образованной этими частицами структуре. Так, непористые частицы даже при плотнейшей их упаковке образуют пористую структуру (порошковую мембрану), поры которой являются промежутками между зёрнами.

Другой тип – пористые адсорбенты – представляют собой либо структуры, состоящие из зерен с внутренней пористостью, либо пространственные сетки, пронизанные сплошными тонкими порами. Для пористых зерен характерно существование структуры двух порядков: макро- (поры между зёрнами) и микро- (поры внутри зерен).

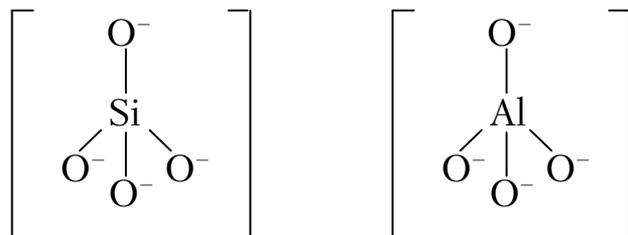
К грубодисперсным системам, состоящим из непористых частиц, относятся микрокристаллические зёрна оксидов и солей ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), а также порошковые системы (мембраны, таблетки), полученные из этих зерен путем прессования.

Важнейшими представителями высокодисперсных систем с непористыми частицами являются обычная сажа, графитированная сажа, частично перешедшая в графит в результате термической обработки, белая сажа, представляющая собой высокодисперсный  $\text{SiO}_2$  и получаемая путем гидролиза  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiF}_4$  в атмосфере водяного пара. Гидролиз в особых условиях приводит к образованию дыма, состоящего из сферических частиц размером  $\sim 10$  нм. Этот дым, оседая, образует порошок – аэросил с размером частиц  $\sim 10$  нм.

Пористые адсорбенты различаются структурой. Типичным представителем является силикагель, по составу представляющий собой также  $\text{SiO}_2$ , но получаемый в иных условиях (взаимодействием  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с кислотой). Подобным образом получают алюмогель  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Губчатой структурой (образованной не зёрнами, а сплошной сеткой твердой фазы) обладает активный уголь. Адсорбентами губчатого типа являются пористые стекла. Их получают путем удаления (выщелачивания) щелочных компонентов из стекла.

Представителями кристаллических пористых адсорбентов являются цеолиты – природные алюмосиликаты. Структурными элементами цеолитов являются тетраэдры и с трубчатыми полостями строго определенного диаметра (0,4-1,6 нм). В эти полости проникают адсорбирующиеся молекулы, если не возникают стерические препятствия.



Таким образом, цеолиты могут применяться в качестве молекулярных сит. Типы адсорбентов представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Типы адсорбентов и их характеристика

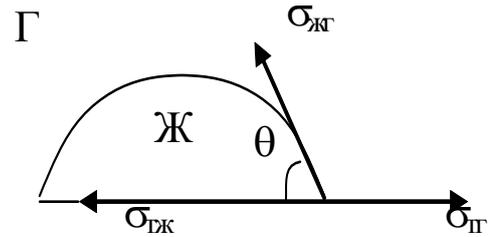
Тип частиц	$S_0$ , см <sup>2</sup> /г	Дисперсность и структура	Примеры
Непористые	$10^4$ - $10^5$	Грубодисперсные (макропористые структуры)	Оксиды, соли
	$10^6$	Высокодисперсные (микропористые структуры)	Графитированная сажа, белая сажа, аэросил
Пористые	$10^6$ - $10^7$	Корпускулярные	Силикагель, алюмогель
	$10^6$ - $10^7$	Губчатые	Активированный уголь, пористые стекла
	$10^6$ - $10^7$	Кристаллические	Цеолит

## 9. ФЛОТАЦИЯ

Одним из способов очистки воды от примесей является флотация. В основе метода лежит процесс избирательного смачивания.

Если на поверхность твердого тела нанести каплю жидкости, то в такой системе присутствуют три поверхности раздела фаз: между твердым телом и газом, между жидкостью и газом и между жидкостью и твердым телом с натяжениями  $\sigma_{тг}$ ,  $\sigma_{жг}$  и  $\sigma_{тж}$  соответственно.

Угол  $\theta$  между поверхностями жидкость – газ и твердое тело – жидкость называют краевым углом смачивания. Условие равновесия действующих сил (см. рисунок) описывается уравнением Юнга:



$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos\theta,$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}.$$

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают следующие случаи:

а) краевой угол острый  $\theta < 90^\circ$ , то есть  $\cos\theta > 0$ ; при этом говорят о смачивании поверхности жидкостью;

б) краевой угол тупой  $\theta > 90^\circ$ , то есть  $\cos\theta < 0$ ; тогда говорят о несмачивании или плохом смачивании поверхности;

в) равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку – говорят о полном смачивании или растекании.

Различают пенную, масляную и пленочную флотации.

При пенной флотации измельченную породу\*, содержащую разные включения, перемешивают с водой до получения густой суспензии (пульпы), через которую непрерывно снизу вверх пропускают поток пузырьков воздуха. Добавление специальных пенообразователей создает условия для образования в пульпе пены с очень большой суммарной площадью границы раздела вода – воздух. Частицы руды, содержащие чистые металлы, смачиваются водой хуже, чем частицы пустой породы. Поэтому частицы руды "прилипают" к пузырькам пены, всплывают вместе с ними и собираются в специальном отстойнике.

\*Отметим, что флотация исключительно важна в горнодобывающей промышленности для извлечения ценного минерала.

В процессе масляной флотации вместо пены используют эмульсию, и частицы руды всплывают с капельками масла.

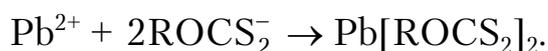
При пленочной флотации измельченные частицы высыпаются на непрерывно движущуюся поверхность воды. Частицы, хорошо смачиваемые, тонут, тогда как плохо смачиваемые – остаются на поверхности раздела вода – воздух и далее снимаются с движущейся поверхности с помощью специального устройства.

Таким образом, все виды флотации основываются на различии в значениях  $\theta$  для частиц различной химической природы.

Современная теория флотации показывает, что флотируемость может быть достигнута не только при  $\theta > 90^\circ$ , но и при любых  $\theta \neq 0$ , что значительно расширяет возможности применения этого процесса.

Для практического осуществления флотации необходимо, чтобы флотирующая сила  $F_f$  была больше силы тяжести частиц  $F_T$ , действующей на частицу, то есть  $\sigma_{жг} (1 - \cos\theta) > mg$ . Это достигается оптимальным дроблением частиц породы. Высокая эффективность флотационного метода обеспечивается применением различных флото-реагентов, которые по механизму действия делятся на следующие группы.

1. Коллекторы, или собиратели, – ПАВ, как правило, хемосорбирующиеся на поверхности флотируемого материала и гидрофобизирующие ее. В качестве собирателей используют анионные ПАВ для минералов основного характера и катионные – для силикатов. При разделении полиметаллических сульфидных руд эффективными собирателями служат анионные ПАВ, содержащие тиоловую ( $-SH$ ), тионовую ( $=S$ ) группы. Сюда относятся ксантогенаты  $S = C \begin{matrix} \swarrow O - R \\ \searrow S - K^+ \end{matrix}$ , образующие на поверхности частиц гидрофобную пленку:



2. Активаторы действия собирателей – преимущественно электролиты, модифицирующие поверхность частиц и облегчающие хемосорбцию ПАВ-собирателей. Активаторами могут служить и вещества, обеспечивающие заданное значение рН раствора и тем самым определенное состояние ионизации поверхности минеральных частиц.

3. Депрессоры – ПАВ или неорганические электролиты, усиливающие смачивание водой тех минералов, которые не должны флотироваться. В качестве депрессоров применяют крахмал, декстрины и другие вещества – смачиватели.

4. Слабые пенообразователи (иногда их роль выполняют сами коллекторы), обеспечивающие образование умеренно устойчивой пены, способной удержать в себе минеральные частицы.

Большое значение приобрела также молекулярная или ионная флотация: добавление растворимых солей жирных кислот к растворам, содержащим ионы щелочноземельных или тяжелых металлов ( $Ba^{2+}$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Cu^{2+}$ ;  $Zn^{2+}$  и др.) приводит к образованию труднорастворимых соединений (нерастворимых мыл), объединяющихся в коллоидные частицы, которые затем легко флотируются. Этот метод перспективен для извлечения ценных металлов из воды.

## 10.СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

### 10.1. Обработка воды магнитным полем

Исследования показали, что наиболее заметные изменения свойств воды после магнитной обработки наблюдаются в присутствии примесей. Особенно ощутимые изменения отмечаются у границы раздела фаз – твердой и жидкой.

Магнитная обработка водных систем приводит к следующим физико-химическим изменениям: 1) ускорению процесса коагуляции; 2) изменению процесса кристаллизации солей (они кристаллизуются не на стенках аппаратуры, а в объеме системы); 3) изменению смачивания твердых поверхностей; 4) ускорению и усилению адсорбционных процессов; 5) ускорению процесса растворения неорганических солей; 6) изменению концентраций растворенных газов.

Во всех случаях для получения ощутимого эффекта рекомендуется применять определенную напряженность магнитного поля и скорость течения воды или суспензии. Меньшие эффекты наблюдаются при омагничивании воды в статических условиях.

При коагуляции образуются плотные осадки, трудноудаляемые со дна цилиндров. Объяснение этому явлению следует искать в изменениях свойств воды и самой взвеси. По-видимому, в этих условиях молекулы воды менее прочно связаны со взвесью, что облегчает сближение частиц на такое расстояние, на котором уже проявляются силы Ван-дер-Ваальса, приводящие к объединению частиц.

Образование кристаллических структур в объеме системы положено в основу изобретения Т. Вермайерна, применявшего магнитную обработку для уменьшения накипи на стенках паровых котлов. Здесь также необходим строгий подбор режима обработки (напряженности поля и скорости потока) в зависимости от вида и концентраций в воде примесей. В литературе имеется много данных, что магнитная обработка изменяет кристаллическую структуру вещества, например: после нее из воды осаждаются кристаллы не кальцита, а арагонита.

Магнитная обработка воды усиливает процесс адсорбции поверхностно-активных веществ как на твердых поверхностях, так и на границе жидкость – воздух. Скорость растворения неорганических солей увеличивается в десятки раз (для  $MgSO_4$  в 120 раз!) при условии обязательного изменения направления поля.

В воде после магнитной обработки увеличивается концентрация растворенного кислорода. Это говорит об эластичности межмолеку-

лярных связей в структуре ассоциатов, появляющихся под действием магнитного поля за счет деформации водородных связей.

Ученые отмечают большое влияние на структуру воды примесей, находящихся в молекулярной форме в виде неэлектролитов и газов. Процесс растворения таких веществ происходит в два этапа: создание в воде полостей соответствующих размеров и внедрение в эти полости молекул растворенного вещества. Они входят в пустоты каркаса ассоциатов жидкой воды и в зависимости от своих размеров стабилизируют или разрушают структуру.

В литературе имеются данные, указывающие на бактерицидное действие магнитной обработки воды. Получены первые положительные результаты использования омагниченной воды в лечебных целях.

## 10.2. Коагуляция под воздействием акустических колебаний

Способность акустических колебаний нарушить устойчивость стойких эмульсий и суспензий определила их применение в процессах отстаивания, коагуляции, фильтрования и др.

Первоначально коагуляция протекает в местах наибольшего развития кавитации. Причиной снижения энергетического барьера процесса является скорость, которую развивает частица при захвате её пузырьком газа.

Например, для успешной коагуляции латекса необходимо наличие ударных волн в жидкости. Это, очевидно, связано с тем, что коагуляции латекса наряду с зарядом препятствует сольватная оболочка, находящаяся на поверхности частицы. Под действием ударных волн происходит деструкция сольватной оболочки и изменяется энергетическое состояние межфазной поверхности жидкость – твердое тело, устраняющее препятствие для коагуляции гидрозолей. Проведенные исследования дают основание представить механизм коагуляции полистирольного латекса следующим образом. Под действием флотационного эффекта пульсирующих кавитационных пузырьков частицы суспензии, преодолевая потенциальный барьер, собираются у поверхности пузырьков, где подвергаются воздействию ударных волн. Ударные волны разрушают сольватную оболочку на частицах, частицы коагулируют и образуют пространственную структуру коагулята.

Механизм коалесценции эмульсий в акустическом поле практически ничем не отличается от механизма коагуляции суспензий. Эффективность комбинированного воздействия акустических воздействий и центробежного поля на процесс коагуляции суспензии хорошо иллюстрирует следующий пример. Для осаждения суспензии пигмента

«конго красное» требуется несколько месяцев. При акустическом воздействии система теряет устойчивость, однако для осаждения образовавшихся хлопьев требуется несколько дней. Разделение суспензии «конго красное» в центробежном поле (без воздействия акустических колебаний) наступает при факторе разделения 12000 g. В акустической центрифуге полное разделение этой суспензии наступает при факторе разделения, равном всего лишь 1500 g. Воздействие акустических колебаний улучшает также процесс разделения аморфной суспензии гидроксида цинка.

### 10.3. Фильтрация при воздействии акустических колебаний

Основное направление воздействия акустических колебаний при интенсификации процесса фильтрования – усовершенствование техники удаления осадка с фильтрующей поверхности.

Сброс осадка в ходе рабочего процесса под действием колебаний фильтровальной перегородки – одно из наиболее перспективных направлений современного фильтрования.

При колебании фильтровальной перегородки возможны два режима работы: с образованием и без образования уплотненного слоя твердой фазы около фильтрующей поверхности. Фильтры, работающие в первом режиме, получили название виброфильтров, а во втором режиме – акустических фильтров. В первом режиме колеблющаяся перегородка непосредственно воздействует на осадок, во втором режиме это воздействие осуществляется через жидкость.

### 10.4. Разделение неоднородных систем (пеногашение)

Структура пен определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную форму. Сферической формы ячейки бывают в том случае, когда объем газовой фазы превышает объем жидкости не более чем в 10-20 раз. В таких пенах пленки жидкости между пузырьками имеют относительно большую толщину. В тех случаях, когда объем газовой фазы превышает объем жидкости в сотни раз, пузырьки в пене имеют многогранную (полиэдрическую) форму.

Механизм разрушения пузырька пены можно представить следующим образом. При пульсации пузырька пены под действием акустических колебаний в фазе расширения увеличивается поверхность раздела фаз и толщина пленки на поверхности пузырька умень-

шается. Акустическая турбулентность способствует тому, что утончение пленки происходит неравномерно по всей поверхности пузырька, в каком-то месте толщина поверхности становится критической и в ней образуется круглое отверстие, что в дальнейшем приводит к разрушению пены.

Рассмотрим в качестве примера применение акустических колебаний для разрушения флотационных пен в гидрометаллургии. Хотя пенные продукты цинкового и свинцового концентрата имеют небольшую стойкость, 85% объема пены самопроизвольно разрушается за 20 с, а применение акустических колебаний позволяет ещё более сократить время разрушения пены. В табл. 10.1 приведены сравнительные данные о разрушении пены этих продуктов.

Т а б л и ц а 1 0 . 1

Скорость самопроизвольного и акустического  
разрушения флотационных пен

Самопроизвольное разрушение			Акустическое разрушение				
Время, с	Высота столба пены цинкового концентрата, см	Высота столба пены свинцового концентрата, см	Уровень акусти- ческого давле- ния, дБ	Цинковый концентрат		Свинцовый концентрат	
				Время обработки, с	Высота столба, см	Время обработки, с	Высота столба, см
0	12,7	12,7	155	1	4,7	1	4,0
5	9,0	9,0		2	3,0	2	2,0
10	6,0	5,0		5	1,5	5	1,0
15	4,0	2,5		9	0,0	8	0,0
20	2,0	2,0	160,5	1	2,0	1	1,5
600	1,5	1,0		2	1,0	2	1,0
1200	1,0	0,5		4	0,0	3	0,0
1800	0,5	0,0	165	1	0,0	1	0,0
3600	0,0	0,0	167	1	0,0	1	0,0

Как видно из табл. 10.1, скорость процессов сильно зависит от интенсивности акустических колебаний (уровень акустического давления). Чем выше интенсивность, тем быстрее протекает процесс.

В ряде случаев при флотационном обогащении полезных ископаемых образуются очень устойчивые минерализованные пены. Такие пены получаются, например, при флотации угля, отличающегося значительной природной гидрофобностью и малой плотностью. Пленка на пузырьках в такой пене состоит из твердых частиц, смоченных жидкостью. Несмотря на малое количество жидкости в такой пене (она в принципе «сухая»), стойкость её составляет несколько часов. Исполь-

зование акустических колебаний благоприятно сказывается на процессе и в этом случае. В табл. 10.2 приведены сравнительные данные о разрушении пены такого типа. Из таблицы видно, что акустические колебания ускоряют разрушение минерализованной пены до нескольких секунд.

Таблица 10.2

Разрушение флотационных пен при различной интенсивности акустических колебаний

Самопроизвольное разрушение		Акустическое разрушение			
Время, мин	Высота столба пены, см	Время обработки, с	Уровень акустического давления, дБ		
			155	160,5	165
0	12,7	0	12,7	12,7	12,7
30	6,5	1	7,0	3,5	0,0
60	4,0	2	5,0	2,0	-
120	2,0	5	3,0	0,0	-
180	1,5	10	1,0	-	-
300	1,0	13	0,0	-	-

## 11. СТОЧНЫЕ ВОДЫ. ИХ СОСТАВ

Особенностью природной воды в современных условиях является то, что она участвует не только в естественном, но и в антропогенном круговороте (в энергетике, промышленности, сельском хозяйстве, для бытовых нужд и др.).

Сточные воды – это воды, использованные на бытовые или производственные нужды и получившие при этом дополнительные примеси, изменившие их первоначальный химический состав или физические свойства, а также воды, стекающие с территорий населенных мест, промышленных предприятий и сельскохозяйственных полей в результате выпадения атмосферных осадков.

Нормальное функционирование любой хозяйственной системы невозможно без затрат пресной воды. Расход воды на производство различной продукции представлен в табл. 11.1.

Т а б л и ц а 11.1

Расход воды на производство различных видов продукции

Вид продукции	Расход воды в тоннах на 1 тонну продукции
Аммиак	1000
Сталь	270
Лавсан	2000
Бумага	400

В зависимости от происхождения сточные воды можно разделить на четыре основные категории: бытовые, промышленные, сельскохозяйственные и атмосферные.

Поверхностно-активные вещества являются распространенными компонентами бытовых и промышленных сточных вод. Среди главных потребителей ПАВ важная роль принадлежит горнодобывающей и перерабатывающей промышленности (при добыче нефти, флотации и др.), металлообрабатывающей промышленности, транспорту (смазки и смазочно-охлаждающие жидкости), текстильной промышленности, строительной индустрии (добавки в асфальтобетонах и др.), промышленности полимерных материалов и лакокрасочных покрытий, пищевой, медицинской, парфюмерной промышленности, пожаротушению (получение устойчивых высокократных пен). Разумеется, одним из основных направлений остается использование ПАВ в синтетических моющих средствах, как бытовых, так и технических.

По химической природе органические ПАВ с дифильным строением делятся на анионные, катионные, амфолитные и неионогенные.

1. Анионные ПАВ – это органические соединения, которые, диссоциируя в воде, образуют анион с крупным углеводородным радикалом (носителем поверхностной активности); при этом катион не является поверхностно-активным на границе вода – воздух. К числу анионных ПАВ относят следующие соединения.

1.1. Соли карбоновых кислот (мыла) с общей формулой  $\text{RCOO}^- \text{Me}^+$ , где R – органический радикал  $\text{C}_8 - \text{C}_{20}$ ;  $\text{Me}^+ - \text{Na}^+$  (твердые мыла);  $\text{K}^+$  (жидкие мыла). Таким ПАВ свойственны достаточная простота их получения (следовательно, низкая стоимость), полная биоразлагаемость\*. Однако мыла карбоновых кислот обладают хорошим моющим действием только в щелочной среде. В кислой среде (из-за образования малорастворимых жирных кислот) и жесткой воде (из-за образования нерастворимых солей кальция и магния) моющая способность ПАВ очень низка.

1.2. Алкиларилсульфонаты – соли ароматических сульфокислот с общей формулой  $\text{RA}_2\text{SO}_3^- \text{Me}^+$  – являются наиболее дешевыми из синтетических ПАВ. Они составляют около 70 % всех производимых анионных ПАВ. Наличие в их молекуле аниона сильной кислоты обеспечивает диссоциацию и соответственно хорошее моющее действие таких ПАВ как в щелочной, так и в кислой среде, а также в жесткой воде.

До 1964 г. основным сырьем для их производства служила смесь изомерных олефинов  $\text{C}_{10} - \text{C}_{15}$ , среди которых много соединений с разветвленной цепью. Получаемый из этого сырья тетрапропилбензолсульфонат натрия из-за крайне плохой биоразлагаемости запрещен к применению. В связи с этим получило развитие производство алкилбензолсульфонатов с линейным строением алкильного радикала. Такие соединения быстро разлагаются биохимическим путем (через неделю разлагается более 95 % исходного количества). В этом случае сырьем для алкилирования бензола служат нормальные парафины, которые выделяют из низкокипящих фракций нефти.

К данной группе ПАВ относятся также пропил- и бутилнафталинсульфонаты натрия (некали).

1.3. Алкилсульфаты – соли эфиров серной кислоты общей формулы  $\text{ROSO}_3^- \text{Me}^+$  ( $\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ ). ПАВ этой группы весьма перспективны с экологической точки зрения (через 2 суток разлагается около 90 % их исходного количества), но более дороги, чем алкиларилсульфонаты. Они могут быть получены как из высших жирных спиртов (ВЖС) путем сульфэтерификации с последующей нейтрализацией, так и из

---

\*Биоразлагаемость – время снижения концентрации ПАВ в определенное число раз.

длинноцепочечных олефинов посредством прямого присоединения серной кислоты по двойной связи и последующей нейтрализации.

1.4. Алкилсульфонаты –  $\text{RSO}_3^- \text{Me}^+$  ( $\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{20}$ ) – группа ПАВ, обладающих хорошим моющим действием в средах с различным рН и жесткой воде, а также хорошей биоразлагаемостью. Они получают сульфохлорированием или сульфоокислением высших парафинов с последующей нейтрализацией.

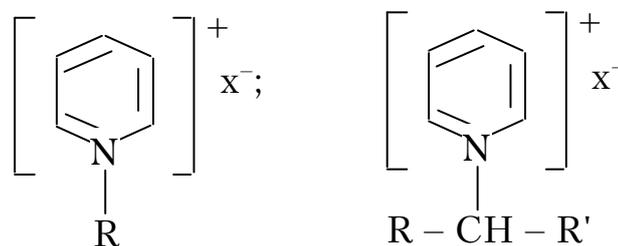
Среди перспективных анионных ПАВ следует назвать и олефинсульфонаты. Наиболее активно анионные ПАВ проявляют свои свойства в щелочных средах, хотя могут использоваться и в кислых, например при обработке металлов кислотами для снятия оксидной пленки.

2. Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием развитого органического катиона – носителя поверхностной активности. К ним относятся алифатические и ароматические амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, производные пиридина и др.

Жирные амины могут быть получены из алкилгалогенидов в результате реакции с аммиаком (или низшими аминами), из жирных кислот или их производных – амидов и аммониевых солей, а также в результате аммонолиза жирных спиртов. Амины проявляют поверхностную активность преимущественно в кислых средах.

Соли четвертичных аммониевых оснований  $[\text{RN}(\text{R}')_3 \text{X}^-]$  (где  $\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ;  $\text{Br}^-$ ) получают при взаимодействии высших аминов алифатического ряда с алкилгалогенидами, а также длинноцепочечных алкилгалогенидов с низшими третичными аминами.

#### Соли пиридиновых оснований



получают при взаимодействии пиридина с алкилгалогенидами. Соли четырехзамещенных аммониевых и пиридиновых оснований растворимы как в кислых, так и в щелочных средах. При длине углеводородного радикала  $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$  они могут обладать сильным бактерицидным действием.

Применение катионных ПАВ в СМС пока ограничено из-за высокой стоимости. Они используются в качестве ингибиторов коррозии, флотореагентов, бактерицидных, дезинфицирующих и фунгицидных средств. Соли пиридиновых оснований широко применяются в текстильной промышленности как закрепители при окрашивании, а также для отделки готовых тканей.

3. Амфолитные (амфотерные) ПАВ – соединения, содержащие в составе молекулы оба типа групп – кислотную (чаще всего карбоксильную) и основную (обычно аминогруппу) – разных степеней замещения. В зависимости от рН среды они проявляют свойства как катионных (при рН < 4), так и анионных (при рН 9-12) ПАВ. При рН 4-9 они ведут себя как неионогенные соединения. К этому типу ПАВ относятся многие природные соединения, включая все аминокислоты и белки. Примерами их синтетических аналогов могут служить алкиламино-кислоты – цетиламиноуксусная кислота  $C_{16}H_{33}NH - CH_2COOH$  и др.

4. Неионогенные ПАВ – соединения, не диссоциирующие в воде. Это, как правило, продукты присоединения оксида этилена к веществам с развитыми углеводородными радикалами, например оксиэтилированные первичные и вторичные жирные спирты  $RO(CH_2CH_2O)_n$ ;  $CHO(CH_2CH_2O)_nH$ ; полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот  $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$ ; оксиэтилированные алкилфенолы  $KC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$  ( $R = C_8 - C_9$ ) ( $n$  – среднее число оксиэтильных групп).

Оксиэтилированные жирные спирты легко разлагаются в биосфере. В отличие от них, оксиэтилированные алкилфенолы обладают плохой биоразлагаемостью.

Неионогенные ПАВ применяют в текстильной и других областях промышленности. Широкое их использование связано также с добычей нефти (они вводятся в растворы, закачиваемые в скважины, и способствуют оттеснению нефти из пласта). Перспективными неионогенными ПАВ являются так называемые плуроники – блок-сополимеры оксида этилена и оксида пропилена с молекулярной массой 1000-5000, растворимость и поверхностная активность которых определяется соотношением длины полиоксипропиленовой (носитель гидрофобности) и полиоксиэтиленовой (носитель гидрофильности) цепей.

В качестве компонентов моющих средств неионогенные ПАВ не уступают мылам и с равным успехом применяются в мягких и жестких водах, как нейтральных, так и щелочных. Они обладают обычно низкой пенообразующей способностью и могут использоваться как пеногасители.

К неионогенным ПАВ относятся также глицериды, глюкозиды, сахариды и т.п. Многие ПАВ этой группы нетоксичны, не имеют запаха и вкуса и с успехом используются в пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности.

Отметим, что поверхностной активностью обладают кремнийорганические полимеры, звенья которых также имеют дифильную структуру, то есть содержат гидрофобные углеводородные радикалы и полярные силоксановые группы ( $-\text{Si}-\text{O}-$ ). Линейные кремнийорганические соединения – жидкости, нерастворимые в воде, нетоксичные. Они называются кремнийорганическими жидкостями (ГКЖ) и применяются для гидрофобизации бетона, кирпича, ткани и др. В строительстве в качестве гидрофобизаторов используются ГКЖ.

**Сточные воды гальванических цехов.** Технологический процесс нанесения покрытий гальваническим способом состоит из операций подготовки поверхности перед покрытием, нанесения покрытия и обработки поверхности после покрытия.

К химическим и электрохимическим видам обработки поверхности относятся: обезжиривание в щелочных растворах или органических растворителях, травление в кислотах или щелочах, активирование и промывка водой.

Некоторые составы растворов и режим работы для различных операций технологического процесса приведены в табл. 11.2.

Сточные воды гальванических цехов содержат в своем составе токсичные и ядовитые вещества (цианиды, соли тяжелых металлов), концентрация которых редко бывает меньше 10 мг/л. Особенно вредны цианиды щелочных металлов, 1 мг которых на 1 кг массы организма является смертельной дозой.

В зависимости от характера гальванических процессов меняется и состав сбрасываемых сточных вод: 1) сточные воды, содержащие простые и комплексные цианистые соединения; 2) сточные воды, в которых металлы находятся в кислых растворах; 3) сточные воды, содержащие ионы хрома.

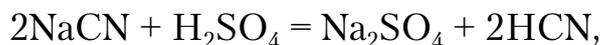
Установлено, что надежнее три вида сточных вод отводить и очищать отдельно. Поэтому предприятия, работающие с цианидами, кислыми электролитами и производящие хромирование, должны иметь три отдельных выпуска сточных вод. Нарушение этих требований усложняет эксплуатацию обеззараживающих установок и ставит под угрозу здоровье обслуживающего персонала.

Таблица 11.2

Составы растворов для химической и электрохимической  
подготовки поверхности

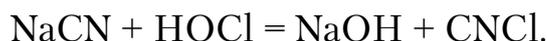
№ рас- твора	Состав раствора, г/л	Назначение
<i>Обезжиривание</i>		
1	Бензин, керосин	Для обработки всех металлов
2	Трихлорэтилен	Для стали, цинка, меди
3	NaOH (10); Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (15-30); ПАВ: ОП-7 или ОП-10 (1-3); пеногаситель	Для удаления с поверхности стали и цветных металлов масел, смазок, полировочной пасты
4	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (50); жирное стекло (3-5)	Для цинковых сплавов
<i>Травление</i>		
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20); Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (200-300); NaCl (30-50)	Для углеродистых сталей
2	HNO <sub>3</sub> (1000); HCl (5)	Травление меди и сплавов
<i>Цинкование</i>		
1	ZnO (40); NaCN (85); NaOH (85)	Для обработки деталей сложной формы
2	ZnSO <sub>4</sub> (50); Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (30); pH = 4	Для листов, пластин и т.п.
<i>Меднение</i>		
1	Cu(CN) <sub>2</sub> (45); NaCN (65); Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (70)	Для обработки стали и цинкового сплава
2	CuSO <sub>4</sub> (250); H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (75)	Для наращивания меди на никелевой поверхности
<i>Серебрение</i>		
1	AgNO <sub>3</sub> (5); KCN (90)	Для серебрения меди и ее сплавов

Особенно вредно смешение цианистых и кислых стоков, так как при этом происходит образование циановодородной кислоты:

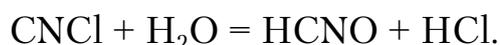


которая заражает парами воздух ( $T_{\text{кип. HCN}} = 26^\circ\text{C}$ ).

Сточные воды, содержащие цианиды, обрабатывают в щелочной среде хлором:



Образующийся при этом хлористый циан гидролизуется:

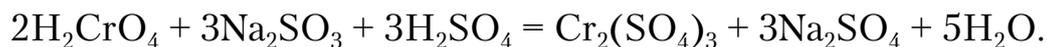


При избытке  $\text{Cl}_2$  и  $\text{pH} = 10$  происходит дальнейшее разложение циановой кислоты на оксид углерода(IV) и азот:

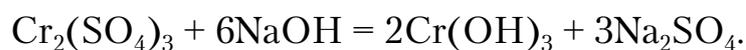


Аналогично разрушаются комплексные соединения цинка, кадмия и меди.

Сточные воды, содержащие  $\text{Cr(IV)}$ , очищают сульфитами в кислой среде:



Подщелачивание сточных вод (при  $\text{pH} 7,5-9,5$ ) приводит к осаждению гидроксида хрома(III):

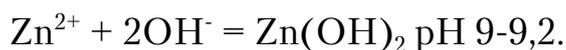


Нейтрализацию кислых стоков проводят известью или гидроксидом натрия.

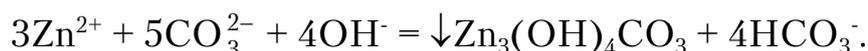
## 12. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

В сточных водах многих производств часто содержатся высокотоксичные соединения: цианиды, соли тяжелых металлов, некоторые органические вещества. Предварительное удаление таких веществ из сточных вод является необходимым. Очистка сточных вод, содержащих такие примеси, часто проводится с применением химических методов. Они основаны на осуществлении химических реакций, в результате которых образуются труднорастворимые соединения, происходит окисление или восстановление примесей, превращение токсичных соединений в нетоксичные. Избыток щелочности и кислотности из сточных вод удаляется методом нейтрализации.

При очистке сточных вод от солей тяжелых металлов используются методы осаждения. Так, ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  из сточных вод можно удалить в виде труднорастворимых оснований, сульфидов, карбонатов:



При взаимодействии данных ионов с карбонатом натрия образуются труднорастворимые основные карбонаты:



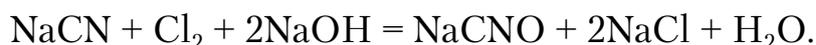
Наиболее полное осаждение ионов  $Zn^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  достигается при обработке сточных вод сульфидом натрия:



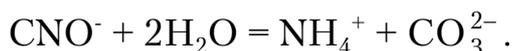
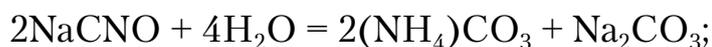
Сульфид ртути образуется в тонкодисперсном состоянии, поэтому его коагулируют введением алюминиевого или железного коагулянта. В результате такой обработки содержание ртути в очищенной воде составляет не более 0,07 мг/л. Недостатком этого метода является образование сероводорода при понижении pH.

Для удаления цианистых соединений из сточных вод используются реакции окисления хлором, хлорной известью и другими реагентами. Окисление хлором ведется в щелочной среде, так как цианид натрия

гидролизуется даже в нейтральной среде, а в кислой возможно образование еще более токсичного соединения цианата  $\text{ClCN}$ :



В водных растворах цианаты гидролизуются с образованием нетоксичных соединений:



При окислении цианидов гипохлоритами протекающие процессы можно выразить следующим уравнением:



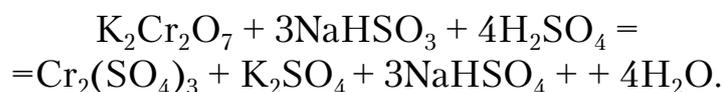
Образовавшиеся цианаты окисляются гипохлоритами:



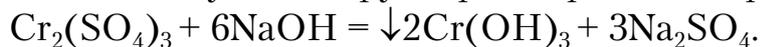
При очистке сточных вод восстановление примесей иногда сочетается с последующим окислением образовавшихся промежуточных продуктов. Так, при очистке сточных вод предприятий по производству органических красителей и полупродуктов для разложения нитросоединений – нитробензола, динитробензола, динитротолуола – используется метод, который заключается в обработке металлическим железом сточной воды, подкисленной серной кислотой. Нитросоединения выделяющимся водородом вначале восстанавливаются до аминосоединений, которые окисляются до углекислого газа, натратов и воды.

Метод химического восстановления стойких к биохимическому окислению азото- и нитрокрасителей, содержащихся в сточных водах текстильной промышленности, разработан в ЛИСИ. Химизм процесса аналогичен описанному. Окисление и минерализация образующихся при восстановлении аминосоединений проводится в щелочной среде (pH 8-10).

При очистке сточных вод от соединений хрома(VI) на первой стадии их восстанавливают в соли хрома(III). Для этого воду обрабатывают гидросульфитом натрия  $\text{NaHSO}_3$  или сульфатом железа(II):

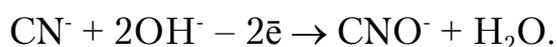


Образующийся сульфат хрома(III) обрабатывают гидроксидом натрия, в результате чего получается труднорастворимый гидроксид хрома:

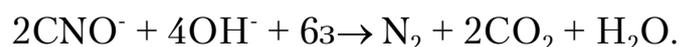


Гидроксид хрома(III) является соединением амфотерным и может растворяться в избытке щелочи. Поэтому при обработке воды необходима строгая дозировка щелочности ( $\text{pH} \geq 9$ ).

Окислительные методы используются и для доочистки сточных вод от органических загрязнений. В качестве окислителей могут быть использованы хлор, озон, перманганат калия, озон. Иногда при очистке сточных вод применяют электрохимический метод, основанный на протекании окислительно-восстановительных реакций непосредственно у электродов. Например, удаление из воды цианидов происходит по схеме



Цианаты окисляются с образованием нетоксичных соединений:

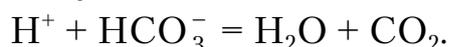


Для повышения эффективности процесса в очищаемую воду вводятся соли, например, хлорида натрия. На аноде образуется хлор в результате дополнительного окисления цианидов.

Химические методы в основном являются деструктивными. Применение их связано с использованием реагентов, что усложняет работу очистных сооружений, требует создания реагентного хозяйства, точности дозировки, соблюдения мер предосторожности при работе с этими веществами. Повышение солесодержания сточных вод при введении реагентов затрудняет повторное использование таких вод. В то же время создание новых производств, поступление в сточные воды токсичных, биохимически неразлагаемых примесей приводит к увеличению объема сточных вод, обрабатываемых химическими методами. Если в 1975 г. из общего количества сточных вод химическими методами очищалось 6,2 %, то в ближайшее время эта цифра возрастет до 8,7 %, а в перспективе — до 10,2 %.

В производственных сточных водах могут содержаться свободные кислоты или щелочи, вызывающие изменение  $\text{pH}$ , коррозию металлических и железобетонных канализационных сооружений, гибель флоры и фауны водоемов. Поэтому кислые и щелочные стоки перед спуском в водоем подвергают нейтрализации. Изменение  $\text{pH}$  воды в водоеме при спуске вод должно быть в пределах от 0,25 до 1. Нейтрализация кислых или щелочных вод при небольших значениях свободной кислотности или щелочности может осуществляться за счет щелочности воды водоема. При поступлении кислых стоков ионы  $\text{H}^+$

взаимодействуют с гидрокарбонатами, содержащимися в воде водоема, с образованием свободной угольной кислоты:



Избыток гидроксид-ионов, поступающих со щелочным стоком, связывается гидрокарбонатами кальция в труднорастворимый карбонат:



При значительном содержании свободных кислот или оснований в сточных водах производится предварительная полная или частичная нейтрализация их, при которой обычно учитывается только свободная кислотность или щелочность.

При наличии на предприятии одновременно кислых и щелочных стоков возможна взаимная нейтрализация стоков при их смешении в определенных соотношениях. Зная кислотность  $a$  кислого стока и щелочность  $b$  щелочного стока, суточный расход кислых  $n$  и щелочных  $m$  вод можно рассчитывать по их соотношению, соответствующему полной нейтрализации:  $an = bm$ .

Для нейтрализации кислых или щелочных стоков используются реагентный и фильтрационный методы. Реагентный метод нейтрализации заключается во введении в воду нейтрализующих реагентов в виде растворов. В качестве нейтрализующих реагентов для кислых вод применяются гидроксид натрия, известь, кальцинированная сода. Самым распространенным реагентом является известь, однако при ее использовании возникают трудности осуществления автоматизации процесса. Обработка воды реагентными методами сопровождается образованием большого количества осадка, который затем необходимо обезвоживать и удалять.

Применение фильтрационного метода требует учета растворимости солей, образующихся при нейтрализации стоков. Так, при нейтрализации сточной воды, содержащей более 1,5 % свободной серной кислоты, происходит отложение труднорастворимого сульфата кальция на зернах карбонатной загрузки. Во избежание образования осадков, забивающих фильтры, не рекомендуется использовать доломит в качестве загрузки при содержании в воде соединений железа (II и III). Фильтры, в которых происходит взаимодействие примесей воды с веществом загрузки, называются мутационными. Мутационные фильтры могут быть использованы не только для нейтрализации сточных вод. В зависимости от химических свойств примесей воды и загрузки на них могут протекать и другие процессы, например окислительно-восстановительные.

## 12.1. Очистка воды от радиоактивных изотопов (дезактивация)

В нашей стране и во всем мире осуществляется массовое строительство и эксплуатация атомных электростанций (АЭС). Подготовка обогащенного урана для АЭС, работа самих атомных реакторов и парообразователей, переработка отходов АЭС сопряжены с неизбежным радиоактивным заражением воды и образованием сточных вод с повышенной радиоактивностью. При научных исследованиях, в промышленности, медицине широко применяются радиоактивные изотопы, которые могут попадать в сточные воды, поэтому вопрос дезактивации воды является весьма актуальным. Радиоактивные вещества могут быть источниками  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучения.

$\alpha$ -Излучение представляет собой поток положительно заряженных частиц.  $\beta$ -Излучение — поток электронов.  $\gamma$ -Излучение имеет электромагнитную природу, которое по действию близко к рентгеновскому и обладает наибольшей проникающей способностью. Одной из характеристик радиоактивных изотопов является период полураспада. Некоторые изотопы теряют активность очень быстро. Например, период полураспада изотопов  $^{16}\text{N}$  — 6 сут,  $^{32}\text{P}$  — 14,3 сут,  $^{131}\text{I}$  — 8 сут и т.д. Дезактивация вод, содержащих быстрораспадающиеся изотопы, достигается при отстаивании воды в специальных емкостях. Наиболее опасны радиоактивные изотопы, имеющие большой период полураспада:  $^{90}\text{Sr}$  — 19,9 года,  $^{137}\text{Cs}$  — 33 года,  $^{60}\text{Co}$  — 4,95 года и др.

В природных водах содержится до 50 радиоактивных изотопов, многие из которых имеют большой период полураспада, но их количество крайне мало. В сточных водах радиоактивные изотопы могут быть в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. При попадании в водоем они могут переходить в донные отложения в результате образования труднорастворимых соединений и в значительной степени аккумулироваться водными организмами, особенно микроорганизмами планктона. Концентрация радиоактивных изотопов в них может в тысячи раз превышать их содержание в воде. Такие радиоактивные изотопы, как  $^{32}\text{P}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , могут усваиваться микроорганизмами и затем передаваться другим более высокоорганизованным организмам — рыбам, ракообразным — по трофической цепи.

По степени активности различают низко-, средне- и высокоактивные воды. Выбор метода дезактивации зависит от активности обрабатываемых вод и химических свойств элемента.

Дезактивировать воду можно двумя методами:

- 1) воду выдерживают перед подачей потребителю в течение времени, достаточного для распада короткоживущих изотопов;
- 2) удаляют из нее взвешенные или растворенные радиоактивные вещества.

Удаляют радиоактивные вещества из воды с помощью дистилляции, отстаивания, фильтрования, коагулирования, адсорбции (песком, глиной, активированным углем, металлами и другими адсорбентами), ионного обмена, а также путем различных сочетаний перечисленных методов.

Если радиоактивные вещества находятся во взвешенном состоянии, то их удаляют отстаиванием. Для легкоразлагающихся веществ время отстаивания рассчитывают по периоду полураспада. Радиоактивные взвешенные вещества поглощаются микроорганизмами биологической пленки медленных фильтров. Обычные песчаные фильтры только частично задерживают радиоактивные вещества, так как кварцевый песок обладает малой адсорбционной способностью. Задержка радиоактивных смесей фильтрующими материалами составляет (в %): кварцевым песком – 72-89; активированным глиноземом – 94; древесным углем – 86; активированным углем – 92; глауконитом – 83.

Мелкодисперсную радиоактивную взвесь удаляют из воды коагулированием. Выбор коагулянта и его доза определяются пробным коагулированием. Обычно пользуются повышенными дозами коагулянта; для лучшего формирования хлопьев воду подщелачивают, увеличивают концентрацию данного элемента добавлением к воде соответствующего нерадиоактивного изотопа – все это приводит к дезактивации воды. В качестве коагулянтов применяют сернокислый аммоний, сернокислое и хлористое железо, фосфаты ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), известь с активированным силикатом натрия, полиэлектролиты и т.д.

Процесс дезактивации протекает интенсивнее при коагулировании с увеличением мутности воды. Для этого к воде, зараженной радиоактивностью, добавляют от 1 до 4 г/л глины и подщелачивают до рН 11. После 100 мин контакта радиоактивность воды снижается на 90 %.

Из порошкообразных металлов для дезактивации питьевой воды применяется железо в дозе 1000 мг/л, обработка длится 90 мин.

## 13. МИКРООРГАНИЗМЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

### 13.1. Бактерии

Бактериям принадлежит основная роль в процессах изъятия из сточной жидкости 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*, *Pseudomonas*. 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 приспособляться 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 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.

### 13.1.1. Типы питания микроорганизмов

Способы питания микроорганизмов чрезвычайно разнообразны. В качестве основных признаков при определении типа питания (трофии) в микробиологии принято характеризовать источники энергии и углерода для синтезов и окисляемое вещество в качестве донора электронов). Источниками энергии для микроорганизмов могут быть свет или восстановленные химические соединения. Микроорганизмы, живущие за счет энергии света, называются фототрофами, а процесс носит название фотосинтеза. Хемотрофия характеризует использование энергии химических реакций, в результате которых образуется АТФ. Такой процесс называют хемосинтезом. Органотрофы в качестве донора электронов применяют органические вещества, а литотрофы – неорганические. Микроорганизмы, использующие в процессе питания в качестве источника углерода углекислый газ, – это автотрофы, а использующие готовые органические вещества – гетеротрофов. Для более полного обозначения типа обмена веществ применяют составной термин, первая часть которого обозначает природу источника энергии (фото- или хемо-), вторая – указывает на соединения, которые являются донорами электронов (лито- или органо-), а третья говорит об источнике углерода для конструктивного обмена (авто- или гетеро-). Комбинация этих признаков дает восемь вариантов типов питания:

- фотоорганогетеротрофия;
- фотоорганоавтотрофия;
- фотолитогетеротрофия;
- фотолитоавтотрофия;
- хемоорганогетеротрофия;
- хемоорганоавтотрофия;
- хемолитогетеротрофия;
- хемолитоавтотрофия.

Набор потребляемых органических веществ у некоторых микроорганизмов очень широк (например, у представителей родов *Pseudomonas* и *Actinomyces*) или достаточно узок. Так, облигатные **метилотрофы** могут расти только на одноуглеродных соединениях. У некоторых микроорганизмов потребности в питании так сложны, что они способны развиваться только внутри клетки-хозяина (например, риккетсии и хламидии). В то же время, ряд микроорганизмов может употреблять сложные органические соединения (пластмассы, красители, поверхностно-активные вещества и др.) в качестве источников энергии и углерода.

### 13.1.2. Проникновение веществ в микробную клетку

Первой стадией метаболизма того или иного вещества является его поглощение клеткой (транспорт). Прокариотические микроорганизмы, грибы и водоросли могут транспортировать внутрь клетки только вещества, растворенные в воде. Некоторые эукариоты способны поглощать из окружающей среды нерастворимые вещества в виде твердых кусочков или капель жидкостей, не смешивающихся с водой. Эти процессы называются **эндоцитоз** и **пиноцитоз**. Среди микроорганизмов эндоцитоз могут осуществлять некоторые простейшие (амебы). У прокариот клеточная стенка и цитоплазматическая мембрана являются существенным препятствием для высокомолекулярных веществ. Поэтому такие соединения сначала расщепляются вне клетки (обычно в процессе гидролиза) на олиго- и мономеры. Отметим, что у грамотрицательных бактерий органические соединения могут проникать через поры, образованные белками, находящимися в наружной мембране.

У микроорганизмов существует несколько принципиально различных способов поступления веществ в клетку. Все незаряженные молекулы ( $H_2O$ , газы) могут поступать в клетку путем **пассивной диффузии**. В этом случае вещества с невысокой скоростью проникают в клетку по градиенту концентрации. Процесс не требует затрат энергии и происходит до тех пор, пока не наступит равновесие концентраций в клетке и вне ее. При **облегченной диффузии** скорость значительно увеличивается за счет участия специфических белков. Облегченная диффузия также не требует энергетических затрат и продолжается, пока есть градиент концентраций. Эукариотические клетки путем облегченной диффузии транспортируют, например различные сахара и аминокислоты. Микроорганизмы, часто живущие в бедных средах, вынуждены поглощать питательные вещества из разбавленных растворов. Поступление веществ в клетку против градиента концентрации происходит благодаря механизмам активного транспорта. Такие механизмы требуют затрат метаболической энергии. При работе многих мембранных ферментов происходит выброс протонов во внешнюю среду и образуется трансмембранный градиент протонов. Этот процесс носит название **первичного транспорта**. Протонный градиент в клетке всегда поддерживается на определенном уровне с помощью дыхания, фотосинтеза, брожения.

### 13.1.3. Способы получения энергии у микроорганизмов

подавляющее большинство высших организмов обладает аэробным дыханием, при котором органические вещества полностью окисляются

в присутствии кислорода до углекислого газа и воды. У микроорганизмов возможности получения энергии значительно шире. Окисляемые ими органические субстраты намного разнообразнее, к тому же они могут использовать в качестве субстратов неорганические вещества. Рассмотрим некоторые процессы преобразования органических и минеральных веществ в водоеме.

#### 13.1.4. Использование одноуглеродных соединений (метилотрофия)

Одноуглеродными соединениями называют вещества, в состав молекулы которых входит один или несколько атомов углерода, не связанных С–С-связями. Физиологическая группа, способная расти на одноуглеродных соединениях, называется метилотрофными микроорганизмами.

Важное значение имеют такие соединения как метан, метанол, образуемый при разложении пектина и лигнина, продукт смешанного брожения формиат и метиламины, получающиеся при гибели морских животных и растений.

Окисление метана в аэробных условиях происходит в соответствие со схемой



Метилотрофы подразделяют на факультативные и облигатные. Факультативные метилотрофы способны использовать как одно-, так и многоуглеродные соединения. Облигатные метилотрофы растут только на С<sub>1</sub>-соединениях. Среди них выделяют группу, способную окислять только метан (метанотрофы). Другие одноуглеродные соединения (обычно метанол) они окисляют значительно реже и менее эффективно.

Метилотрофы – это грамотрицательные микроорганизмы (семейства *Methylococcaceae* и *Methylosinaceae*). В природе метилотрофы играют важную роль в глобальном цикле углерода.

Окисление восстановленных неорганических соединений для получения энергии, сопряженное с построением клеточного материала из СО<sub>2</sub>, свойственно только прокариотам. Такой процесс носит название **хемолитоавтотрофии**. Процесс хемолитоавтотрофии был открыт в 1887 году С.Н. Виноградским. В 1902 г. А. Натансоном были выделены первые тиобациллы, а в 1904 г. М. Бейеринк показал, что *Thiobacillus thioparus* и *T. thiooxidans* используют в своем метаболизме сероводород. В настоящее время известно значительное число микроорганизмов, способных окислять восстановленные соединения серы. Их называют **тионовыми микроорганизмами**. Эти микроорганизмы принимают участие в глобальном цикле серы, окисляя ее восстановленные

соединения до сульфатов. Тионовые микроорганизмы являются в основном аэробами. Короткий период они могут существовать без кислорода, окисляя сероводород в процессе нитратного дыхания.

Традиционно организмы, окисляющие восстановленные соединения серы, делят на две группы: I группа окисляет сероводород и откладывает элементарную серу в виде капель внутри клеток, а II группа никогда серу внутри клеток не откладывает. К I группе относятся морфологически своеобразные микроорганизмы. Это представители родов *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioploca*, *Thiospirillopsis*, *Achromatium*, *Thiobacterium*, *Macromonas*, *Thiospira*, *Thiovolvum*, *Bilophococcus*. В эту группу входят граммотрицательные бесцветные клетки разной морфологии (крупные кокки и овалы, мелкие спирали, нити и длинные палочки), растущие на средах с  $H_2S$  и откладывающие серу в клетках. Большинство образует мощные капсулы или чехлы. Они обычно растут на границе аэробной и анаэробной зон, образуя налет на донных осадках.

II группа тионовых микроорганизмов – это одиночные небольшие палочковидные клетки, относящиеся к родам *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus*. Они никогда не откладывают элементарную серу в клетках и проводят процесс до образования сульфата. Большинство представителей этой группы – мезофилы. Они широко распространены и обитают в почвах, соленых болотах, в сульфатарах, там, где на выходе горячих серных источников на поверхности образуются желтые осадки элементарной серы, в сточных водах, в кислых шахтных водах (рН 2,5-1,5).

Следующая группа хемолитоавтотрофов – это **металлоокисляющие микроорганизмы**. Наиболее изучены виды, способные окислять  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ . Такие микроорганизмы легко обнаруживаются в природных водоемах в виде обрастаний нижней части водных растений. Большинство железоокисляющих микроорганизмов растут при средних температурах в аэробных условиях. При рН < 7,0  $Fe^{2+}$  стабилен; поэтому в таких водах развиваются бактерии, окисляющие ион железа двухвалентного. Они, как правило, заключены в слизистые чехлы, покрытые гидроксидом железа (III) – продуктом жизнедеятельности данных микроорганизмов. Лишь некоторые представители железоокислителей (например *Galionella ferruginea*) растут в нейтральных средах. Поскольку при рН=7,0 в аэробных условиях  $Fe^{2+}$  нестабилен, то галионеллы обитают на выходе подземных ключей, где концентрация кислорода очень низкая. *G. ferruginea* была выделена Х.Г.Эренбергом в 1836 г.

Выделены микроорганизмы, способные окислять и другие металлы ( $Cu^{2+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Se^0$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Au^0$  и т.д.).

Нитрифицирующие микроорганизмы – это виды, способные окислять аммиак. Названия нитрификаторов обычно начинаются с *Nitroso-*, а нитрификаторов – с *Nitro-*. Микроорганизмы I и II стадий нитрификации в природе всегда живут вместе, и ядовитый нитрит, образованный бактериями I стадии, быстро потребляется нитрификаторами II фазы. Клетки различной формы (палочковидные, изогнутые, спиральные, кокковидные) могут быть подвижными в молодом возрасте, а при старении формируют биопленки. Процесс нитрификации протекает в две стадии:



Отметим, что нитрификация может происходить и в анаэробных условиях. Показано, что в анаэробных реакторах, осуществляющих очистку стоков от соединений азота, аммоний окисляется в присутствии нитрита. Процесс получил название “Анаммокс” – anaerobic ammonia oxidation.

**Водородные микроорганизмы** окисляют молекулярный водород и ассимилируют  $\text{CO}_2$ .  $\text{H}_2$  – очень энергоемкий субстрат, дающий до 3 молекул АТФ. Эти микроорганизмы способны расти на очень простой среде, осуществляя, по сути дела, постепенную реакцию “гремучего газа”. Среди анаэробов водородотрофные микроорганизмы распространены в группах метаногенов, гомоацетогенов, сульфатредукторов и пурпурных бактерий.

Оксид углерода(II) может служить как акцептором электронов (при **карбонатном дыхании**), так и донором электронов (у карбоксидобактерий). Если микроорганизмы используют CO как донор электронов, то акцептором может быть  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CO}_2$ . CO появляется в природе в основном за счет деятельности человека, горения лесов, извержения вулканов. Карбоксидобактерии похожи по метаболизму на водородных, часто эти активности присутствуют у одного микроорганизма.

Окисление CO кислородом происходит в соответствии со следующей реакцией:



## 13.2. 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.

### 13.3. 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, которые окрашивают воду в различные цвета, поэтому процесс получил название "цветения" водоемов. Часто причиной "цветения" воды служит сине-зеленая водоросль *Aphanizomenon flos-aquae*, 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 афанизомакон придает 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.

Для борьбы с "цветением" водоемов предлагались различные меры, но надежного способа до сих пор не существует. В качестве основного средства борьбы с развитием водорослей довольно длительное время применялось купоросивание воды. Водоросли весьма чувствительны к соединениям меди, и большинство видов погибает при таких концентрациях, которые еще безвредны для животных и человека.

В настоящее время наиболее обнадеживающие результаты получены при использовании биологических методов борьбы с "цветением" и зарастанием водоемов: по возможности ограничить поступление в водоем биогенных элементов и использовать естественные взаимоотношения различных групп гидробионтов.

### 13.4. Простейшие

Простейшими являются микроскопические одноклеточные животные. Классификация простейших основана на способах движения. К простейшим относят классы саркодовых (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.

Класс саркодовых включает в себя простейших, образующих выросты (псевдоподии) для передвижения и захвата пищи. Сюда относятся амёбы (голые и раковинные), солнечники, радиолярии.

Захваченная псевдоподиями пища с небольшим количеством воды образует в клетке пищеварительные вакуоли, где и происходит переваривание ее. Остатки пищи выводятся из клеток.

Амёбы питаются бактериями, солнечники – другими простейшими (жгутиковыми, инфузориями), то есть являются хищниками. Солнечники – постоянные обитатели пресных и морских вод. Большинство из них – свободноплавающие, но есть и прикрепленные к субстрату.

Жгутиковые отличаются постоянством формы и наличием тонких протоплазматических выростов – жгутиков, служащих органами

движения. Среди представителей этого класса встречаются организмы с различным типом питания.

Некоторые из них (воловоксовые, хламидомонады), обладающие фотосинтетической деятельностью, относятся к растительным организмам. Эвгленовые имеют смешанный тип питания: в условиях освещения они получают органические вещества в процессе фотосинтеза, в отсутствие света – переходят на питание органическими веществами. При этом продукты питания могут поступать в виде растворов через пелликулу или заглатываться в форме твердых частиц.

Наличие определенных видов жгутиковых в водоемах с определенной степенью загрязнения позволяет использовать их в качестве индикаторов загрязнения воды органическими веществами. Так, в водах со значительной степенью загрязнения обитают мелкие жгутиконосцы рода *Vodo*.

Обширный класс инфузорий подразделяется на пять подклассов. Представители четырех из них обладают ресничками, и их способ движения в той или иной степени связан с движением ресничек. Представители пятого подкласса – сосущие инфузории (*Suctoria*) – ведут неподвижный образ жизни.

Наиболее простая организация у представителей подкласса равноресничных инфузорий (*Holotricha*). Все их тело или бóльшая часть покрыто ресничками. Околоротовые реснички не имеют спирального расположения.

Представители подкласса спиралересничных инфузорий (*Spirotricha*) характеризуются тем, что околоротовая спираль у них закручена вправо. Систематика спиралересничных инфузорий основана на расположении ресничного покрова. У брюхоресничных инфузорий (*Hypotricha*) тело уплощено в спинно-брюшном направлении. Ресничный покров на брюшной стороне состоит из цирр (крепких щетинок), на спинной стороне находятся нежные, чувствительные щетинки. К этому отряду относят виды родов *Oxytricha*, *Euplotes*, *Aspidisca*.

У представителей подкласса кругоресничных инфузорий околоротовая спираль из ресниц закручена влево. На остальном теле ресничек нет. Среди кругоресничных инфузорий преобладают формы, ведущие сидячий образ жизни. К кругоресничным инфузориям относят роды *Opercularia*, *Epistylis*, *Vorticella*, *Carchesium* и др.

Представители подкласса сосущих инфузорий (*Suctoria*) не имеют ресничек. Большинство из них ведет прикрепленный образ жизни. Суктории имеют специальные щупальца, с помощью которых они могут удерживать и высасывать добычу.

## 14. РАСЩЕПЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

### 14.1. Окисление углеводов

Вопрос об окислении углеводов 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.

### 14.2. Окисление предельных углеводов

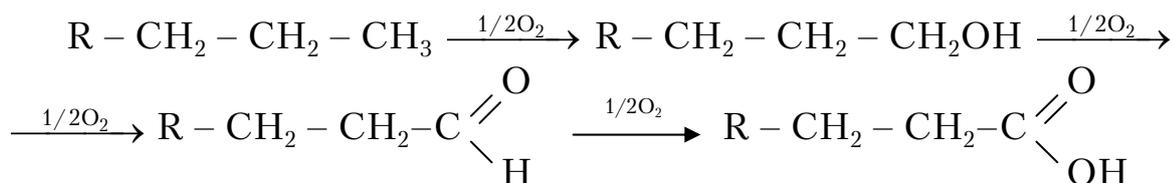
Среди алифатических углеводов есть газообразные с числом атомов углерода ( $n$ ) от 1 до 5, жидкие с  $n = 5-15$  и твердые ( $n > 16$ ). Первый в цепи алифатических углеводов – метан – окисляется специфическими группами микроорганизмов, не использующими других органических соединений кроме метанола. 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 углеводов 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

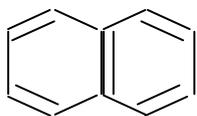
приспособлены к использованию этих веществ, чем представители родов *Micrococcus* и *Pseudomonas*. Дрожжи *Candida* их совсем не используют. Вероятно, большая устойчивость таких углеводов связана с тем, что сложная конфигурация молекул мешает прикреплению ферментов к субстрату. Окисление алифатических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



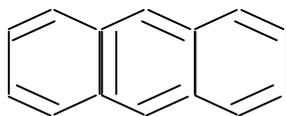
Конечным продуктом процесса является уксусная или пропионовая кислота. В качестве промежуточных продуктов в культуральной жидкости часто присутствуют жирные кислоты.

### 14.3. Разложение ароматических углеводов

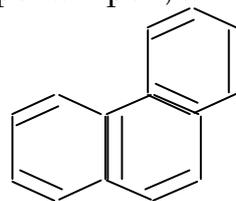
К ароматическим относятся циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. Типичный их представитель – бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Эти вещества обладают сильно выраженным токсическим действием. На бензоле и толуоле развиваются *Bacterium benzolicum* и *Bacterium toluolicum*, впервые описанные Таусоном. Эти соединения могут также использоваться некоторыми видами *Mycobacterium* и дрожжей. Более подвержены воздействию микроорганизмов полициклические ароматические углеводороды: нафталин, фенантрен, антрацен.



Нафталин



Антрацен

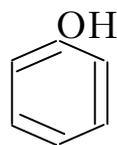


Фенантрен

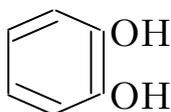
Эти вещества окисляются представителями рода *Pseudomonas*, но их могут окислять и отдельные виды *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Aspergillus*, *Penicillium* и др.

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

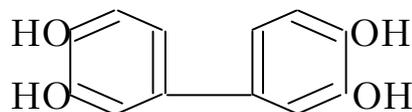
Фенолы являются естественными продуктами обмена растительных и животных организмов. Это соединения, содержащие гидроксил, связанный с атомом углерода бензольного кольца:



Фенол



Дифенол



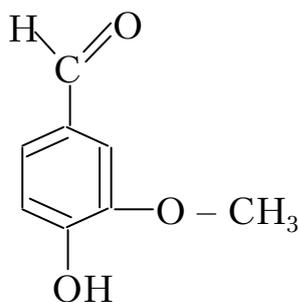
Тетраоксиdifенил

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 в водоеме непригодной для водоснабжения.

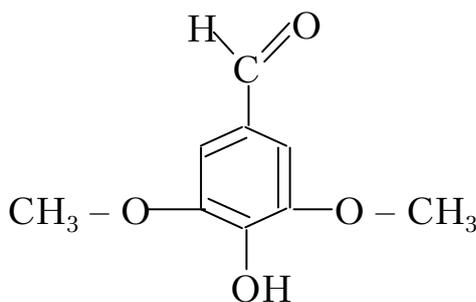
Фенолы отличаются высокой реакционной способностью в реакциях окисления. Многие природные полимерные ароматические соединения, такие, как лигнин, меланин, тетраоксидифенил, образуются из более простых фенольных соединений в результате дегидрирования. Дегидрирование нередко сопровождается образованием 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.

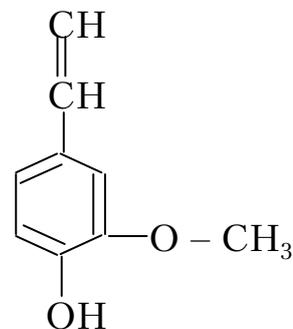
Лигнины представляют собой наиболее устойчивую часть растительных веществ. Они нерастворимы в воде и трудно разлагаются микроорганизмами. Молекулярная масса лигнинов колеблется от 1000 до 10000. Лигнины неоднородны по химическому составу и устойчивости. Лигнины хвойных пород в значительном количестве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



Ванилин



Сиреневый альдегид

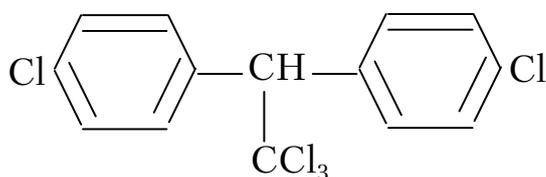


Кониферилловый спирт

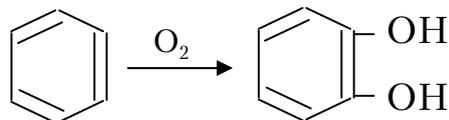
Наиболее активно разрушают лигнины высшие грибы, относящиеся к классу Basidiomycetes. Чистые культуры низших грибов и бактерий разлагают лигнины крайне медленно, месяцы и даже годы. Комплексы микроорганизмов окисляют лигнин гораздо быстрее. Например, в аэротенке, очищающем сточные воды от производства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

К группе фенилзамещенных алифатических углеводов 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):

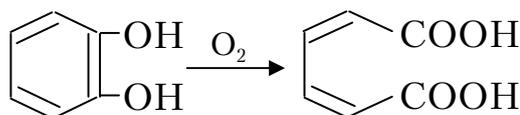


Окисление ароматических соединений обычно идет через стадию гидроксирования с образованием пирокатехина:



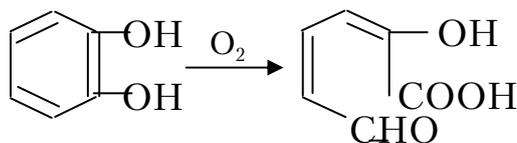
Дальнейшее окисление возможно либо путем дегидрирования, либо путем разрыва связи в кольце. Известно три способа разрыва бензольного кольца.

1. Разрыв двойной связи между углеродными атомами, несущими гидроксильные группы:



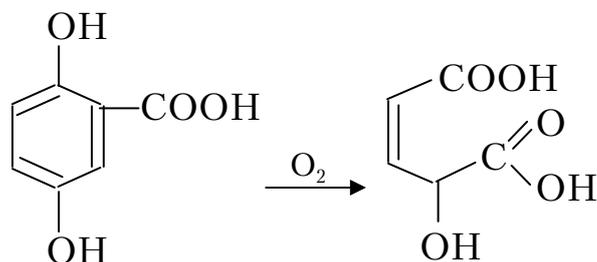
Дальнейшее расщепление идет с участием кофермента K<sub>0</sub>A и приводит к образованию янтарной и уксусной кислот.

2. Разрыв связи между гидроксированным углеродным атомом и смежным с ним атомом углерода:



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

3. Расщепление связи между углеродным атомом, несущим гидроксильную группу, и смежным углеродным атомом, несущим боковую цепь или карбоксил:



Ферменты, 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.

#### 14.4. Экосистемы искусственных аэрационных очистных сооружений

*Экосистема аэротенка.* В настоящее время основное сооружение биологической очистки сточных вод – аэротенк. Существуют два основных типа аэротенков: аэротенк-вытеснитель и аэротенк-смеситель. В первом сточная жидкость подается в начало аэротенка и выходит в его конце, во втором она подается с широкой стороны аэротенка, по всей его длине и собирается в отводной канал, расположенный на противоположной стороне аэротенка. В аэротенке-вытеснителе концентрация загрязнения в начале аэротенка значительно выше, чем в конце. В аэротенке-смесителе поступающая загрязненная вода смешивается со всем объемом воды в аэротенке, и поэтому зоны с повышенной концентрацией загрязнения в аэротенке отсутствуют.

Жидкость в аэротенке очищается активным илом, который представляет собой сложный биоценоз различных организмов. Активный ил имеет вид хлопьев бурого цвета; при отстаивании жидкости, взятой из аэротенка, он выпадает в осадок. Под микроскопом видно, что хлопья активного ила состоят в основном из бактериальных клеток. На поверхности хлопьев, между ними или, реже, внутри них, обычно находятся разнообразные простейшие.

Источником питания организмов активного ила служат загрязнения сточных вод. Для снабжения организмов активного ила кислородом жидкость аэрируют. Воздух, подаваемый в аэротенк, выполняет и другую функцию: он перемешивает содержимое аэротенка, тем самым ускоряя процесс очистки и препятствуя осаждению ила.

Сточная жидкость поступает в аэротенк и удаляется из него непрерывно. Время пребывания жидкости в аэротенке, или время аэрации, колеблется в весьма широких пределах: от двух до нескольких десятков часов. Содержащиеся в сточной жидкости вещества сорбируются поверхностью активного ила. Процесс сорбции чрезвычайно интенсивен, и обычно уже через несколько минут после их контакта со сточной водой концентрация в ней органических веществ снижается более чем наполовину. Растворенные органические вещества переносятся ферментами – пермеазами – внутрь бактериальных клеток, где они подвергаются разрушению и перестройке. Макромолекулы органических веществ, на которые воздействуют экзоферменты, распадаются на более короткие отрезки и в таком виде поступают в клетку. До сих пор достоверно не установлено, разделены ли во времени процессы абсорбции и адсорбции растворенных веществ. По-видимому, такое разделение существует, во всяком случае для большинства компонентов сточных вод. На соотношение абсорбции и адсорбции оказывают влияние состояние активного ила, химический состав сточных вод, а также отношение концентрации активного ила к количеству поступающего загрязнения.

Взвешенные вещества, поступающие в аэротенк, также сорбируются поверхностью активного ила. Частично, наряду с бактериями, они служат пищей простейшим, коловраткам и червям, а частично под воздействием бактериальных ферментов превращаются в растворенные вещества и усваиваются микрофлорой. Так как процесс минерализации взвешенных веществ протекает медленнее, чем растворенных, то в составе активного ила в большем или меньшем количестве обычно присутствуют переработанные взвешенные вещества.

Из аэротенка жидкость поступает во вторичный отстойник, где активный ил отстаивается. Отстоявшаяся вода после дезинфекции выпускается в водоем, а осевший активный ил частично возвращается в аэротенк (циркулирующий активный ил). Возвращение активного ила из отстойника в аэротенк требуется для поддержания необходимой концентрации ила в аэротенке, так как естественный прирост нужную концентрацию ила не обеспечивает.

Осевший во вторичном отстойнике активный ил содержит некоторое количество переработанных веществ. Такой ил перед

возвращением в аэротенк должен быть подвергнут регенерации, то есть восстановлению. Регенерация заключается в аэрации активного ила при отсутствии вновь поступающих загрязнений. При этом окисляются вещества, сорбированные активным илом. Регенерация особенно необходима при очистке сточных вод, содержащих медленно окисляемые соединения. Она позволяет сократить общий объем сооружений, способствует снижению анаэробных процессов в активном иле, и вследствие этого регенерацию часто применяют при очистке сточных вод, содержащих легкоокисляемые соединения. Так как в регенератор поступает отстоенный активный ил, то концентрация его в регенераторе обычно в 3-4 раза выше, чем в аэротенке. Если средняя концентрация ила в аэротенке 1,5-2,5 г/л, то в регенераторе – 4-8 г/л.

Очистка сточных вод может быть полной и неполной. В первом случае концентрация БПК<sub>полн</sub> (биохимическое потребление кислорода) взвешенных веществ в очищенной воде не должна превышать 15-25 мг/л, в противном случае очистка считается неполной. Необходимая степень очистки воды в каждом конкретном случае определяется условиями выпуска в водоем или технологическими требованиями, если очищенная вода возвращается в производство.

Тип аэротенка, технологический режим работы, химический состав поступающей сточной воды оказывают большое влияние на формирование биоценоза аэротенка. Биоценоз аэротенка менее разнообразен, чем биоценозы водоемов. В аэротенке, как правило, отсутствуют водоросли и насекомые, весьма ограничено представлены черви и членистоногие, состав простейших беднее, чем в водоемах. В аэротенке преобладают организмы, характерные для мезосапробной зоны.

Микробное население активного ила весьма разнообразно. Наибольшее распространение имеют псевдомонады, за ними следуют кокковые формы и бациллы. Характерная особенность микрофлоры активного ила – слизиобразование. Бактериальные клетки, составляющие основу хлопьев активного ила, окружены капсулой, благодаря этому они не слипаются друг с другом. Типичный организм активного ила – *Zoogloea ramigera*, образующая разветвленные бактериальные скопления.

Нитчатые бактерии, в том числе *Sphaerotilus natans*, обычно содержатся в активном иле в небольшом количестве. Они активно минерализуют органические вещества. Чрезмерное их развитие ухудшает работу аэротенка и потому нежелательно.

Серобактерии постоянно присутствуют в аэротенке и даже служат индикаторными организмами. Они получают энергию, окисляя сероводород до серы и далее до сульфатов. При избытке сероводорода процесс окисления заканчивается образованием элементарной серы,

которая откладывается внутри клеток *Thiothrix* и *Beggiatoa*. Присутствие сероводорода в жидкости аэротенка возможно только в условиях плохой очистки, и поэтому образование серы внутри нитей серобактерий обычно свидетельствует о плохом качестве очистки.

Актиномицеты присутствуют в активном иле постоянно, но, как правило, в небольшом количестве.

На состав бактерий активного ила большое влияние оказывают внешние факторы, в том числе качественный и количественный состав сточных вод. В активных илах при очистке промышленных стоков со значительным содержанием в них токсичных и медленно окисляющихся соединений, бактериальное население менее разнообразно, чем при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод или стоков, богатых легкоокисляемыми органическими веществами.

Многие вещества, содержащиеся в производственных и городских сточных водах, потенциально мутагенны; поэтому бактерии очистных сооружений очень часто по одному или нескольким признакам отличаются от описанных в определителях. По этой причине определение видового состава бактерий активного ила представляет большие трудности.

подавляющее большинство бактерий, присутствующих в аэротенке, находится в хлопьях активного ила, только отдельные клетки свободно плавают в иловой жидкости. Причина образования бактериальных скоплений до сих пор точно не установлена. По одной из теорий образование хлопьев наблюдается при недостатке питательного субстрата и вызвано ослаблением энергии движения, которой не хватает на то, чтобы преодолеть силу взаимного притяжения клеток. В то же время явление слипания бактериальных клеток отмечено и в стареющих монокультурах при избытке питательных веществ. Плотные скопления образуются иногда и в условиях высоких концентраций загрязняющих веществ в среде. По-видимому, ослабление энергии движения вызывается разными причинами.

Бактериальный состав активного ила в очень большой степени зависит от химического состава очищаемых сточных вод.

Один из весьма распространенных способов изучения микробонаселения любого исследуемого образца – почвы, воды и т.д. – заключается в анализе его бактериального состава по физиологическим группам. Физиологическими группами микроорганизмов называется комплекс организмов, обладающих сходными пищевыми потребностями и растущих в одинаковых условиях. Например, при посеве на мясопептонный агар вырастают колонии аэробных бактерий, споровых и неспоровых грибов, у которых потребности в пище удовлетворяются

за счет пептона; на безазотистой питательной среде растут микроорганизмы, способные усваивать молекулярный азот из воздуха и т.д.

Физиологические группы бактерий активного ила весьма разнообразны. Такие группы, как аммонифицирующие, денитрифицирующие, использующие углеводы и органические соли, целлюлозоразлагающие, содержатся практически в любом активном иле. Для жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий необходим ряд условий: достаточно высокая степень очистки и присутствие аммонийных солей. Наконец, специфические бактерии обнаруживаются в аэротенках, очищающих производственные сточные воды: при очистке сточных вод, содержащих фенолы, – фенолразлагающие бактерии, при очистке серосодержащих стоков – тионовые и сульфатредуцирующие, при содержании в сточных водах трудноокисляемых соединений, например смол, в иле обнаруживаются микроорганизмы, способные к их активному использованию.

Микрофауна активного ила играет роль санитаров: она поддерживает количество микрофлоры в аэротенке на определенном уровне. Микрофауна более, чем микрофлора, чувствительна к химическим и физическим факторам среды, она более подвержена колебаниям при изменении технологического режима; поэтому микрофауна, и особенно простейшие, служат показателями работы аэротенка. Удовлетворительно работающий активный ил характеризуется большим разнообразием простейших по видовому составу при небольшом количестве преобладании какого-либо из видов. Редко встречаются *Litonotus*, *Podophrya*, *Vorticella microstoma*, жгутиковые и мелкие амёбы. Постоянно присутствуют брюхоресничные и кругоресничные инфузории, бактерии – преимущественно в зооглейных скоплениях. Простейшие достаточно подвижны. Хлопья ила плотные, компактные. Ил быстро оседает. Вода над илом прозрачная.

В том случае, когда активный ил не справляется с поступающим загрязнением, биоценоз ила характеризуется малым разнообразием видов при количественном преобладании двух-трех из них. Обычно наблюдается большое количество бесцветных жгутиковых, мелких амёб, *Litonotus* или мелких инфузорий. Иногда в заметных количествах присутствуют *Podophrya*, *Chilodon*, *Nematoda*, *V. microstoma*, *Opercularia* и нитчатые бактерии. Ил содержит разнообразные включения: органические аморфные частицы, мусор. Хлопья ила темные, плотные, вода над илом опалесцирует.

Повышенная концентрация загрязнений приводит к недостатку растворенного кислорода. При этом вортицеллы отрываются от стебелька и образуют особую свободноплавающую форму с венчиком ресничек на заднем конце.

При дальнейшем снижении концентрации кислорода появляются раздувшиеся в виде шара особи вортицелл, которые затем лопаются и исчезают, *Opercularia* – с замкнутым ресничным диском, мелкие, неподвижные коловратки, застывшие в вытянутом состоянии или отмирающие. В большом количестве развиваются жгутиковые; из инфузорий преобладает *Paramecium caudatum*, как очень выносливая к недостатку кислорода форма, способная развиваться даже в гниющем иле. В большом количестве присутствуют бактерии во взвешенном состоянии. Хлопья ила распадаются. Вода над илом мутнеет.

При низкой концентрации доступных органических веществ в сточной жидкости активный ил испытывает "голодание". При этом наблюдается постепенное мельчание простейших, которые становятся прозрачными, их пищеварительные вакуоли исчезают, а инфузории постепенно превращаются в цисты. В клетках нитчатых серобактерий исчезает сера. Зооглеи и хлопья ила становятся прозрачными, а вода над илом опалесцирует.

Если сточная жидкость содержит избыток солей аммония, в очищаемой воде может образоваться большое количество нитритов и нитратов. Процесс активной нитрификации чаще наблюдается при недостатке органических соединений, но бывает и при очистке сточных вод, богатых органикой, содержащей азот, например сточных вод от переработки рыбы, свинооткормочного производства и т.п. В случае полной очистки в иле постоянно присутствуют в заметных количествах коловратки (*Calladina*, *Rotaria* и другие виды); количественно преобладают *Peritrichia* (*Vorticella convallaria*, *Carchesium*), *Arcella*, крупные амёбы, пышно развиты *Zoogloa ratmiger*a. Возможно присутствие в больших количествах малощетинковых червей *Aelosoma*. Отсутствуют *Chilodon*, мелкие амёбы, бесцветные жгутиковые. Хлопья ила рыхлые. Характерно всплывание осевшего активного ила.

При залповом сбросе промышленных сточных вод наблюдается уменьшение числа видов. Гидробионты становятся более мелкими, особенно *Vorticella convallaria*, *Opercularia*, *Carchesium*. Общее количество гидробионтов увеличивается или резко уменьшается, в зависимости от степени токсичности стока. Реснички инфузорий останавливаются, ресничный диск оперкулярный закрывается. Вследствие уменьшения числа простейших иногда наблюдается вспышка развития бактерий. Хлопья ила мельчают, плохо осаждаются, в них появляются посторонние включения.

При очистке различных промышленных сточных вод картина активного ила может быть другой. Это необходимо учитывать при оценке качества очистки в аэротенке. Для биологического анализа ила

требуется достаточно высокая квалификация исследователя, но приблизительно оценить качество ила и состояние очистки можно, пользуясь упрощенным методом анализа.

Упрощенный анализ состояния активного ила основан на том, что при ухудшении качества очистки в жидкости аэротенка возрастает концентрация растворенных органических веществ. Это приводит к увеличению числа форм, питающихся растворенными веществами, то есть в основном бактерий, грибов и частично жгутиковых. Появление свободноплавающих бактерий в большом числе, в свою очередь, влияет на состав микрофауны. Преимущественное развитие получают формы простейших, не имеющих специальных приспособлений для седиментации пищи, такие, как равноресничные инфузории, кругоресничные со слабо развитым околоторовым полем, корненожки.

При хорошем качестве очистки бактерии в основном содержатся в хлопьях, свободноплавающих бактерий мало. Простейшие весьма разнообразны, представлены в основном инфузориями, среди которых преобладают брюхоресничные и кругоресничные. Особенно показательны представители рода *Vorticella*. При хорошей очистке преобладают формы с хорошо развитым околоторовым полем.

При плохом качестве очистки в иловой жидкости содержится много свободноплавающих бактерий. Простейших много, но они представлены малым числом видов. Преобладают мелкие амёбы, жгутиковые и мелкие инфузории, преимущественно из отряда равноресничных. Присутствующие вортицеллы имеют слабо развитое околоторовое поле.

Частый порок развития активного ила – так называемое "вспухание". Оно заключается в том, что в иле в массовом количестве размножаются нитчатые бактерии или грибы. Их длинные пружинящие нити препятствуют осаждению активного ила во вторичном отстойнике, вследствие чего часть ила выносится с очищенной водой. При этом не только загрязняется водоем, но и снижается количество ила, возвращаемого в аэротенк и, следовательно, концентрация его в аэротенке. Количество загрязнения, приходящегося на единицу ила, возрастает, и качество очистки ухудшается.

Причины развития нитчатых бактерий *Sphaerotilus natans* достоверно не установлены. Существует мнение, что оно вызывается нарушением технологического режима, в частности недостаточной аэрацией. Для борьбы с вспуханием активного ила рекомендуется в течение нескольких дней поддерживать рН стока на уровне 9-9,4, ила – не выше 5. Можно предотвратить вспухание ила его регенерацией. Причиной развития нитчатых является также нарушение соотношения солей фосфора и азота в очищаемой жидкости.

## 15. РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

Осадок, образующийся в первичных отстойниках, и избыточный активный ил подвергаются специальной обработке для предотвращения их загнивания, улучшения структуры, уменьшения объема и облегчения их обезвоживания. Обычно эта обработка заключается в частичном биохимическом разложении органических веществ в анаэробных условиях. Этот прием обработки осадка называется сброживанием. Рассмотрим основные направления биохимического разложения органических веществ в анаэробных условиях. Основы этих процессов составляют различные виды брожения.

**Общее направление биохимических процессов.** Разложение целлюлозы. Целлюлоза составляет значительную часть осадка, образующегося в первичных отстойниках. Брожение целлюлозы начинается с ферментативных реакций образования глюкозы, которая затем сброживается с образованием органических кислот, этилового спирта, диоксида углерода, водорода. Разложение целлюлозы осуществляется анаэробными бактериями, относящимися к роду клостридий (*Clostridium*). Это подвижные палочки, образующие внутри клеток крупные споры. Среди них есть мезофильные (оптимальная температура развития 30-35 °С) и термофильные (оптимальная температура развития около 60 °С) формы. При брожении целлюлозы в зависимости от условий образуются различные соединения. В частности, при мезофильном брожении бактериями *Clostridium omelinaskii* образуются уксусная, молочная и муравьиная кислоты, этиловый спирт, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>; бактериями *Clostridium dissolvens* – масляная, уксусная и молочная кислоты, этиловый спирт, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>; бактериями *Clostridium cellobioperum* – уксусная, муравьиная и молочная кислоты, этиловый спирт, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. При термофильном брожении бактериями *Clostridium termocellum* образуются уксусная, молочная, муравьиная кислоты, этиловый спирт, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. Термофильные бактерии более полно разлагают целлюлозу, и процесс брожения идет значительно быстрее (табл. 15.1).

Таблица 15.1

Изменение скорости и глубины распада целлюлозы  
в зависимости от температуры сброживания

Температура брожения, С	Продолжительность брожения, сут	Сброжено целлюлозы, %	Содержание спиртов в среде	
			г/л	%
62	5	91,7	6,0	20,0
45	30	69,0	0,36	3,8
35	120	41,0	0,16	0,1

Источником азота для данного вида бактерий являются органические соединения, аммонийные соли, а некоторые из них способны усваивать свободный азот.

Маслянокислое брожение. Особенностью этого вида брожения является образование масляной, уксусной кислот, углекислого газа и водорода, а в качестве побочных продуктов могут получаться ацетон, бутиловый спирт. Оно вызывается маслянокислыми бактериями (*Clostridium butiricum*), которые сбраживают простые и сложные углеводы (целлюлоза, глюкоза, пектиновые вещества), соли органических кислот. Схему масляного брожения можно записать следующим образом



Брожение идет через стадии образования пировиноградной кислоты с ее последующим преобразованием. Источником азота для маслянокислых бактерий служат пептоны, аминокислоты и аммонийные соли, некоторые из бактерий используют также свободный азот. Углеводы для них являются источниками энергии и углерода. Возбудители маслянокислого брожения относятся к олигатным анаэробам. Это крупные, подвижные, спорообразующие палочки длиной 3-10 мкм и диаметром 0,5-1,5 мкм. Температура для их оптимального развития составляет 35-37 °С, а значения водородного показателя находятся в интервале 6-8.

Брожение пектиновых веществ. Этот вид брожения осуществляется бактериями и грибами, гидролизующими пектиновые вещества с образованием менее сложных органических соединений, которые затем сбраживаются до масляной и уксусной кислот, водорода и диоксида углерода. Возбудителями брожения пектиновых веществ являются облигатные анаэробы (*Clostridium felsineum*, *Clostridium rectunovorum*).

Разложение жиров в анаэробных условиях проходит через стадию образования глицерина и жирных кислот, которые затем через ряд последовательных превращений сбраживаются с образованием метана и диоксида углерода. Возбудителями анаэробного разложения жиров и жироподобных соединений являются *Clostridium perfringens*, *Clostridium sporogenes* и другие микроорганизмы. Глицерин через стадию образования пировиноградной кислоты сбраживается с образованием различных продуктов. Высшие жирные кислоты подвергаются сбраживанию, сопровождающемуся постепенным разрывом углеродной цепи и образованием низших кислот, например уксусной.

Описанные ферментативные процессы составляют первую стадию разложения органических соединений в анаэробных условиях, которая

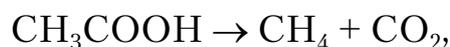
называется *кислым* или *водородным брожением*. Образующиеся на первой стадии органические кислоты, спирты и другие соединения затем подвергаются превращениям, которые заканчиваются образованием метана и диоксида углерода.

**Метановое брожение.** Метановое брожение — сложный процесс, протекающий при участии нескольких групп микроорганизмов. Направленность биохимических процессов и развитие определенных групп метанообразующих микроорганизмов определяются химическим составом разлагающегося субстрата, температурными условиями и нагрузкой на сооружение по органическому веществу. Сущность основных закономерностей метанового брожения заключается в сбраживании органических кислот, спиртов, образующихся на первой стадии брожения, с выделением метана и диоксида углерода. Одновременно может происходить восстановление диоксида углерода водородом до метана. Для метанового брожения характерно участие воды или образование ее в процессе биохимических реакций. Основные биохимические процессы, приводящие к образованию метана, можно выразить следующими уравнениями:

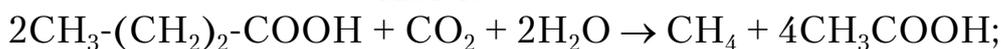
а) брожение органических кислот



Муравьиная  
кислота



Уксусная  
кислота



Масляная  
кислота

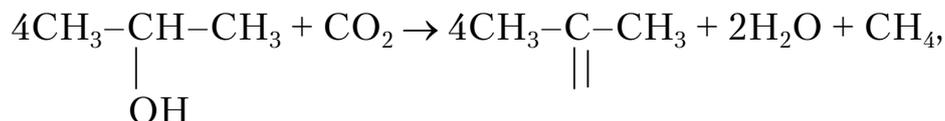
б) брожение спиртов



Метанол



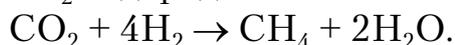
Этанол



Пропанол-2

Ацетон

в) восстановление  $\text{СО}_2$  водородом



Необходимо отметить, что около 70-75 % метана образуется из уксусной кислоты, а остальное его количество — из диоксида углерода, водорода и других соединений.

В метановом брожении участвуют следующие виды бактерий: *Methanobacterium sibiricum*, *Methanococcus mazei*, *Methanosarcina methanica*, сбраживающие соли органических кислот; *Methanobacterium omelianskii*, сбраживающие спирты; *Methanococcus vannielii*, вызывающая восстановление диоксида углерода водородом. Метановое брожение вызывается как органотрофными, так и литотрофными микроорганизмами при участии фермента ферредоксина, витамина В<sub>12</sub>. Метановое брожение идет в нейтральной или слабощелочной среде.

**Разложение азотсодержащих органических соединений в анаэробных условиях.** Разложение белковых соединений в анаэробных условиях заканчивается образованием таких продуктов их неполного распада, как амины, аминокислоты ароматического ряда, меркаптаны, сероводород. Многие из образующихся веществ имеют неприятный запах.

Анаэробное разложение белков вызывается спорообразующими палочками: *Bacillus putrificus*, *Bacillus sporogenes*. Разложение белковых соединений вызывается и факультативными анаэробами *Proteus vulgaris*, *Bacteria coli*. Степень и интенсивность разложения белковых соединений зависит от химической структуры белка и вида микроорганизмов. В дальнейшем аминокислоты, образующиеся в процессе распада белков в анаэробных условиях, подвергаются восстановительному дезаминированию с образованием предельных органических кислот и аммиака. Органические кислоты могут разлагаться с образованием метана и диоксида углерода. Продуктами аммонификации в анаэробных условиях будут метан, аммиак и диоксид углерода.

Образующийся аммиак может накапливаться в разлагающемся субстрате или подвергаться "биологическому закреплению", то есть усваиваться микроорганизмами. При разложении белков, содержащих серу, образуются тиоспирты, тиоэфиры, сероводород.

**Процесс денитрификации.** В анаэробных условиях нитраты в результате ферментативных превращений могут восстанавливаться до свободного азота. Этот процесс называется денитрификацией. Бактерии, осуществляющие данный процесс (денитрификаторы), широко распространены в водоемах. К ним относятся: *Bacterium denitrificans*, *Pseudomonas fluorescens*, а также некоторые серные бактерии (*Thiobacillus denitrificans*). Кислород нитратов при этом идет на образование сульфатов, а источником энергии является процесс окисления элементарной серы до сульфатов. Схему этого процесса можно представить уравнением



## ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

1. Вычислите количество соды (в расчете на безводную соль), необходимое для умягчения 300 м<sup>3</sup> воды с некарбонатной жесткостью, равной 5,6 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> (избыток соды – 0,5 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>; содержание карбоната натрия в товарном продукте – 80%). Напишите уравнения реакций, протекающих при умягчении воды.

2. Рассчитайте карбонатную, устранимую и остаточную жесткость в воде с общей жесткостью, равной 6,8 ммоль-экв/дм<sup>3</sup>, если после ее кипячения содержание гидрокарбонатов снизилось с 224 до 61 мг/дм<sup>3</sup>.

3. Рассчитайте количество гашеной извести, необходимое для умягчения 200 м<sup>3</sup> воды с карбонатной жесткостью, равной 5,5 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> (вода содержит 22 мг/дм<sup>3</sup> свободной угольной кислоты (СО<sub>2</sub>)).

4. Действие каких реагентов производит удаление Cr(VI) из сточной воды? Для чего производят дополнительное подщелачивание сточных вод в этом случае?

5. Почему сточные воды, содержащие цианиды щелочных металлов, нельзя смешивать с кислыми стоками?

6. Какие вещества называют флокулянтами? Опишите механизм их действия.

7. Допишите уравнение реакции  $Pb(NO_3)_2 + R_2S \rightarrow$ . Напишите строение мицеллы золя, образованного в избытке сульфида калия, укажите заряд коллоидной частицы.

8. Какие вещества называют коагулянтами? Какие гидратные формы образуются при гидролизе сульфата алюминия в кислой среде (используйте схему Ф.Винклера)?

9. В чем заключаются достоинства и недостатки метода пробного коагулирования?

10. При каком рН удаление отрицательно заряженного золя сульфоглинина с использованием сульфата алюминия в качестве коагулянта протекает более эффективно?

11. Что называется активным хлором? Рассчитайте, сколько активного хлора содержится в 100 г гипохлорита натрия?

12. Что называется хлорной известью? Напишите схему гидролиза хлорной извести.

13. Укажите достоинства и недостатки метода озонирования воды.

14. Какие микроорганизмы принимают участие в разложении предельных углеводов? Напишите схему процесса.

15. Какие микроорганизмы участвуют в разложении ароматических углеводов? Напишите схему процесса.

16. Какой объем сточной воды можно обработать на ионитовом фильтре объемом  $5 \text{ м}^3$  с величиной РОЕ, равной  $800 \text{ ммоль-экв/дм}^3$ , если в воде содержится  $200 \text{ мг/дм}^3$  нитрата свинца(II)? Напишите схемы ионного обмена и регенерации ионита.

17. Рассчитайте массу сульфата натрия, образующегося при пропускании через ионитовый фильтр объемом  $2,5 \text{ м}^3$  и с РОЕ= $850 \text{ ммоль-экв/дм}^3$   $50 \text{ м}^3$  сточной воды, содержащей  $160 \text{ мг/дм}^3$  сульфата никеля? Будет ли при этом достигнута величина РОЕ?

18. В чем заключается метод очистки воды флотацией?

19. Как получают искусственные иониты?

20. Назовите основные способы классификации природной воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Забота об охране окружающей среды требует развития передовых научных и инженерных разработок, на базе которых должны строиться взаимоотношения человека с окружающей средой. Для создания адекватных прогностических моделей, описывающих динамику природных экологических систем, необходимы разработка молекулярных химико-биологических основ влияния отдельных химических веществ на живые организмы, выбор путей снижения нагрузки на окружающую среду со стороны различных видов антропогенной деятельности, совершенствование способов очистки газовых выбросов и сточных вод с учетом экологических требований.

Рассмотренные в пособии химические процессы в атмосфере позволяют объяснить причину разрушения озонового слоя, формирование фотохимического смога и другие явления.

Предложены методы очистки атмосферы от токсичных газообразных выбросов. Описан современный способ "дожигания" выхлопных газов в специальных фильтрах, содержащих эффективные катализаторы на основе солей палладия, рутения, оксидов меди, никеля и др.

В разд. 2 рассмотрено формирование природных вод, предложены способы их классификации по составу и методы обеззараживания воды. Показано, что хотя применение хлора экономически и технологически предпочтительнее, чем озонирование, но экологически целесообразней использовать озон в качестве окислителя.

В учебном пособии подробно рассмотрена очистка воды коагуляцией, предложен модифицированный метод пробного коагулирования, который позволяет более точно определить минимальную дозу добавляемого коагулянта.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Цветкова, Л.И. Экология [Текст] / Л.И. Цветкова [и др.] – М.: Изд. АСВ; СПб.: Химиздат, 1999.
2. Степановских, А.С. Общая экология [Текст] / А.С. Степановских. – М.: ЮНИТИ, 2000.
3. Новиков, Ю.В. Экология, окружающая среда и человек [Текст] / Ю.В. Новиков. – М.: Торговый дом "Гранд" (агентство Фаир), 1998.
4. Журавлев, В.П. Охрана окружающей среды в строительстве [Текст] / В.П. Журавлев, Н.С. Сернокрылов, С.Л. Пушенко. – М.: АСВ, 1995.
5. Скурлатов, Ю.И. Введение в экологическую химию [Текст] / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дудка, А. Мизити. – М.: Высшая школа, 1994.
6. Лозановская, И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении [Текст] / И.Н. Лозановская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова. – М.: Высшая школа, 1998.
7. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2004.
8. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984.
9. Таубе, П.Р. Химия и микробиология воды [Текст]: учебник для вузов / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова. – М.: Высшая школа, 1983.
10. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н.Ф. Возная. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Высшая школа, 1979.
11. Голубовская, Э.К. Биологические основы очистки воды [Текст] / Э.К. Голубовская. – М.: Высшая школа, 1978.
12. Методика проведения технологического контроля работы очистных сооружений городских канализаций [Текст]. – М.: Изд. лит. по стр-ву, 1971.
13. <http://www.sankurtur.ru/russia/region/436/>
14. Королёв, М.Е. Общая гидрогеология [Текст] / М.Е. Королёв. – Казань: КГУ, 1999.
15. Авторский проект O8ODE.RU
16. Вилкова, Н.Г. Микробиология [Текст] / Н.Г. Вилкова. – Пенза: ПГУАС, 2000.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ .....	5
2. ФОРМИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	18
3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД.....	24
3.1. Основное карбонатное равновесие природной воды.....	30
3.2. Стабильность воды .....	34
4. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ.....	37
4.1. Реагентные методы умягчения воды .....	39
5. ИОНИТЫ. ИОННЫЙ ОБМЕН.....	44
6. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ .....	53
6.1. Хлорирование воды .....	53
6.2. Хлоропоглощаемость воды. Выбор оптимальной дозы хлора .....	58
6.3. Озонирование воды .....	62
7. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....	67
7.1. Очистка воды коагуляцией .....	67
7.2. Устойчивость коллоидных систем .....	76
7.3. Флокулянты .....	81
8. АДСОРБЦИЯ.....	84
8.1. Адсорбция на границе раствор – газ.....	84
8.2. Теория полимолекулярной адсорбции и теория БЭТ .....	89
8.3. Адсорбция на поверхности твердых тел.....	92
8.4. Практическое применение адсорбции. Адсорбенты .....	95
9. ФЛОТАЦИЯ.....	97
10.СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ.....	100
10.1. Обработка воды магнитным полем.....	100
10.2. Коагуляция под воздействием акустических колебаний.....	101
10.3. Фильтрация при воздействии акустических колебаний .....	102
10.4. Разделение неоднородных систем (пеногашение).....	102
11. СТОЧНЫЕ ВОДЫ. ИХ СОСТАВ.....	105
12. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД .....	112
12.1. Очистка воды от радиоактивных изотопов (дезактивация).....	116

13. МИКРООРГАНИЗМЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ.....	118
13.1. Бактерии .....	118
13.1.1. Типы питания микроорганизмов.....	119
13.1.2. Проникновение веществ в микробную клетку.....	120
13.1.3. Способы получения энергии у микроорганизмов .....	120
13.1.4. Использование одноуглеродных соединений (метилотрофия) .....	121
13.2. Грибы.....	123
13.3. Водоросли.....	124
13.4. Простейшие .....	125
14. РАСЩЕПЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ.....	127
14.1. Окисление углеводов .....	127
14.2. Окисление предельных углеводов.....	127
14.3. Разложение ароматических углеводов .....	128
14.4. Экосистемы искусственных аэрационных очистных сооружений.....	131
15. РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ.....	138
ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	144
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	145

Учебное издание

Вилков Наталья Георгиевна

**ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ**  
Учебное пособие

Редактор      М.А. Сухова  
Верстка        Н.В. Кучина

---

Подписано в печать 07.12.2012.    Формат 60x84/16.  
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.  
Усл.печ.л. 8,6.      Уч.-изд.л. 9,25.      Тираж 80 экз.  
Заказ № 6.

---

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

