

Л. А. КУЛЬСКИЙ  
В. Ф. НАКОРЧЕВСКАЯ

---

# ХИМИЯ ВОДЫ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования УССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов вузов, обучающихся по специальности  
«Водоснабжение и канализация»*

КИЕВ  
ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ  
«ВИЩА ШКОЛА»  
1983

38.761я73  
К90

УДК 54 : 628.1+628.2(07)

**Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод.** Кульский Л. А., Накорчевекая В. Ф. — К.: Вища школа. Головное изд-во, 1983.—240 с.

В учебном пособии рассмотрено современное состояние подготовки воды различного назначения, очистки производственных сточных вод. Изложен принцип классификации примесей и загрязнений воды по их фазово-дисперсному состоянию, что дало возможность научно обосновать технологические приемы водообработки. Рассмотрены физико-химические основы процессов водоподготовки, вопросы интенсификации методов очистки, использования новых реагентов, совершенствования технологии.

Предназначено для студентов инженерно-строительных институтов по специальности «Водоснабжение и канализация».

Табл. i2. Пл. 70. Библиогр.: 7 назв.

Рецензенты: кандидат технических наук *Т. А. Карюхина* и кандидат технических наук *И. Н. Чурбанова* (Московский инженерно-строительный институт)

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии Зав. редакцией *Т. С. Антоненко*

К  $\frac{2001050100-193}{M211(04)-83}$  150-83

© Издательское объединение «Вища школа», 1983

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Ускоренное развитие всех отраслей народного хозяйства и повышение культуры быта советского человека предъявляют все более строгие требования к качеству потребляемой воды. В то же время потребители воды сами являются причиной загрязнения ее природных запасов. Поэтому охрана источников водоснабжения от естественных загрязнений и от загрязнений, вносимых с бытовыми и производственными сточными водами, а также разработка и применение наиболее совершенных методов и схем подготовки этих вод для коммунальных и технических целей является комплексной задачей исключительной важности.

В последнее время качественно изменился подход к решению проблемы охраны окружающей среды, неотъемлемой частью которой является охрана и рациональное использование водных ресурсов. Необходимость масштабного, комплексного подхода к данной задаче требует от специалистов, ее решающих, высокого уровня теоретической и практической подготовки, широты взглядов, эрудиции.

О том, какое огромное значение придают охране окружающей среды все государства мира, свидетельствует состоявшаяся в октябре 1977 года в г. Тбилиси межправительственная конференция ЮНЕСКО по проблеме просвещения в вопросах окружающей среды, которая стала важным этапом в развитии межгосударственных усилий в области образования, обучения и пропаганды знаний об окружающей среде.

В 1981 году Генеральная Ассамблея Организации Объединенных Наций объявила 80-е годы Международным десятилетием обеспечения питьевой водой и санитарии и призвала правительства всех стран активно включиться в реализацию мероприятий по программе десятилетия.

Большое внимание уделяется охране окружающей среды в нашей стране, где благодаря преимуществам социалистического строя она успешно сочетается с научно-техническим прогрессом.

Любая новая проблема нуждается в энтузиастах. Не является исключением и проблема охраны окружающей среды, со всей полнотой осознанная человечеством недавно, и важнейший ее аспект — рациональное водопользование. Новое поколение, вооруженное молодостью и знаниями, призвано решить ее в самое кратчайшее время, защитить и сохранить «чудо планеты» — воду.

Вода — самое простое и загадочное вещество на Земле. Ее огромное значение в жизни нашей планеты подчеркивают многие крупнейшие ученые, в том числе и американские исследователи — физик Дж. Дей и химик К- Девис, называя воду «зеркалом науки». Продолжая их сравнение, советский геолог и планетолог В. Ф. Дерпгольц утверждает, что отношение к воде — зеркало ученого-естествоиспытателя. Чем серьезнее, вдумчивее относится такой ученый к воде, чем большее значение придает ей в своей дисциплине, тем выше как ученый стоит он сам в ряду своих коллег.

О том, что вода — «самое удивительное и самое лучшее», писал немецкий ученый Ф. Ауэрбах, а выдающемуся французскому физиологу Э. Дюбуа-Раймону принадлежит образное сравнение жизни с «одушевленной» водой.

Ученый-мыслитель, крупнейший минералог и геохимик советский академик В. И. Вернадский писал: «Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных самых грандиозных геологических процессов. Нет земного вещества, минерала, горной породы, живого тела, которое ее бы не заключало. Все земное вещество... ею проникнуто и охвачено»<sup>1</sup>.

Авторы будут во многом вознаграждены, если изучающие эту книгу проникнутся гордостью и ответственностью за то, что изучают, улучшают и работают с таким замечательным веществом, как вода.

В пособии особое внимание уделено научному обоснованию технологии очистки природных и сточных вод, использованию новых реагентов и процессов, методам их интенсификации и совершенствования. Значительное место занимают вопросы опреснения и обессоливания воды, охарактеризованы применяемые методы и диапазон их использования.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам — кандидатам технических наук, доцентам Т. А. Карюхиной и И. Н. Чурбановой за ценные замечания и пожелания, сделанные при просмотре рукописи. Авторы будут признательны всем, кто пожелает оказать помощь в дальнейшем совершенствовании учебного пособия.

Все отзывы просим направлять по адресу: 252054, Киев-54, Гоголевская, 7, Головное издательство издательского объединения «Вища школа».

Одной из важнейших глобальных проблем, вызывающих серьезную озабоченность всего человечества, является усиливающееся воздействие человека на природу, несущее угрозу нарушения динамического равновесия в природе.

Стремительное развитие научно-технической революции, быстрый рост промышленности, автотранспорта, возрастание численности и урбанизация населения, индустриализация и химизация сельскохозяйственного производства — все эти факторы неизбежно ведут к увеличению эксплуатации природных ресурсов, оказывают воздействие на окружающую человека природу — растительный и животный мир, состояние недр, почвы, воздушного и водного бассейнов. Современные масштабы этого воздействия, с одной стороны, обусловлены целесообразной деятельностью человека в отношении создания тех или иных необходимых продуктов; с другой стороны, они могут привести к нарушению динамического равновесия в природе. А человек, по словам советского академика П. Л. Капицы, может жить только в условиях равновесия с природой. Отсюда очевидность огромной важности проблемы охраны окружающей среды, необходимость решения которой стоит перед человечеством.

Что же такое окружающая среда? Это понятие включает все то, что окружает человека, что прямо или косвенно воздействует на его жизнь и деятельность. В широком смысле окружающей средой является вся наша планета и космическое пространство; в более узком, упрощенном представлении под окружающей средой подразумевают только биосферу.

Современные представления о биосфере сформулированы выдающимся русским естествоиспытателем академиком В. И. Вернадским. Биосфера представляет собой внешнюю оболочку нашей планеты, в которой концентрируется все ее живое вещество. Согласно В. И. Вернадскому, биосфера включает: литосферу (земную кору), простирающуюся на глубину около 3 км; гидросферу (водную оболочку) глубиной до 12 км и нижний слой атмосферы — тропосферу высотой 10—15 км. В 1927 г. французским ученым Ле-Руа было введено понятие «ноосфера», развитое впоследствии В. И. Вернадским. Новое понятие охватывает сферу влияния человеческого разума на природу. Позднее академик А. Е. Ферсман дал ей название «техносфера» и тем самым приравнял человека к самым могучим действенным силам природы.

Действительно, человек в процессе своей деятельности преобразует поверхность Земли, и эта деятельность (выемка горных пород, разработка полезных ископаемых, прокладка каналов, регулирование рек, создание водохранилищ и т. д.) приобретает масштаб геологических процессов. Масштабы воздействия таких процессов на природу настолько грандиозны, что необходимо учитывать, насколько они разумны и целесообразны.

Академик В. И. Вернадский отмечал, что на этапе становления ноосферы возрастает значение науки, которая должна определять направления рационального поведения людей как геологического фактора, действующего в соответствии с законами природы, а не против этих законов. Так возникла необходимость в науке об охране природы, под которой подразумевают систему мероприятий по рациональному использованию, сохранению и восстановлению природных ресурсов и защите от загрязнения окружающей среды.

Развивая учение о биосфере Земли, В. И. Вернадский так характеризовал ее: биосферу по существу можно рассматривать как область земной коры, занятую трансформаторами, которые переводят космические излучения в действенную земную энергию — электрическую, химическую, механическую, тепловую и т. д. Одним из основных факторов, который воспринимает, сохраняет и трансформирует энергию, поступающую на земную оболочку, является вода. Она обуславливает климат на Земле и обеспечивает условия для развития и поддержания жизни, она представляет собой одно из неизменных веществ всего живого. Организм человека на 60—70 % (по массе) состоит из воды. Потеря воды для организма опаснее голодания. Без пищи человек может прожить больше месяца, без воды он погибает через несколько дней. Потеря 10 % воды приводит к самоотравлению организма, а при потере 21 % наступает смерть. Растительный мир содержит 70—95 % воды. Трудно найти такое природное тело на Земле, будь то металл или минерал, растение или животное, газ, жидкость или твердое тело, которое бы не содержало воды при любой температуре. Даже в огненной магме содержится до 12 % воды.

С водой связана вся жизнь и деятельность человека. Известно, что каждый житель благоустроенного населенного пункта ежедневно расходует не менее 150—200 л воды. Статистика свидетельствует: население нашей планеты потребляет за сутки 7 млрд. м<sup>3</sup> воды, в том числе население СССР — 850 млн. м<sup>3</sup>. Значительное количество воды потребляют промышленные предприятия. Например, для производства 1 кг бумаги необходимо более 100 л воды, 1 т цемента — 4—5 тыс. л, 1 т стали — 20 тыс. л. Огромным водопотребителем является сельское хозяйство: 1 га кукурузы в течение вегетационного периода требует 3 млн. л влаги, 1 га капусты — 8 млн. л, а 1 га риса — от 12 до 20 млн. л.

Вода — необходимый элемент энергетики, с ее помощью намываются плотины, поддерживается санитарно-гигиеническое состояние населенных пунктов. Она служит транспортными артериями и является лечебным средством. Значительное место в народном хозяйстве занимает рыбный промысел, который ведется в морях, реках, озерах. Как видим, вода, как никакие другие природные ресурсы, находит

самое широкое применение в нашей жизни. Поэтому неудивительно, что на современном этапе проблема «водного дефицита» становится все острее: в век технического прогресса вода стала сырьем, определяющим развитие производительных сил того или иного экономического района. К сожалению, технический прогресс имеет и теневые стороны: известно, например, что 3/4 потребляемой воды превращается в сточные воды, количество которых исчисляется миллиардами кубических метров в год. Этот факт вместе с огромным потреблением чистой воды и порождает понятие «водный голод», так как в настоящее время нет такого избытка чистой воды, которой раньше разбавлялись эти стоки до безвредных для жизни концентраций содержащихся в них веществ.

Научно-технический прогресс вносит существенные изменения в естественные процессы кругооборота воды, протекающие в атмосфере, морях и океанах, внутренних водоемах и подземных водоносных горизонтах, т. е. в гидрологический цикл планеты.

Особенно остро проблема «водного дефицита» стоит в капиталистических государствах. Здесь, даже в наиболее высокоразвитых странах, основные источники водоснабжения быстро выходят из строя. Так, в США главная река Миссисипи получила название «главного канализационного коллектора», погибают озера Мичиган и Эри. В странах Западной Европы ужасающе загрязнены Рейн (ФРГ), Сена (Франция), реки Италии и многие другие.

Мероприятия, предпринимаемые в условиях капитализма в этом направлении, очень ограничены. Предложения по очистке воды обсуждаются на различных уровнях, а темпы загрязнения водных источников непрерывно нарастают.

В нашей стране преимущества социалистического строя создают благоприятные возможности как для научно-технического прогресса, так и для решения проблемы охраны окружающей среды. Основные принципы социалистического общества по сохранению природных богатств и охране окружающей среды, изложенные в декретах и постановлениях, подписанных В. И. Лениным, стали основополагающими в деятельности КПСС и Советского государства по данному вопросу.

В постановлении Верховного Совета СССР от 20 сентября 1972 г. «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов» отмечается: «Рациональное использование, сохранение и воспроизводство природных ресурсов, бережное отношение к природе — составная часть программы строительства коммунизма в СССР».

В последнее время Верховный Совет СССР принял важные законы по защите окружающей среды: «Основы земельного законодательства Союза ССР и союзных республик», «Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о здравоохранении», «Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик».

ЦК КПСС и Советом Министров СССР принят ряд постановлений: о мерах по предотвращению загрязнения Каспийского моря, о сохранении богатства вод оз. Байкал, о предотвращении загрязнений бассейнов рек Волги и Урала и другие.

Огромное значение в согласовании работы научных учреждений, различных министерств и ведомств имеет принятое 29 декабря 1972 г. ЦК КПСС и Советом Министров СССР развернутое постановление «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов». Этим постановлением внесены важные новые положения в тактику государственных мероприятий по охране окружающей среды. В соответствии с указанным постановлением в 1975 г. впервые в Государственный план развития народного хозяйства СССР был включен самостоятельный раздел «Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов» с выделением по этому разделу более 1,8 млрд. руб. капитальных вложений. Планом, в частности, предусматривался ввод в действие новых очистных сооружений, внедрение систем оборотного водоснабжения.

На XXV съезде КПСС было также отмечено, что по мере развития народного хозяйства, роста городов и промышленных центров сохранение окружающей среды будет требовать все больше средств. В десятой пятилетке на эти цели было выделено 11 млрд. руб.

Ответственные задачи по хозяйственному использованию и восстановлению природных ресурсов были поставлены на июльском (1978 г.) Пленуме Центрального Комитета КПСС.

Вопросы охраны окружающей среды нашли отражение в Законе о Совете Министров СССР, утвержденном девятой сессией Верховного Совета СССР.

Практическое выполнение постановлений партии и Советского государства состоит в том, что на многих предприятиях уже введены установки по очистке воды, загрязненной отходами производства. Сооружения по биологической очистке городских стоков работают в целом ряде городов нашей страны.

Новые, более сложные задачи сформулированы на XXVI съезде нашей партии. В принятых на съезде «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981 — 1985 годы и на период до 1990 года» в разделе «Охрана природы» указывается на необходимость ускорения строительства водоохраных объектов в бассейнах Черного, Азовского, Балтийского, Каспийского морей и важнейших промышленных районах страны. Насущными задачами является увеличение мощности систем оборотного и повторного использования вод, разработка и внедрение на предприятиях бессточных систем водоиспользования, увеличение выпуска высокоэффективного водоочистного оборудования.

Важнейшим аспектом охраны и рационального использования природных вод является проблема обеспечения населения, промышленности и сельского хозяйства высококачественной водой. Подготовка такой воды в настоящее время является весьма сложной задачей в связи с большим разнообразием веществ (примесей), присутствующих в природных водах. Это объясняется тем, что наряду с традиционными источниками загрязнения — сточными водами населенных пунктов и промышленных предприятий (также значительно разнообразившимися в связи с появлением новых видов производства) — все более возрастающую роль играют и другие источники загрязнения: стоки животноводческих комплексов и птицеферм, дренажные

и сбросные воды с орошаемых земель, поверхностный сток (в том числе и с сельскохозяйственных угодий, обработанных ядохимикатами и удобрениями), воды шахтного водоотлива и ряд других. Так, в настоящее время число видов загрязнений природных и сточных вод составляет несколько десятков тысяч, в то время как методы удаления из воды разработаны только для 250—300 соединений. Несомненно, эти цифры показывают бесперспективность пути поиска индивидуальных решений, т. е. методов освобождения от каждого компонента в отдельности.

Исследования, проводившиеся в течение ряда лет в Институте коллоидной химии и химии воды АН УССР, дали возможность установить, что на выбор метода и технологии очистки воды от какого-либо загрязняющего ее вещества определяющее влияние оказывает фазово-дисперсное состояние этого вещества, а не его индивидуальная химическая природа. Возникла необходимость обобщения данных о состоянии примесей и загрязнений воды и установления соответствия методов очистки воды и фазово-дисперсного состояния удаляемых примесей. На основании исследований, выполненных под руководством академика АН УССР Л. А. Кульского, разработана классификация примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию, объединившая все многообразие загрязнений природных и сточных вод в ограниченное количество групп с общим для каждой группы набором методов водоочистки. Сведения об индивидуальной химической природе удаляемых примесей дают возможность уже из числа рекомендованных для данной группы методов очистки воды выбирать оптимальные и уточнять для них технологические режимы. Принцип, заложенный в классификации, открывает широкие возможности для разработки эффективных методов удаления неизученных еще загрязнений воды.

Прогрессивное значение классификации Л. А. Кульского заключается еще и в том, что она дает возможность рассматривать все процессы водообработки с единых позиций и, таким образом, становится плодотворной основой как для создания науки о регулировании качества воды, так и для решения ряда инженерных задач по этой проблеме.

## РАЗДЕЛ I НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОДЕ

### Глава 1.1

#### СВОЙСТВА ВОДЫ КАК ВЕЩЕСТВА

Вода является самым распространенным и в то же время необыкновенным, удивительным и далеко еще не разгаданным веществом. Среди всех веществ, изучаемых физиками и физико-химиками, вода во многих отношениях является самым трудным.

Молекула воды, состоящая из двух атомов водорода и одного атома кислорода, описывается простейшей формулой  $H_2O$ . Однако эта простота кажущаяся, ей не соответствуют ни состав и строение молекулы воды, ни ее структура.

Обычно молекулярную массу воды считают равной 18. Но встречаются молекулы и с большей массой (19—22). Это объясняется наличием большого количества изотопов водорода и кислорода. Известно пять изотопов водорода: протий  $^1H$ , дейтерий  $D$ , тритий  $T$ , а также искусственно полученные сверхтяжелые короткоживущие  $^4H$  и  $^5H$ . Последние, как и тритий, радиоактивны. Кроме всем известного по таблице Д. И. Менделеева  $^{16}O$ , в природных водах встречаются  $^{17}O$  и  $^{18}O$ , а в ускорителях и реакторах создано еще шесть изотопов: легкие  $^{13}O$ ,  $^{14}O$  и  $^{15}O$ , тяжелые  $^{19}O$  и  $^{20}O$  и сверхтяжелый  $^{24}O$ . Они также радиоактивны. Наличие пяти изотопов водорода и девяти изотопов кислорода свидетельствует о возможности существования 135 изотопных разновидностей воды. Из них только девять являются достаточно устойчивыми, стабильными (рис. 1.1). Соотношение их следующее:  $^1H_2^{16}O$  — 99,73 % мол.;  $^1H_2^{18}O$  — 0,2 %;  $^1H_2^{17}O$  — 0,04 %;  $^1H^2H^{16}O$  — около 0,03 %. Остальные пять изотопов содержатся в ничтожном количестве. Хотя количество молекул воды, образованных протием и  $^{16}O$ , несравнимо с количеством молекул других разновид-

ностей воды, последние оказывают значительное влияние на свойства воды.

Кроме неоднородности молекул, связанной с изотопной модификацией, свойства воды во многом определяются и особенностями строения самой молекулы (рис. 1.2).

Особенностью внутреннего строения молекулы воды является несимметричное расположение атомов водорода относительно атома кислорода. Связи  $H-O-H$  образуют у центрального атома кислорода угол, равный  $104^\circ 27'$ . В результате этого внутримолекулярные силы компенсируются не полностью и их

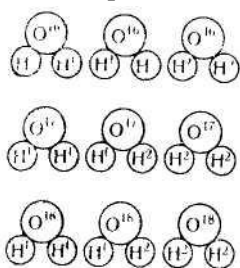


Рис 1.1. Девять стабильных изотопов  $H_2O$ , содержащихся в природных водах.

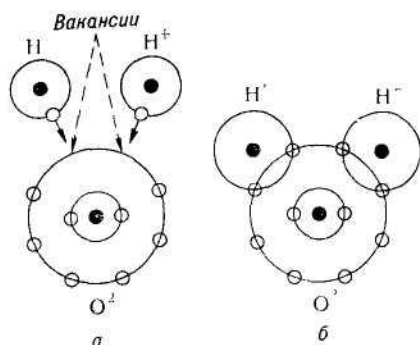


Рис. 1.2. Схема процесса образования из одного атома кислорода и двух атомов водорода (а) молекулы воды (б).

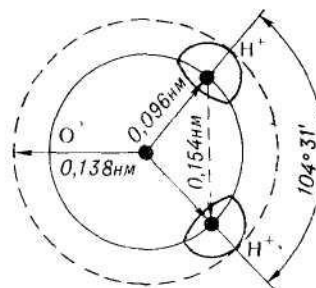


Рис. 1.3. Молекула воды и ее размеры.

избыток проявляется вне молекулы. На рис. 1.3 приведены основные размеры молекулы воды. В силу асимметричного распределения положительных и отрицательных зарядов молекула воды обладает ярко выраженной полярностью, значительно превосходящей разделение зарядов у других веществ.

Эти свойства молекулы воды (называемые также диэлектрической проницаемостью, которая у воды очень велика) имеют очень большое значение, объясняя способность воды растворять многие вещества.

Остановимся также на следующем факторе, обуславливающем ряд особых качеств воды, вытекающих из полярных свойств ее молекул. В  $1 \text{ см}^3$  жидкой воды при  $0^\circ\text{C}$  содержится  $3,35 \cdot 10^{22}$  молекул. Кроме простых молекул, вода в жидком состоянии содержит и более сложные образования, соответствующие общей формуле  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Основное значение для ассоциации молекул имеют водородные связи. Прочность их в 15—20 раз меньше прочности валентных связей. Поэтому достаточно обычных тепловых движений молекул воды, чтобы разрушить водородные связи или образовать новые. Эти особенности структуры воды и образуемых ею ассоциатов (макромолекул) и обуславливают аномальные свойства, которые значительно отличают воду от всех других водородных соединений и придают ей ценнейшие качества.

Самое удивительное свойство воды заключается в том, что она является единственным веществом на нашей планете, которое при обычных температурах и давлении может находиться в трех агрегатных состояниях: в твердом (лед), жидком и газообразном (невидимый глазу пар).

Вода — самое аномальное вещество в природе. Так, вода наименее летуча, максимальной плотности она достигает при плюсовой температуре, у нее аномально высокие теплота испарения и теплота плавления, удельная теплоемкость, температуры кипения и замерзания. Последняя особенность наглядно видна при сравнении с аналогичными водородными соединениями элементов подгруппы кислорода периодической системы Д. И. Менделеева (табл. 1.1).

Таблица I.1. Зависимость температур замерзания и кипения некоторых соединений водорода от молекулярной массы

Соединения элементов подгруппы кислорода с водородом	Молекулярная масса	Температура, °C	
		замерзания	кипения
H <sub>2</sub> Te	130	—51	—4
H <sub>2</sub> Se	81	—64	—42
H <sub>2</sub> S	34	—82	—61
H <sub>2</sub> O	18	0	+100

Так, исходя из температур кипения и замерзания гидридов серы H<sub>2</sub>S, селена H<sub>2</sub>Se и теллура H<sub>2</sub>Te, вода должна была бы кипеть при —70 °C и замерзать при —90 °C. В действительности же вода замерзает при 0, а кипит при 100°C.

Многие из аномальных свойств воды оказывают большое влияние на живые организмы нашей планеты. Максимальная плотность воды при температуре 3,98 °C обеспечивает сохранение жизни в водоемах подо льдом; аномально большая теплоемкость способствует регулированию температуры на земном шаре за счет медленного нагревания и остывания огромных масс поверхностной воды.

Вода обладает наибольшим поверхностным натяжением из всех известных жидкостей, за исключением ртути. Это свойство обуславливает возможность движения воды в стеблях растений, стволах деревьев, движения крови в тончайших сосудах животных и человека и пр.

Вода — наилучший растворитель для многих газов, жидкостей и твердых соединений. В то же время (что очень существенно) она химически не изменяется под действием большинства соединений, которые растворяет, так как является инертным растворителем. Этим обеспечиваются ее многие важные особенности, прежде всего полноценное питание живых существ (питательные вещества не теряют своих свойств в водной среде) и возможность многократного использования в природе и технологических процессах.

Одним из возможных объяснений причин аномалий воды являются особенности структур, образуемых молекулами воды при различных агрегатных состояниях, связанные с температурой, давлением и другими условиями. Установлено, что в состоянии водяного пара вода представляет в основном мономерные молекулы, редко встречаются димеры, однако возможны и тримеры.

Достаточно хорошо изучена структура льда. Выявлены шесть ее модификаций и характеристики каждой из них. Кристаллы льда имеют форму шестигранных призм. Каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися на одинаковых расстояниях. Так, например, в структуре льда типа тридимита расстояние между молекулами равно 0,45 нм, а в структуре типа кварца — 0,42 нм. В первом случае это вода тающего льда с температурой около 0 °C, более плотная упаковка молекул воды предполагается при температуре около 4°C. Молекулы воды располагаются так, что соприкасаются разноименными полюсами.

Наблюдающееся при замерзании воды расширение объема примерно на 10 % объясняется быстрой сменой плотно упакованной структуры на ажурную, рыхлую. В структуре льда много пустот, которые даже больше самих молекул воды. При температуре около

$-4^{\circ}\text{C}$  эти пустоты заполняются свободными молекулами воды и плотность ее становится максимальной.

Наименее всего исследовано жидкое состояние воды. Это объясняется тем, что внутреннее строение жидкостей, а воды в особенности, значительно сложнее, чем у твердых тел и газов. До настоящего времени нет единства во взглядах на структуру воды. Обсуждаемые варианты сводятся к следующим двум моделям:

- 1) непрерывные, однородные модели, в которых однородная структура воды равномерно распределена по всему объему;
- 2) смешанные модели, предполагающие существование смеси рыхлой льдоподобной и плотно упакованной структур.

В обоих типах структур воды используется модель структуры льда. Показательно в этом отношении объяснение температурного изменения теплоемкости воды. В интервале  $0-35^{\circ}\text{C}$  она падает и только в дальнейшем начинает повышаться. Это связано с заполнением пустот льдоподобного каркаса мономерными молекулами, количество которых увеличивается с возрастанием температуры. Процесс приспособления льдоподобной структуры к увеличивающейся концентрации мономерных молекул интенсивно проходит до  $35^{\circ}\text{C}$  и обеспечивает плотную их упаковку. При дальнейшем повышении температуры он резко замедляется, и только после  $55^{\circ}\text{C}$  начинает преобладать разупорядочение льдоподобного каркаса; в это время теплоемкость воды повышается.

Замечено изменение ряда свойств воды при воздействии на нее магнитного поля. Достаточно сильное магнитное поле приводит к увеличению концентрации водородных ионов и поверхностного натяжения воды. Магнитное поле влияет на скорость и характер кристаллизации солей, растворенных в воде. Магнитная обработка воды приводит к уменьшению накипи в котлах, понижает смачиваемость водой поверхностей твердых тел, изменяет температуру кипения, степень вязкости, повышает скорости сгущения суспензий, фильтрации, ускоряет и увеличивает адсорбцию загрязняющих воду веществ, повышает растворимость газов и т. д.

Все вышеприведенное указывает на реальную возможность модифицирования структуры воды и в перспективе — направленного регулирования ее свойств путем физико-химических воздействий.

## Глава 1.2 ПРИМЕСИ

### ВОДЫ

Химически чистой воды в природе нет. Даже дистиллированная вода после многократной перегонки будет содержать растворенные угольную кислоту, азот, кислород и в незначительном количестве — вещества, из которых сделан сосуд для хранения воды. Если предположить, что можно получить абсолютно чистую воду, то эта вода сама является источником существования примесей. В ней всегда происходит реакция разложения молекул воды на кислород и водород. При комнатной температуре в 1 т воды содержится 50 ионов водорода и около 25 ионов кислорода.

Природные (а также сточные) воды представляют собой сложные дисперсные системы, содержащие большое количество разнообразных минеральных и органических примесей.

*Системой* называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды. *Гомогенной* называется такая система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, которые различаются по свойствам. Системы, внутри которых есть такие поверхности раздела, называются *гетерогенными*.

Гомогенными системами являются, например, раствор сахара или соли, смесь газов, однородное твердое вещество, а гетерогенными — системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, льда и воды, смеси твердых веществ и т. д.

Термином *фаза* обозначается совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам и отделяющихся от других частей системы некоторой поверхностью раздела. Фазы, состоящие из одного химически индивидуального вещества, называют *простыми*, а фазы, содержащие два или больше индивидуальных веществ — *смешанными*. Гомогенная система представляет собой одну фазу, а гетерогенная содержит не менее двух фаз.

*Дисперсной* называется система, которая состоит из очень мелких частичек вещества, распределенного в другом веществе (среде). Поскольку и среда и распределенное вещество могут находиться в трех агрегатных состояниях (жидкое — Ж, твердое — Т, газообразное — Г), то возможны 9 типов дисперсных систем: Г+Г, Ж+Г, Т+Г, Г+Ж, Ж+Ж, Т+Ж, Г+Т, Ж+Т, Т+Т. Наибольшее значение для технологии водоочистки имеют дисперсные системы, в которых средой является жидкость (вода).

Свойства дисперсных систем в значительной степени зависят от размеров частичек распределенного вещества. Мерой раздробленности служит поперечный размер частички  $a$  или обратная ему величина  $D=1/a$ , называемая *дисперсностью*. Чем меньше размеры частичек, тем больше дисперсность. При размере частичек  $a$  меньше  $10^{-7}$  см примеси образуют с водой гомогенную (однофазную, как правило, смешанную) систему. Если размер частичек превышает  $10^{-7}$  см, примеси образуют с водой гетерогенные (неоднородные, как правило, многофазные) системы.

В водных гомогенных системах, называемых *истинными растворами*, примеси могут находиться в молекулярно-растворенном виде или в виде ионов. В гетерогенных системах в зависимости от степени раздробленности примеси образуют с водой либо *коллоидные растворы* ( $a=10^{-7}$ — $10^{-5}$  см), либо *взвеси* ( $a>10^{-5}$  см).

Взвеси в зависимости от агрегатного состояния распределенного вещества подразделяются на *суспензии* и *эмульсии*. Первые образуются при диспергировании твердых веществ, вторые — жидких или газообразных. Концентрированные эмульсии газа называют *пенами*. С точки зрения дисперсности пены правильнее рассматривать как жидкость, пластинчато диспергированную в газе.

Примеси природных вод представлены рядом минеральных соединений, а также органических веществ различной степени трансформации. Кроме того, поскольку вода является средой обитания многих микроорганизмов, то их вместе с продуктами жизнедеятельности можно рассматривать как примеси воды.

В природных водах встречаются очень многие химические элементы. К наиболее важным относятся Na, Ca, Mg, Cl, присутствующие в виде простых ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), а также C, S, N, O, H, Si, находящиеся в виде сложных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), недиссоциированных молекул и коллоидов ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и растворенных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$  и др.). Газы и твердые вещества могут быть растворены в воде от ничтожных количеств до возможных пределов их растворимости. Как правило, перечисленные элементы встречаются в количествах, измеряемых миллиграммами в 1 л воды, однако содержание некоторых из них может достигать граммов и даже десятков граммов в 1 л воды.

Разнообразие химического состава природных вод вызывает необходимость их систематизации. Среди различных классификационных систем неорганических примесей воды в настоящее время для вод обычного типа наиболее употребительны классификации С. А. Щукарева и О. А. Алёкина, а для минеральных вод — классификация В. А. Александрова.

*Классификация С. А. Щукарева* основана на принципе преобладания одного или нескольких из трех главных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и трех главных анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Вода относится к тому или иному классу в зависимости от содержания указанных ионов в количестве, превышающем 25 %-экв<sup>2</sup>. Комбинируя типы вод по содержанию катионов, получают 49 классов вод.

Например, вода может называться гидрокарбонатная натриево-кальциевая или сульфатно-гидрокарбонатная кальциевая. Каждый класс вод разделен на группы по общей минерализации: группа А—до 15 г/л, В—от 1,5 до 10,0 г/л и С—более 10 г/л.

*Классификация О. А. Алёкина* сочетает принцип деления по преобладающим ионам и по соотношению между ними.

Все воды делятся на три больших класса по преобладающему аниону: гидрокарбонатные (карбонатные), сульфатные и хлоридные. Внутри каждого класса выделяются три группы по преобладанию одного из катионов:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (или  $\text{Na}^+$  +  $\text{K}^+$ ).

В природных водах наряду с неорганическими соединениями почти постоянно присутствуют более сложные органические вещества, характеризующиеся значительным разнообразием. Они могут находиться в воде в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Часть их входит в состав живых водных организмов, часть является продуктами распада этих организмов — растений и животных, всегда присутствующих в природных поверхностных водах. В ряде случаев источником органических соединений в водоемах являются производственные и бытовые стоки.

Наиболее распространенными органическими примесями природных вод являются гумусовые вещества, придающие воде окраску (цветность воды). Гумусовые вещества представляют собой комплекс органических веществ — продуктов конденсации ароматических соединений фенольного типа с аминокислотами и протеинами. В природных водах гумусовые вещества представлены *фульвокислотами* и *гуминовыми кислотами*, а также их солями.

Присутствие органических веществ в природных водах обуславливает определенную цветность, запах и привкус воды, уменьшение ее прозрачности, изменение показателя преломления света, снижение поверхностного натяжения, изменение способности к растворению и биохимического потребления кислорода (ВПК). Органические соединения могут также связывать необходимые для нормальной физиологической деятельности человеческого организма редкие и рассеянные элементы, находящиеся в воде (например, гумусовые вещества связывают ионы кальция и иода).

Наряду с относительно большими количествами минеральных и органических примесей в природных водах находится большое число

элементов в ничтожных концентрациях, редко превышающих  $10^{-5}$  г в 1 л воды. К таким *микроэлементам* относятся иод, бром, фтор, бор, медь, цинк, свинец, мышьяк, молибден, никель, титан и некоторые другие.

Примесями природных вод являются и *радиоактивные элементы*. Радиоактивность в той или иной мере свойственна всем природным водам, однако в районах залегания радиоактивных пород количество радиоактивных элементов в воде может быть повышено. Источником повышенной радиоактивности природных вод могут являться жидкие и твердые радиоактивные отходы, образующиеся при использовании атомной энергии и радиоактивных изотопов в народном хозяйстве и научных исследованиях.

Природные воды заселены различного рода *микроорганизмами*. Вода является средой обитания патогенных, т. е. болезнетворных, бактерий, являющихся возбудителями многих заболеваний: брюшного тифа, дизентерии, паратифов, полиомиелита, холеры, чумы, инфекционной желтухи и др. Они попадают в открытые водоемы и подземные воды преимущественно в результате загрязнения их хозяйственно-бытовыми сточными водами..

В воде обитают и бактерии, не относящиеся к болезнетворным. Это бактерии-сапрофиты. Некоторые из них доставляют человеку немало неприятностей, например, железо- и серобактерии. Колонии железобактерий и продукты их жизнедеятельности приводят к зарастанию труб, снижая их пропускную способность. Серобактерии в процессе жизнедеятельности выделяют серную кислоту, вследствие чего вода вызывает сульфатную коррозию, разрушающую железобетонные и деревянные конструкции.

Воду, кроме того, населяют грибы, водоросли, простейшие. Развиваясь в воде, микроорганизмы снижают в ней количество органических веществ и обогащают среду продуктами своей жизнедеятельности. В связи с этим органические вещества — загрязнители воды стимулируют развитие микроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности минерализуют их и этим способствуют очищению водоемов.

Многообразие примесей воды, как природного, так и антропогенного происхождения, вызывает значительные трудности при очистке и подготовке воды для различных потребителей. Ранее сообщалось, что количество видов примесей воды на два порядка превосходит число веществ, для которых разработаны методы очистки. Учитывая, что в будущем количество видов загрязнений будет возрастать, становится очевидным неэффективность пути разработки методов очистки для каждого вида загрязнений в отдельности. Это привело к необходимости изучения различных свойств веществ — примесей воды и выявления тех свойств, которые определяют выбор метода очистки воды от данного вещества. Результатом явилась разработка *универсального принципа* классификации примесей воды.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ ПО ИХ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНОМУ СОСТОЯНИЮ

Основой классификации примесей воды по их фазово-дисперсному состоянию являются:

а) фазово-дисперсная характеристика веществ, определяющая по ведение их в водной среде, а следовательно, и их отношение к водным реагентам и применяемым методам очистки;

б) способность многих веществ в водной среде изменять свое фазово-дисперсное состояние под влиянием физико-химических факторов (рН, солевого состава, температуры и т. д.), открывающая широкие возможности для усовершенствования технологических приемов очистки природных и сточных вод;

в) соответствие определенных технологических приемов и методов удаления примесей их фазово-дисперсному состоянию.

Сущность классификации заключается в том, что все примеси воды по их отношению к дисперсионной среде объединены в *четыре группы* с общей для каждой из них физико-химической характеристикой (табл. 1.2). Примеси первых двух групп (исключая высокомолекулярные соединения) образуют термодинамически неустойчивые гетерогенные системы, а примеси двух других групп — термодинамически равновесные и обратимые гомогенные системы. Связь между техникой очистки воды и принадлежностью удаляемых примесей и загрязнений к той или иной группе классификации определяется общими закономерностями, которым подчиняются процессы, происходящие в водной среде, в зависимости от физико-химической характеристики этих примесей (табл. 1.2).

Примеси / *группы* ( $a > 10^{-5}$  см,  $D < 10^5$  см<sup>-1</sup>), к которым относятся грубодисперсные вещества, образующие с водой суспензии, эмульсии, пены, а также планктон и патогенные бактерии — кинетически неустойчивы, удерживаются во взвешенном состоянии динамическими силами водного потока. Попадают такие вещества в водоемы в результате размыва пород, смыва почв, со сточными водами. Наиболее часто эти примеси представлены частичками глины, песка, почвы, ила, а также эмульсиями минеральных масел, нефтепродуктами и т. д. На поверхности частичек могут сорбироваться патогенные бактерии, вирусы, радиоактивные вещества. В состоянии покоя для таких систем характерна седиментация частичек или всплывание в зависимости от их плотности. Примеси I группы эффективно удаляются из воды под действием *гравитационных сил, сил прилипания* (адгезии и аутогезии), *сопряженного осаждения*.

Примеси // *группы* ( $10^{-5} > a > 10^{-7}$  см,  $10^7 > D > 10^5$  см<sup>-1</sup>) представляют собой коллоидные (минеральные и органоминеральные) частички почвы; гуминовые и фульвокислоты, которые вымываются из лесных, торфяных и болотистых почв и придают воде бурую окраску; высокомолекулярные соединения естественного происхождения, а также попадающие в водоемы со сточными водами; вирусы и другие микроорганизмы коллоидной степени дисперсности.

Т а б л и ц а 1.2. Классификация примесей воды и методы их удаления

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
Группа	I	II	III	IV
Физико-химическая характеристика	Грубодисперсные примеси: суспензии, эмульсии, плактон, патогенные микроорганизмы	Примеси коллоидной степени дисперсности: органические и неорганические вещества, вирусы	Примеси молекулярной степени дисперсности: газы, органические вещества	Примеси ионной степени дисперсности: соли, кислоты, основания
Поперечный размер частицы $a$ , см	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$
Дисперсность $D$ , см $^{-1}$	$10 - 10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$
Методы удаления примесей из воды	Механическое разделение	Ультрафильтрация	Гиперфильтрация	
	Адгезия на зернистых и высокодисперсных материалах	Коагуляция	Десорбция газов и веществ, эвапорация труднолетучих веществ	Перевод ионов в малорастворимые соединения
		Окисление хлором, озоном, перманганатом		
		Адсорбция на гидроксидах и дисперсных минералах	Адсорбция на активных углях и других материалах	Фиксация на твердой фазе ионитов
	Агрегация при помощи флокулянтов (анионных и катионных)		Ассоциация молекул	Моляризация и комплексообразование
	Флотация	Электрофоретические методы	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при разном состоянии воды
	Электролиз синезеленых водорослей		Биохимический распад	Использование подвижности ионов в электрическом поле
	Бактерицидное воздействие	Вирулицидное воздействие		

Примеси II группы образуют с водой кинетически и агрегативно устойчивые системы. Кинетическая устойчивость данных примесей характеризуется соотношением сил гравитационного поля и броуновского движения (примеси практически не оседают, время их седиментации измеряется годами); агрегативная устойчивость их обусловлена электростатическим состоянием межфазной поверхности и образованием при этом диффузных слоев или созданием на поверхности частичек стабилизирующих слоев. Эти примеси удаляются из воды в результате, главным образом, *коагуляции, сорбции, воздействия окислителей*.

К примесям III группы (молекулярная степень дисперсности) относятся растворенные в воде газы, органические соединения биологического происхождения, а также вносимые производственными и бытовыми стоками. Органические вещества молекулярной степени дисперсности представляют собой неэлектролиты или слабые электролиты. Это фенолы и его производные, ароматические амины, нитросоединения и др.

Молекулы примесей III группы могут существенно изменять структуру воды и взаимодействовать как с ней, так и друг с другом. В первом случае происходит гидратация молекул, во втором — ассоциация. Исключая случай образования химических соединений, эти взаимодействия в основном обусловлены силами Ван-дер-Ваальса.

Молекулярно-растворенные вещества способны за счет водородных связей образовывать с водой непрочные соединения, существующие лишь в растворе. Большое значение имеют эти связи и при ассоциации молекул растворенного вещества, необходимым условием возникновения таких связей является достаточная полярность валентных связей водорода в исходных веществах.

В процессе очистки воды газообразные вещества удаляются *аэрированием*, органические вещества — *сорбцией, экстракцией*.

Примеси IV группы (ионная степень дисперсности) образуются в результате диссоциации в воде солей, кислот и оснований. Это вещества с ионной или сильно полярной связью, которые в результате характерного полярного строения молекул воды распадаются на ионы. Примеси этой группы удаляются из воды в результате *образования малорастворимых или малодиссоциированных соединений*. Кроме того, извлечение их осуществляется *ионообменной сорбцией, электролизом, обратным осмосом*, а также путем изменения агрегативного состояния самой воды.

Динамическая связь между группами дает возможность изменять в желательном направлении их групповую принадлежность и находить рациональные технологические решения для конкретных случаев водоподготовки. С этой целью, кроме осуществления процессов, направленных на удаление веществ той или иной группы, можно использовать факторы общегруппового назначения, воздействующие на саму среду, ее окислительный потенциал, pH, солевой состав и на переход веществ в ту или иную группу.

Для целенаправленного и эффективного использования указанных факторов и процессов необходимо знакомство с их теоретическими основами, изложению которых и посвящается следующий, раздел.

#### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Равновесия в гомогенных системах определяются *законом действующих масс*, закономерности равновесия в гетерогенных системах — *правилом фаз Гиббса*. Различают равновесия в гетерогенных системах, где не происходит химического взаимодействия между компонентами, а есть лишь фазовые переходы (процессы перехода компонентов из одной фазы в другую), и где химические взаимодействия между компонентами имеют место.

Ранее (глава 1.2) были рассмотрены понятия «система» и «фаза». В этой главе введем понятие «компонент».

Система может состоять из одинаковых молекул или из молекул нескольких различных видов. Например, система вода — пар состоит из молекул одного вида —  $\text{H}_2\text{O}$ , а система вода — спирт — из молекул двух видов (вода и спирт).

*Компонентом*, или составной частью, системы называют каждое из содержащихся в ней химически однородных веществ, которое может быть выделено из системы и может существовать в изолированном виде длительное время. Так, компонентами водного раствора хлорида натрия являются вода и хлорид натрия. Ионы же натрия и хлора нельзя рассматривать как компоненты, так как они не могут существовать как отдельные вещества.

Различают общее число компонентов  $K_o$  и число независимых компонентов  $K_n$  системы.

*Числом независимых компонентов* называют наименьшее число компонентов системы, достаточное для образования всех ее фаз.

Для систем, в которых химическое взаимодействие между компонентами отсутствует,  $K_n = K_o = K$ . Общее число компонентов (т. е. число составных частей системы) и число независимых компонентов различаются в тех случаях, когда между составными частями системы происходит химическое взаимодействие и устанавливается равновесие.

Большую роль в учении о фазовых равновесиях играет число степеней свободы системы.

*Число степеней свободы системы  $S$*  — это число условий (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять (в известных пределах), не изменяя этим числа или вида фаз системы. Для систем, в которых отсутствуют химические взаимодействия и состояние каждой фазы определяется ее температурой, дав-

лением и составом,

$$C = K - \Phi + 2,$$

где  $K = K_n = K_0$ ;  $\Phi$  — число фаз системы.

Это соотношение называется *правилом фаз Гиббса* и формулируется следующим образом: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

Из приведенного соотношения следует, что число степеней свободы системы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшением числа фаз. Поскольку число степеней свободы всегда положительное, правило фаз Гиббса нередко выражают в виде

$$\Phi < K + 2.$$

При классификации систем принято делить их по числу фаз на одно-, двух-, трехфазные и т. д., а по числу независимых компонентов — на одно-, двух-, трехкомпонентные и т. п.; число степеней свободы определяется как *вариантность системы*. В последнем случае различают инвариантные, или безвариантные, системы (при  $C=0$ ), моновариантные, или одовариантные (при  $C=1$ ), дивариантные, или двухвариантные (при  $C=2$ ), и т. д. Системы с большим числом степеней свободы называют поливариантными.

Рассмотрим пример определения числа фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из воды и хлорида натрия. По условиям задачи в этой системе два компонента, следовательно,  $C = 4 - \Phi$ . Известно, что наименьшее число степеней свободы отвечает максимальному числу фаз. Так как число степеней свободы не может быть отрицательным ( $C \geq 0$ ), то наименьшее его значение равно нулю ( $C = 0$ ). Значит, наибольшее число фаз  $\Phi = 4$ . Заданная система удовлетворяет этому условию, когда раствор хлорида натрия в воде находится в равновесии одновременно со льдом, твердой солью и водяным паром. Такая система инвариантна, так как такое состояние достигается только при определенных температуре, давлении и концентрации раствора.

Правило фаз Гиббса опирается на допущение, что из внешних факторов только два (температура и давление) могут влиять на состояние равновесия в системе: отсюда в соотношении появляется цифра 2. Однако существуют системы, на равновесие которых могут оказывать влияние и другие внешние факторы (например, гравитация, электрические и магнитные поля). В этих случаях в соотношение, выражающее правило фаз, войдет вместо цифры 2 иное число внешних факторов —  $n$ .

В общем виде правило фаз можно сформулировать так: *сумма числа степеней свободы системы и числа ее фаз равна сумме числа независимых компонентов и числа внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы:*

$$C + \Phi = K + n.$$

В качестве иллюстрации к вышесказанному рассмотрим самый простой случай — однокомпонентную систему ( $K=1$ ), для которой число внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы, равно 2 (температура и давление).

Тогда

$$C = 3 - \Phi,$$

из чего следует, что число фаз, находящихся в равновесии, не может превышать трех.

Таким образом, по числу фаз в данном случае можно иметь только три типа систем: одно-, двух- и трехфазные.

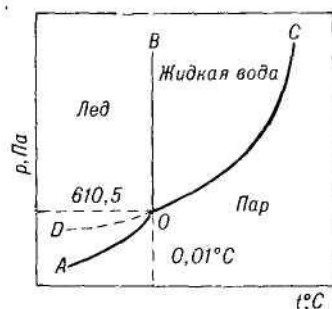


Рис. II.1. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

Для характеристики различных систем часто прибегают к построению диаграмм состояния, или *фазовых диаграмм*, т. е. диаграмм, выражающих зависимость состояния системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы. В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды в области невысоких давлений (рис. II.1). Это гетерогенная система, состоящая из воды, льда и пара. Она состоит из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Кривая *OC* представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры, кривая *OA* — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и кривая *OB* — зависимость температур замерзания воды от внешнего давления. Эти кривые разделяют диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды — пару, жидкости и льду. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами: жидкость — пар (кривая *OC*), лед — пар (кривая *OA*) и лед — жидкость (кривая *OB*). Точка *O* характеризует условия одновременного равновесия между всеми тремя фазами. Ее координаты:  $p = 610,5$  Па (4,579 мм рт. ст.) и  $t = 0,01$  °C.

Однофазные системы обладают двумя степенями свободы: можно в известных пределах изменять и температуру и давление без изменения числа или вида фаз системы. Двухфазные системы представляются линиями, разграничивающими соответствующие поля диаграммы. Число степеней свободы уменьшается до единицы. Это значит, что, не изменяя числа или вида фаз, можно изменять произвольно (и то в известных пределах) только или температуру или давление. При этом изменение одного из параметров приводит к соответствующему изменению другого. Так, можно изменить температуру равновесной системы жидкая вода — насыщенный пар, но для того чтобы сохранить состояние равновесия между ними, необходимо допустить соответствующее изменение и давления. Действительно, при понижении температуры часть пара конденсируется и давление понижается, а при повышении — некоторое количество воды испарится и давление пара возрастет.

Кривая *OD* (пунктир), являющаяся продолжением кривой *OC*, определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой.

Точка *O* называется тройной точкой. Число степеней свободы этой системы (равновесие между тремя фазами) равно нулю — система безвариантна. Существует только одно сочетание величин температуры и давления, при котором все три фазы могут находиться в равновесии. Малейшее изменение одной из этих величин приводит к исчезновению одной или двух фаз.

## РАСТВОРЫ

## § 1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ

Системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого (или других), называются *растворами*. Этот термин может относиться к любому агрегатному состоянию системы. Для нас особый интерес представляют жидкие растворы. При их характеристике пользуются понятиями *растворителя* и *растворенного вещества*. В случае растворов газов или твердых веществ в жидкостях растворителем обычно считают жидкость, а растворенным веществом — растворенный газ или твердое вещество, независимо от относительного количественного их содержания.

От смесей растворы отличаются прежде всего своей однородностью, делающей их похожими на химические соединения.

В настоящее время общая теория растворов — теория, которая давала бы возможность определять свойства раствора по известным свойствам компонентов в чистом состоянии и известному составу раствора, — отсутствует. Только для очень разбавленных растворов («идеальные» растворы) удалось создать начала количественной теории, дающей возможность определять некоторые свойства растворов по известной их концентрации. В таких растворах молекулы растворенного вещества разделены большим количеством молекул растворителя, вследствие чего специфические особенности их взаимодействия не проявляются в заметной степени.

Основным параметром состояния раствора наряду с температурой и давлением является *концентрация*, т. е. относительное количество компонентов в растворе. Обычно растворы приготавливают с массовой, молярной и эквивалентной концентрациями. Массовая концентрация характеризуется количеством граммов растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя. Молярная и эквивалентная концентрации характеризуются числом молей или эквивалентов растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Рассмотрим наиболее употребительные способы выражения концентрации растворов.

*Молярными* называют растворы, концентрация которых выражена числом молей растворенного вещества в одном литре раствора. Например, 1,5 *M* раствор содержит в 1 л раствора 1,5 моль растворенного вещества. Молярными растворами очень удобно пользоваться, так как при одинаковой молярности равные объемы растворов содержат одинаковое число молекул растворенного вещества. Если же концентрацию раствора выражают числом молей вещества, растворенного в 1000 г растворителя, растворы называют *моляльными*.

*Нормальными* называют растворы, концентрация которых выражена числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Раствор, содержащий в 1 л 1 грамм-эквивалент растворенного вещества, называют *однонормальным*, или *нормальным* (1 н.). Если содержание вещества в 1 л составляет 0,5 грамм-эквивалента, раствор

называют *полунормальным* (0,5 н.), 0,1 грамм-эквивалента—*децинормальным* (0,1 н.) и т. д.

Часто концентрацию выражают *в процентах*. Числовое выражение концентрации в данном случае означает массу растворенного вещества в 100 единицах массы раствора. Например, 20%-й раствор какой-либо соли в воде — это раствор, в 100 г которого содержится 20 г соли и 80 г воды.

## § 2. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Растворимость твердых веществ в воде изменяется в очень широких пределах. Процесс растворения протекает самопроизвольно вплоть до образования насыщенного раствора. Раствор называют *насыщенным*, если он находится в равновесии с твердым веществом. Это значит, что твердое вещество не может беспредельно растворяться в жидкости (воде): при достижении некоторой концентрации (вполне определенной при данных температуре и давлении) твердое вещество перестает растворяться. Концентрация такого раствора характеризует *растворимость твердого вещества*. Растворимость обычно выражают количеством граммов твердого вещества, насыщающим в данных условиях 100 г растворителя. Насыщенный раствор следует отличать от концентрированного. *Концентрированным* называется раствор с высоким содержанием растворенного вещества. Если концентрация раствора не достигает концентрации насыщения при данных условиях, то раствор является *ненасыщенным*. При концентрации раствора, превышающей концентрацию насыщения, растворы называют *пересыщенными*. Такие растворы неустойчивы: избыточно растворенное вещество легко выкристаллизовывается при внесении в раствор кристалликов соли или пыли, а также при встряхивании.

Растворимость веществ зависит от полярности их молекул. Молекулы воды являются ярко выраженными *диполями* (диэлектрическая проницаемость воды<sup>3</sup> при 20°C равна 80). Поэтому в ней хорошо растворяются вещества, молекулы которых полярны: спирты, соли, кислоты и др. Относительно растворимости веществ установлены некоторые эмпирические закономерности.

Изменение температуры, как правило, влияет на растворимость твердых, жидких и газообразных веществ.

Растворимость большинства солей заметно увеличивается с повышением температуры. Однако есть и исключения. Так, растворимость гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при нагревании уменьшается в связи со значительной потерей кристаллизационной воды. Растворимость его при температуре близкой к 200 °C практически равна нулю. Этим и объясняется выпадение гипса в виде накипи на стенках теплообменников. Некоторые соли практически не изменяют своей растворимости при изменении температуры. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры часто выражают графически в виде кривой. Такая кривая называется *кривой растворимости*.

Растворимость жидких веществ в воде также сильно зависит от температуры. Анилин, эфир и другие вещества, образующие с водой два несмешивающихся слоя, при нагревании до некоторой температу-

Таблица II.1. Растворимость различных газов при атмосферном давлении, мл/100 мл воды

Температура, С	Водород	Кислород	Азот	Углекислый газ	Хлор	Аммиак
0	2,15	4,89	2,35	171,0	461	117600
20	1,82	3,1	1,54	87,8	246	70200

ры (называемой *критической температурой смешивания*) образуют однородные растворы.

Растворимость газов в воде зависит от природы газа, температуры и давления. С повышением температуры растворимость газа, как правило, понижается. Поэтому при кипячении жидкости из нее практически удаляются все растворенные газы.

В табл. II.1 приведена сравнительная характеристика растворимости различных газов в воде при атмосферном давлении.

При постоянной температуре зависимость растворимости газа от давления выражается *законом Генри*, согласно которому растворимость газа прямо пропорциональна его давлению:

$$C = Kp,$$

где  $C$  — растворимость газа;  $p$  — его давление;  $K$  — коэффициент растворимости, зависящий от температуры, а также от природы газа и растворителя.

Закон Генри справедлив для разбавленных растворов при низких давлениях.

При наличии над жидкостью газовой смеси согласно закону Генри каждый компонент газовой смеси растворяется в жидкости независимо от других компонентов в соответствии со своим *парциальным давлением* и *коэффициентом растворимости*. Это значит, например, что вода при контакте с воздухом растворяет столько кислорода, сколько бы она растворила его, соприкасаясь с чистым кислородом, находящимся под давлением 0,02 МПа (парциальное давление кислорода в воздухе). Состав растворенной газовой смеси отличается от состава газовой смеси над раствором. Относительное содержание в растворе более растворимых газов будет больше, чем в газовой смеси. Благодаря тому, что кислород растворим значительно больше азота, растворенный воздух оказывается обогащенным кислородом. Это обстоятельство благоприятно сказывается на биологической жизни водоема.

### § 3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Как уже указывалось, общей теории растворов, учитывающей зависимость свойств раствора от его состава, в настоящее время нет.

Несколько более изучены разбавленные растворы, для которых и установлены основные закономерности. Разбавленные растворы по некоторым свойствам сходны с газами. Так, молекулы растворенного ве-

щества подобно молекулам газа распределяются в растворе, стараясь занять наибольший объем. Стремление растворов к *диффузии* от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией аналогично стремлению молекул газа распространяться в пространстве.

Сходство с газами особенно проявляется при изучении осмотического давления растворов. Если растворитель и раствор разделить полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя и задерживающей молекулы растворенного вещества, то растворитель начнет переходить через перегородку в раствор. Этот самопроизвольный переход называется *осмосом*. Осмос можно объяснить тем, что концентрация молекул растворителя в единице его объема больше, чем концентрация молекул растворителя в единице раствора, или тем, что молекулы растворителя в растворе частично связываются молекулами растворенного вещества, образуя *сольваты* (*гидраты* в случае растворителя — воды). Пока еще не выяснена мера влияния каждого из этих явлений.

Переход растворителя в раствор сопровождается увеличением объема раствора и возрастанием гидростатического давления в сосуде с раствором. При установлении равновесия отвечающее ему давление может служить количественной характеристикой явления осмоса. Оно называется *осмотическим давлением* и равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Опытным путем установлено, что осмотическое давление  $p$  при  $t = \text{const}$  прямо пропорционально концентрации растворенного вещества  $c$  и абсолютной температуре  $T$ , т. е.

$$p = KcT.$$

В растворах, к которым применимо это уравнение, осмотическое давление не зависит от вида растворенного вещества и растворителя, и коэффициент пропорциональности  $K$  численно равен газовой постоянной  $R$ . Таким образом,

$$p = cRT.$$

Это уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеальных газов, *Менделеева — Клапейрона*

$$pV = nRT,$$

так как связь между концентрацией  $c$  и объемом  $V$  выражается соотношением  $c = n/V$ . Исходя из этого, можно сказать, что осмотическое давление равно тому газовому давлению, которым обладало бы растворенное вещество, если бы, находясь в газообразном состоянии, при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор. Это заключение было сделано *Вант-Гоффом*, которому принадлежит и вывод уравнения.

Осмотическое давление может достигать значительной величины. Так, даже для такой небольшой концентрации, как 1 моль растворен-

ного вещества в 22,4 л раствора при 0°C, оно равно 0,1 МПа. Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются *изотоническими*.

Для характеристики растворов очень важным свойством является *давление насыщенного пара*. Над раствором давление насыщенного пара всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Это объясняется меньшей концентрацией растворителя в растворе по сравнению с его концентрацией в чистом виде, в результате чего равновесие между раствором и паром устанавливается при меньшей концентрации пара, т. е. при меньшем его давлении. При этом понижение давления пара будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества в растворе.

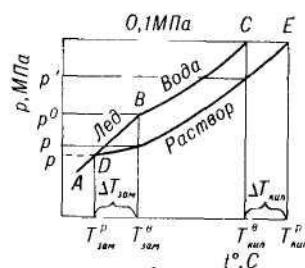


Рис. II.2. Связь между понижением давления пара и изменением температуры замерзания и кипения.

Эта закономерность была установлена Раулем и называется *законом Рауля*: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Опыт показывает, что разбавленные растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Например, морская вода замерзает не при 0°C, а при более низкой температуре.

На рис. II.2 приведены кривые давления пара над льдом *AB*, чистым растворителем — водой *BC* и над раствором *DE*. Точка *B* характеризует равновесие воды (растворителя), пара и льда и соответствует температуре замерзания чистой воды  $T_{зам}$ . Точка *D* характеризует равновесие раствора (вместе с кристаллами льда) и пара и соответствует температуре замерзания раствора  $T_{зам}^p$ . Из диаграммы следует, что температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя.

Разница  $\Delta T_{зам} = T_{зам}^в - T_{зам}^р$  пропорциональна числу молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$\Delta T_{зам} = K_n.$$

Коэффициент пропорциональности *K* для каждого данного растворителя является величиной постоянной и называется *криоскопической константой*. Криоскопическая константа численно равна понижению температуры замерзания при введении одного моля растворенного вещества в 1000 г растворителя. Она не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, а только от природы растворителя. Для воды  $K = 1,859^\circ\text{C}$ .

Из рис. II.2 также видим, что температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Кипение любой жидкости (чистой или раствора) начинается тогда, когда давление насыщенного пара ее становится равным атмосферному. Повышение температуры кипения разбавленных растворов пропорционально числу молей растворенного вещества

$$\Delta T_{кип} = E_n.$$

Здесь  $E$  — коэффициент пропорциональности, являющийся постоянной величиной для каждого растворителя. Он называется *эбулиоскопической константой*. Для воды  $E = 0,52$ .

По понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения растворов можно определить молекулярную массу  $M$  растворенных веществ:

$$M = gK/\Delta T_{\text{зам}} = 1,86g/\Delta T_{\text{зам}}; \quad M = 0,52g/\Delta T_{\text{кип}},$$

где  $g$  — навеска вещества, растворенная в 1000 г воды, г;  $\Delta T_{\text{зам}}$  — понижение температуры замерзания, обусловленное навеской  $g$ , г;  $\Delta T_{\text{кип}}$  — повышение температуры кипения, обусловленное навеской  $g$ , г.

Если мы имеем дело с концентрированными растворами, то простейшие соотношения между их свойствами и составом имеют место тогда, когда между молекулами компонентов не происходит химических взаимодействий, когда в свободном состоянии компоненты раствора мало отличаются друг от друга по свойствам и их молекулы обладают одинаковым или близким составом, мало различаются по величине и достаточно близки по структуре. В таких растворах молекулы каждого компонента находятся в условиях очень близких к тем, в которых они находились в чистом компоненте. Потому их свойства не претерпевают значительных изменений. Однако на практике значительно чаще встречаются растворы, компоненты которых не обладают сходными свойствами. Поэтому условия существования молекул таких компонентов в растворе будут отличаться от условий нахождения их в чистом компоненте, в результате чего молекулы будут обладать иными свойствами.

Эти взаимодействия, интенсивность которых может быть самой различной, проявляются во многих свойствах растворов. Для характеристики изменения свойств растворов пользуются понятием активности. *Активность  $a$*  характеризует степень связанности молекул компонента. Если данный компонент образует в растворе какие-либо соединения, его активность снижается и, наоборот, активность возрастает при уменьшении степени ассоциации молекул компонента. По активности можно судить об отклонении свойств данного компонента в каком-либо растворе от его свойств в разбавленном растворе при равных мольных концентрациях компонента. Активность зависит от природы и концентрации каждого из других компонентов раствора, а также от температуры и давления.

Для выражения соотношений между активностью и свойствами раствора необходимо подставить величину активности вместо концентрации в уравнения, выражающие зависимость свойств от концентрации в разбавленных растворах.

Часто вместо активности пользуются величиной *коэффициента активности*, который равен отношению активности к концентрации

$$f_N = a_N/[N],$$

где  $f_N$  — коэффициент активности иона  $N$ ;  $a_N$  — активность иона  $N$ ;  $[N]$  — аналитическая концентрация  $N$  в растворе.

Величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора, характеризующей степень влияния электростатических сил вза-

и взаимодействия между ионами. *Ионная сила раствора* определяется по формуле

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots),$$

где  $c_1, c_2, c_3$  и т. д. — концентрации ионов, присутствующих в воде, г-ион/л;  $z_1, z_2, z_3$  и т. д. — валентности ионов.

При  $\mu < 0,005$  коэффициент активности можно вычислить по приближенной формуле

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu}.$$

#### § 4. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Растворенные в воде вещества реагируют между собой; Учение о скорости протекания таких реакций, механизме химического взаимодействия и зависимости их от различных факторов называется *кинетикой химических реакций*.

*Скорость химической реакции* количественно характеризуют изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Концентрация исходных веществ будет уменьшаться, а получаемых — возрастать. Обычно при постоянных внешних условиях скорость химической реакции не остается постоянной, а изменяется во времени. По мере расходования исходных веществ скорость процесса уменьшается.

Для наиболее простых по кинетике гомогенных реакций имеет место следующее соотношение: скорость данной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции:



$$v = K[A]^2[B].$$

Химические реакции в отношении кинетики разделяют по признаку молекулярности реакции или по признаку порядка реакции.

*Молекулярность реакции* определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения. Различают одномолекулярные (*мономолекулярные*), двухмолекулярные (*бимолекулярные*) и трехмолекулярные (*тримолекулярные*) реакции. Последние встречаются чрезвычайно редко.

К мономолекулярным реакциям относятся некоторые реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок. Например,  $I_2 = 2I$ . Для такой реакции  $v = K[I_2]$ . В общем виде  $v = Kc$ .

К бимолекулярным относятся реакции, в которых взаимодействие происходит при столкновении двух молекул различного или одинакового вида. Например,  $H_2 + I_2 = 2HI$ . Скорость реакции выражается уравнением  $v = K[H_2][I_2]$ . В общем виде  $v = Kc_1 c_2$ .

*Порядок химической реакции* определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентраций реагиру-

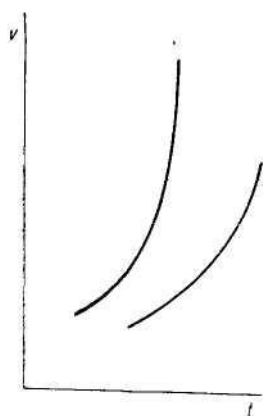


Рис II.3. Зависимость скорости реакции от температуры.

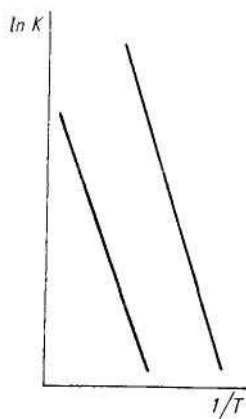


Рис II.4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры.

ющих веществ. Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в этом уравнении. Различают реакции *первого, второго и третьего* порядка. Известны так называемые реакции нулевого порядка и некоторые реакции, порядок которых выражается дробным числом.

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Общий характер зависимости скорости реакции от температуры иллюст-

рируется рис. II.3. Опытные данные показывают (рис. II.4), что логарифм константы скорости реакции ( $\ln K$  или  $\lg K$ ) практически находится в линейной зависимости от обратного значения абсолютной температуры ( $1/T$ ). Эта зависимость приближенно выражается уравнением

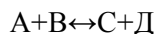
$$\ln K = (A/T) + B,$$

которое называется *уравнением Аррениуса*.

Возбуждение реакции или изменение ее скорости может происходить под влиянием некоторых веществ, называемых *катализаторами*, которые, участвуя в процессе, сами к концу остаются химически неизменными. Это явление называется *катализом*. Если катализ увеличивает скорость реакции, его называют *положительным*, если уменьшает скорость реакции — *отрицательным*. Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, образующимися в этой же реакции, называются *автокаталитическими*. Скорость этих реакций возрастает во времени.

## § 5. РАВНОВЕСИЕ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Реакции, происходящие между растворенными в воде веществами, большей частью являются обратимыми. Так, реакцию между некоторыми веществами А и В с образованием веществ С и D можно представить следующим уравнением:



Скорость прямой реакции  $\sigma_1$  пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ А и В

$$v_1 = K_1[A][B].$$

Скорость обратной реакции  $v_2$  пропорциональна произведению концентраций веществ  $C$  и  $D$

$$v_2 = K_2[C][D].$$

Скорость прямой реакции снижается в соответствии с уменьшением концентраций исходных веществ (кривая I на рис. II.5). Если бы не было обратной реакции, эта кривая достигла бы оси абсцисс при израсходовании одного из исходных веществ. Кривая II (рис. II.5), иллюстрирующая изменение скорости обратной реакции, выходит из начала координат (так как в начальный момент  $[C]$  и  $[D] = 0$ ) и повышается по мере течения прямой реакции и вызываемого ею увеличения концентраций веществ  $C$  и  $D$ . Очевидно, что со временем кривые I и II должны пересечься. Это означает, что в точке пересечения скорости прямой и обратной реакций равны, т. е.  $v_1 = v_2$ . После достижения этого концентрации каждого из компонентов реакции будут постоянными. Таким образом, в системе будет достигнуто состояние равновесия:

$$v_1 = v_2, \quad K_1[A][B] = K_2[C][D];$$

$$K_1/K_2 = ([C][D])/([A][B]).$$

Отношение двух констант заменяем константой  $K$ , которая называется *константой равновесия*

$$K = ([C][D])/([A][B]),$$

а уравнение является выражением закона действующих масс для рассматриваемой реакции: при установившемся равновесии отношение произведения концентраций веществ, полученных в результате реакции, к произведению концентраций веществ, взятых для реакции, есть величина постоянная, равная  $K$ .

$K$  не зависит от исходных концентраций веществ и является при  $t = \text{const}$  постоянной величиной.

Из закона действующих масс следует один из важнейших выводов: в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Нельзя изменить концентрацию ни одного из них, чтобы это не повлекло за собой такого изменения концентраций всех остальных веществ, участвующих в реакции, которое приводит к прежнему численному значению константы равновесия при данных условиях. Отсюда виден *динамический характер равновесия* в химических реакциях. Если уменьшить концентрацию веществ, полученных в результате реакции, то это вызовет уменьшение концентрации исходных веществ, т. е. реакция сдвинется вправо (так как  $K$  является постоянной величиной). Уменьшение концентрации образовавшихся веществ получается в результате выпадения осадка, выделения газа или образования малодиссоциированного соединения. Во всех этих случаях реакции практически протекают до конца, в одном направ-

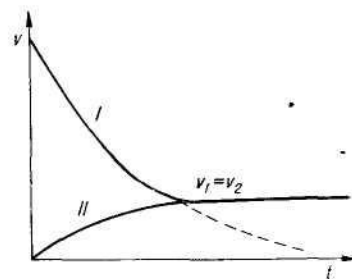


Рис. II.5. Зависимость скоростей прямой и обратной реакций от времени.

## § 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

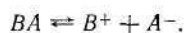
Соли, кислоты и основания при растворении их в воде распадаются (*диссоциируют*) на соответствующие ионы<sup>5</sup>. Такие соединения называются *электролитами*. Электролиты разделяются на сильные и слабые по их способности к диссоциации.

К *сильным электролитам* относятся сильные кислоты (соляная, серная, азотная), сильные основания (едкий натр, едкое кали) и практически все соли: не только соли, образованные сильным основанием или сильной кислотой, но большей частью и соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

*Слабыми электролитами* являются слабые кислоты и слабые основания, а также некоторые соли. Это большинство органических кислот, фенолы, амины, некоторые неорганические основания и кислоты (угольная, синильная), а также некоторые соли (хлорид ртути, цианид ртути и др.).

Сильные электролиты в растворах различной концентрации практически полностью диссоциированы на ионы. Слабые электролиты только частично находятся в воде в виде ионов, большая их часть остается в виде нераспавшихся молекул.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым, так как разноименно заряженные ионы, встречаясь в растворе, могут снова соединяться в молекулы.



Константа равновесия этого процесса называется *константой диссоциации*  $K_d$ :

$$K_d = [B^+][A^-]/[BA].$$

Это соотношение применимо к разбавленным растворам. В более концентрированных растворах или в присутствии других электролитов в значительной концентрации необходимо пользоваться активностями вместо концентраций.

Константы диссоциации слабых электролитов — величины порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$ .  $K_d$  уксусной кислоты при 25 °С равно  $1,754 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_d$  гидроксида аммония при 25 °С равно  $1,79 \cdot 10^{-5}$ . У очень слабых электролитов (анилина, фенола и др.)  $K_d \leq 10^{-10}$ .

Состояние слабого электролита в растворе характеризуют наряду с константой диссоциации также и *степенью диссоциации*  $\alpha$ , численно определяемой отношением числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул.

Константа диссоциации характеризует данный электролит. В одном и том же растворителе при постоянной температуре она должна быть постоянной величиной. В отличие от  $K_d$  степень диссоциации определяет состояние электролита в растворе только данной концентрации: с уменьшением концентрации она возрастает, приближаясь к 1, при повышении концентрации — уменьшается, так как вероятность встречи ионов в растворе с образованием недиссоциированных молекул возрастает.

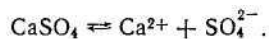
Степень диссоциации  $\alpha$  связана с  $K_d$ . Так, для бинарного электролита  $BA$  (бинарным называется электролит, каждая молекула которого образует два иона)

$$K_d = [\alpha^2/(1 - \alpha)] \cdot c,$$

где  $c$  — общая концентрация электролита.

Установившееся равновесие процесса диссоциации нарушается в присутствии постороннего электролита. Если оба электролита имеют одноименные ионы, то влияние постороннего электролита значительно сильнее, чем в том случае, когда одноименных ионов у них нет. Поскольку свойства свободного иона не зависят от его происхождения, то в уравнение константы диссоциации каждого из электролитов входит суммарная концентрация (или активность) общего иона. В связи с этим степень диссоциации слабой кислоты в растворе резко снижается при прибавлении сильной кислоты. Влияние прибавляемого электролита, не имеющего с рассматриваемым общих ионов, сказывается только через изменение активности ионов исходного электролита.

Рассмотрим еще очень важный случай смещения равновесия в насыщенном растворе сильного электролита. Растворение твердого вещества в воде прекращается в том случае, когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами этого же вещества установится равновесие. В результате растворения сильного электролита в раствор переходят не молекулы, а отдельные ионы. Следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между перешедшими в раствор ионами и твердой фазой растворяемого вещества. Например, в насыщенном растворе  $\text{CaSO}_4$  устанавливается следующее равновесие:



Применяя к этому уравнению закон действующих масс, получим

$$K = ([\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}])/[\text{CaSO}_4].$$

Поскольку  $[\text{CaSO}_4]$  — концентрация твердой соли при каждой данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от абсолютных количеств твердой соли, то и произведение  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$  — также постоянная величина.

Это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита называется *произведением растворимости* и обозначается через  $PP$ .

$$PP = [A^+][B^-].$$

Зная произведение растворимости, можно определить растворимость соли, т. е. концентрацию аниона и катиона

$$[A^+] = [B^-] = \sqrt{PP}.$$

Если к насыщенному раствору малорастворимой соли прибавить электролит с одноименным ионом, то растворимость данной соли уменьшится.

Ниже приведены величины *ПР* некоторых малорастворимых в воде электролитов:

Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{CaSO}_4$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$\text{Mn(OH)}_2$	$2 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ca(OH)}_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$\text{Al(OH)}_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
$\text{Mg(OH)}_2$	$9 \cdot 10^{-12}$	$\text{Fe(OH)}_3$	$6 \cdot 10^{-38}$

## § 7. ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

*Экстракцией* называется процесс разделения гомогенной смеси двух или более веществ на ее компоненты или группы компонентов путем образования системы из двух фаз при помощи вспомогательной жидкости (растворителя).

Смесь, подлежащая экстракции, может быть газообразной, жидкой или твердой. Экстракцию газа жидкостью обычно называют *физической абсорбцией*, экстракцию твердых веществ жидкостями — *выщелачиванием*. Для нас наибольший интерес представляет *жидкостная экстракция* — извлечение растворенного вещества или веществ из раствора (в частности, из воды) с помощью другого растворителя (*экстрагента*). Целью экстракции является удаление нежелательной составной части раствора или выделение в более концентрированном состоянии какой-либо ценной составной части раствора. Принцип метода заключается в том, что растворенное вещество распределяется между двумя взаимно нерастворимыми (или очень незначительно растворимыми) жидкостями в соответствии с растворимостью его в каждой из этих жидкостей.

При смешении двух жидкостей молекулы растворенного вещества переходят из раствора в экстрагент со скоростью  $v_1$ ; по мере накопления растворенного вещества в экстрагенте часть его начинает возвращаться в раствор со скоростью  $v_2$ . Скорости перехода растворенного вещества из одной жидкости в другую пропорциональны концентрациям его в растворе  $c_1$  и в экстрагенте  $c_2$ :  $v_1 = K_1 c_1$ ;  $v_2 = K_2 c_2$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты пропорциональности.

При достижении равновесия ( $v_1 = v_2$ )

$$K_1 c_1 = K_2 c_2, \text{ или } c_1/c_2 = K_2/K_1 = K = \text{const.}$$

Это соотношение отражает *закон распределения*: растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися жидкостями пропорционально его растворимости в каждой из них, поэтому отношение концентраций вещества в этих жидкостях  $K$  есть величина постоянная при данной температуре.

Если экстрагируемое вещество имеет одинаковую величину частиц в обоих растворителях и не вступает с ними в химическое взаимодействие, то, пользуясь законом распределения, можно рассчитать количество этого вещества, извлекаемого экстракцией,  $G_2$ :

$$G_2 = G_0 \{1 - [KQ_1 / (KQ_1 + Q_2)]^n\},$$

где  $Q_2$  — количество экстрагента, которым обрабатывается  $Q_1$  (мл) раствора, содержащего  $G_0$  (г) экстрагируемого вещества, мл;  $n$  — ко-

личество повторных экстракций одинаковым объемом  $Q_2$  (мл) свежего экстрагента.

Это соотношение дает возможность определить число экстракций (ступеней), необходимое для заданной полноты извлечения экстрагируемого вещества. Из него также следует, что эффективность процесса значительно зависит от способа проведения процесса: данным количеством экстрагента можно полнее извлечь растворенное вещество, если производить экстракцию не сразу всем количеством экстрагента, а большим числом небольших порций его.

*Методы экстрагирования по схеме контакта экстрагента и раствора разделяют на перекрестноточные, ступенчато-противоточные и непрерывно-противоточные.*

При перекрестноточной схеме раствор на каждой ступени контактирует со свежим экстрагентом, что приводит к повышенному расходу экстрагента по сравнению с противоточными методами.

При ступенчато-противоточной экстракции экстрагируемый раствор и экстрагент движутся навстречу друг другу и при нумерации ступеней по движению воды экстракт последующей ступени смешивается в смесителе с водной фазой предыдущей ступени. Каждая ступень включает устройство для смешения фаз и сепаратор для их разделения.

При непрерывно-противоточной многоступенчатой экстракции раствор и экстрагент движутся навстречу друг другу в одном аппарате, обеспечивающем диспергирование экстрагента в растворе, а разделение фаз происходит на входе и выходе из аппарата. Легкая фаза подается снизу, а тяжелая — сверху.

Преимущество принципа противотока заключается в более полном использовании экстрагирующей способности растворителя и вместе с тем в непрерывности процесса.

Сконцентрированное в фазе экстрагента вещество далее отделяется от экстрагента и может быть утилизировано в технологическом процессе производства либо является дополнительным товарным продуктом, а экстрагент вновь используется для экстракции.

Наряду с описанным процессом экстракции в практику входит применение таких экстрагентов, которые образуют с экстрагируемым веществом комплексные соединения, в результате чего удается практически полностью извлекать его из исходного раствора.

## § 8. АКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Химически чистая вода подобно кислотам, основаниям и солям частично диссоциирует на ионы по уравнению реакции



Соотношение между ионами и недиссоциированными молекулами для чистой воды и для разбавленных растворов определяется на основании закона действующих масс:

$$K_d = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}].$$

$K_d$  воды при температуре 22 °C равна  $1,8 \cdot 10^{-14}$ .

Т а б л и ц а 11.2. Ионное произведение воды  $K_w$ , концентрации  $[H^+]$ - и  $[OH^-]$ -ионов и водородный показатель pH воды

$t^\circ, C$	$K_w \cdot 10^{14}$	$(H^+) = (OH^-)$	pH
0	0,1139	$0,338 \cdot 10^{-7}$	7,972
18	0,5702	$0,764 \cdot 10^{-7}$	7,117
25	1,008	$1,004 \cdot 10^{-7}$	6,999
50	5,474	$2,339 \cdot 10^{-7}$	6,631
100	59,0	$7,7 \cdot 10^{-7}$	6,12

Поскольку степень диссоциации воды незначительна, искажения не будут ощутимы, если концентрацию недиссоциированных молекул воды  $[H_2O]$  принять постоянной и объединить ее с константой диссоциации:

$$[H^+][OH^-] = K_w,$$

где постоянная  $K_w = K_d[H_2O]$ . Эта постоянная называется *ионным произведением воды*.

$$K_w = 55,56 \cdot K_d,$$

где 55,56 — число молей воды в 1 л при 25 °C.

Константа диссоциации и ионное произведение воды в настоящее время измерены несколькими независимыми друг от друга способами, результаты которых хорошо согласуются. Значения ионного произведения воды при различных температурах приведены в табл. 11.2.

При 22 °C ионное произведение воды  $K_w = 10^{-14}$ . Так как в чистой воде  $[H^+] = [OH^-]$ , то для 22 °C  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$  г-ион/л и, следовательно, степень диссоциации

$$\alpha = [H^+]/55,56 = 1,8 \cdot 10^{-9}.$$

В растворах ионное произведение воды выражается зависимостью

$$a_{H^+} a_{OH^-} = K'_w,$$

где  $a_{H^+}$  и  $a_{OH^-}$  — активности ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Связь между величинами  $K_w$  и  $K'_w$  следующая:

$$K_w f_1 = K'_w,$$

где  $f_1 = f_{H^+} f_{OH^-}$ .

В нейтральных средах  $a_{H^+}$  и  $a_{OH^-}$  не равны между собой, однако величина ионного произведения воды при неизменной температуре остается постоянной не только в воде, но и в любых водных растворах кислот, щелочей и солей. Так, прибавление к воде кислоты (повышается  $[H^+]$ ) усиливает обратное направление реакции диссоциации воды, и часть добавленных ионов  $H^+$ , связывая соответствующее количество ионов  $OH^-$  в молекулы  $H_2O$ , понижает тем самым  $[OH^-]$ . Равновесие устанавливается тогда, когда произведение  $a_{H^+} a_{OH^-}$  до-

стигнет такой же величины  $K'_w$ , какая была до прибавления кислоты. Таким образом, любое повышение  $[H^+]$  вызывает соответствующее уменьшение  $[OH^-]$  и наоборот. Для характеристики как кислотности, так и щелочности сред можно пользоваться какой-нибудь одной из этих величин ( $a_{H^+}$  или  $a_{OH^-}$ ), поскольку между ними существует однозначная связь. Условились пользоваться активностью водородных ионов. В кислых средах  $a_{H^+}$  больше, чем в чистой воде, а в щелочных средах  $a_{H^+}$  меньше, чем в чистой воде. Обычно пользуются не самой величиной  $a_{H^+}$ , а так называемым *водородным показателем pH*:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

Для разбавленных растворов  $pH = -\lg [H^+]$ .

При 22 °C в нейтральной среде  $pH=7$ , в кислых средах  $pH < 7$ , в щелочных  $pH > 7$ . Концентрация водородных ионов играет большую роль в самых различных явлениях и процессах — в жизнедеятельности растительных и животных организмов, в производственных процессах пищевой, кожевенной, текстильной и других отраслей промышленности. Она значительно влияет на свойства природных вод и на возможность использования их для той или иной цели.

Величина pH является мерой активной кислотности раствора, создавшейся в результате взаимодействия растворенных электролитов.

Для количественной характеристики кислотности раствора пользуются также величиной *общей кислотности* — нормальностью раствора, равной числу грамм-эквивалентов кислоты в одном литре раствора.

Различие между общей и активной кислотностями состоит в следующем. При титровании раствора кислоты щелочью ионы  $OH^-$  прежде всего вступают в реакцию со свободными ионами  $H^+$ , образовавшимися в результате диссоциации кислоты. Уменьшение  $[H^+]$  в растворе приводит к диссоциации новых молекул кислоты. В результате этого в реакции может принять участие весь водород, содержащийся в кислоте, а не только присутствующий в виде свободных ионов в исходном растворе. Таким образом, общая кислотность раствора является титруемой кислотностью, или аналитической, а активная кислотность (представляющая собой часть общей кислотности) характеризует содержание свободных ионов водорода в исходном растворе. Соотношение между общей и активной кислотностями определяется только степенью диссоциации кислоты в данном растворе. Меньшей степени диссоциации отвечает меньшая доля активной кислотности в величине общей кислотности. При высокой степени диссоциации разница между ними незначительна, и при  $\alpha=1$  активная кислотность равна общей (разбавленные растворы сильных кислот).

Выведем формулы для определения pH растворов.

Слабая кислота  $HA$  диссоциирует по уравнению  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ :

$$K_{кис} = ([H^+][A^-])/[HA].$$

При диссоциации кислоты, как видим из уравнения, образуется одинаковое число ионов  $H^+$  и  $A^-$ , значит  $[H^+] = [A^-]$ :

$$K_{кис} = [H^+]^2/[HA].$$

Если обозначить концентрацию кислоты через  $c$ , а концентрацию диссоциированных молекул через  $[H^+]$ , то  $HA = c - [H^+]$ ; подставим это выражение в уравнение  $K_{\text{кис}}$ :

$$K_{\text{кис}} = [H^+]^2 / (c - [H^+]); \text{отсюда}$$

$$[H^+] = -K_{\text{кис}}/2 + \sqrt{(K_{\text{кис}}^2/4) + K_{\text{кис}}c}.$$

В слабых кислотах  $[H^+]$  часто значительно меньше  $c$ , поэтому величиной  $[H^+]$  в знаменателе можно пренебречь. Тогда

$$[H^+]^2 = K_{\text{кис}}c, [H^+] = \sqrt{K_{\text{кис}}c}; \text{отсюда}$$

$$pH = 1/2 pK_{\text{кис}} - 1/2 \lg c_{\text{кис}}.$$

Аналогично вычисляется  $[OH^-]$  раствора слабого основания:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{осн}}c}; \text{тогда}$$

$$pOH = 1/2 pK_{\text{осн}} - 1/2 \lg c_{\text{осн}},$$

$$\text{или } pH = 14 - 1/2 pK_{\text{осн}} + 1/2 \lg c_{\text{осн}}.$$

Для измерения pH среды широко используют pH-метры, определяющие pH водных растворов неорганических и органических солей, кислот и оснований, если активная концентрация ионов водорода в них находится в пределах  $10^{-1}$ — $10^{-10}$  г-ион/л (pH от 1 до 10). Действие приборов основано на измерении развиваемой электродной парой электродвижущей силы, которая зависит от pH исследуемого раствора.

Одним из наиболее простых и часто используемых методов является *колориметрический метод* определения pH. Он основан на использовании веществ, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов  $H^+$ . Эти вещества получили название *индикаторов*.

Для определения pH исследуемого раствора к нему добавляют индикатор и сравнивают появившуюся окраску с окраской, полученной от прибавления того же индикатора к буферным растворам — эталонам с известными, незначительно отличающимися друг от друга значениями pH. Концентрация ионов водорода исследуемого раствора соответствует значению pH одинаково окрашенного эталона.

Индикаторы, имеющие характерную окраску в одной среде и остающиеся бесцветными в другой, называются *одноцветными* (например, фенолфталеин). Индикаторы, окраска которых различна в кислой, щелочной и нейтральной средах, называются *трехцветными* (например, метилоранж).

В табл. II.3 приведены некоторые кислотно-основные индикаторы, а также указаны области перехода и характерная окраска их в различных средах.

## § 9. БУФЕРНЫЕ СМЕСИ

Разбавленные растворы сильных кислот и оснований характеризуются большой чувствительностью (выражающейся в резком изменении pH) даже к незначительным загрязнениям системы. В то же

Таблица II.3. Характеристика некоторых кислотно-основных индикаторов

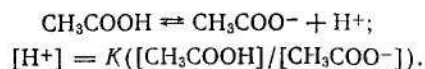
Индикатор	Значения pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Параметидовый красный	К				Ж										
Тимоловый синий	К				Ж										
Тропеолин ОО			К		Ж										
Метилловый оранжевый				К		О	–	Ж							
Бромкрезоловый зеленый				Ж				С							
Метилловый красный						К		Ж							
Лакмус						К				С					
Бромфеноловый красный							Ж			К					
Бромтимоловый синий							Ж		С						
Нейтральный красный							К		Ж						
α-Нафтолфталин							Ж-Р		С	–	З				
Тимоловый синий	К				Ж				Ж		С				
Фенолфталин										Б		К			
Тимолфталин										Б			С		
Ализариновый желтый											Ж			Ф	
Тропеолин О												Ж			О-Ж
Оранжевый Ж												Ж			ОЖ

Примечание. В таблице буква „Б“ обозначает бесцветный индикатор, „Ж“ - желтый, „З“ - зеленый, „К“ - красный, „О“ - оранжевый, „Р“ - розовый, „С“ - синий, „Ф“ - фиолетовый.

время существуют смеси, которые сравнительно стойко сохраняют постоянство pH. К таким смесям можно прибавить небольшое количество кислоты или щелочи, а также разбавить эту смесь, но pH раствора останется при этом почти неизменным. Такое свойство раствора называется *буферным действием*, а сам раствор — *буферной смесью*. Буферный раствор состоит из смеси слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли.

Рассмотрим механизм действия ацетатной буферной смеси, содержащей в растворе уксусную кислоту и ее натриевую соль.

В растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие:



Прибавление к раствору уксусной кислоты ацетата натрия, почти полностью диссоциирующего на ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ , совершенно подавляет и без того слабую диссоциацию уксусной кислоты, так что концентрацию ее недиссоциированных молекул можно принимать

равной концентрации уксусной кислоты в растворе. Поэтому формулу можно записать так:

$$[H^+] = K[Кислота]/[CH_3COO^-].$$

В связи с подавлением диссоциации уксусной кислоты концентрация ионов  $CH_3COO^-$  почти равна общей концентрации соли в растворе, так как ионы  $CH_3COO^-$  образуются практически лишь в результате диссоциации ацетата натрия. Тогда формула приобретает вид:

$$[H^+] = K[Кислота]/[Соль],$$

т. е. реакция раствора в данных условиях зависит только от соотношения концентраций кислоты и соли (или же основания и соли), составляющих буферную смесь, а не от их абсолютных количеств. Поэтому разбавление буферной смеси не изменяет ее реакции. Однако разбавление не может быть беспредельным, так как буферные смеси имеют определенную емкость.

Неизменность pH буферных смесей при добавлении к ним небольших количеств щелочи или кислоты объясняется следующим образом. Если к ацетатной буферной смеси прибавить немного кислоты, то избыточные ионы  $H^+$  свяжутся с ионами  $CH_3COO^-$  соли в малодиссоциированную уксусную кислоту, и концентрация  $H^+$  останется прежней. Если же добавляется щелочь, то она связывается уксусной кислотой в соответствующий ацетат. В результате избыточные ионы  $OH^-$  образуют с ионами  $H^+$  недиссоциированную уксусную кислоту малодиссоциируемую воду, и величина pH остается без изменения.

## § 10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

*Гидролизом* называется реакция разложения вещества водой, при которой происходит связывание одного из ионов воды (или обоих) с продуктами разложения с образованием малодиссоциированных или труднорастворимых веществ. На практике чаще всего приходится сталкиваться с гидролизом солей. *Гидролизом солей* называют взаимодействие ионов соли с ионами воды, сопровождающееся обычно изменением pH.

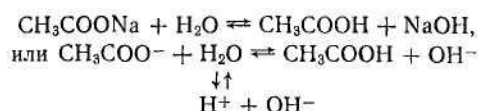
Реакция гидролиза протекает медленно, и равновесие устанавливается через определенное время. Это объясняет изменение во времени pH растворов солей, подверженных гидролизу.

Обычно гидролиз характеризуют *степенью гидролиза*, представляющей отношение числа молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул соли в растворе.

Гидролизу подвержены соли слабых кислот и сильных оснований, сильных кислот и слабых оснований, слабых кислот и слабых оснований. Соли сильных кислот и сильных оснований ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  и др.) гидролизу не подвергаются, поэтому реакция растворов таких солей всегда остается строго нейтральной. Гидролиз солей протекает различно в зависимости от силы кислот и оснований, из которых они образованы.

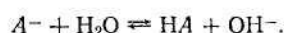
Рассмотрим наиболее типичные случаи гидролиза солей.

Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания. Такой солью является, например, ацетат натрия, который реагирует с водой по уравнению



При диссоциации ацетата натрия образуются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Теоретически эти ионы должны были бы соединиться с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  воды с образованием кислоты и щелочи. Но ионы  $\text{Na}^+$  не будут соединяться с ионами  $\text{OH}^-$ , так как  $\text{NaOH}$  — сильное основание. В то же время часть ионов  $\text{H}^+$  свяжется с ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и, следовательно, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  будет выше, чем концентрация  $\text{H}^+$ . Поскольку  $K_w = \text{const}$ , связывание иона  $\text{H}^+$  приведет к диссоциации новых молекул воды. Но так как в результате диссоциации воды образуются равные количества ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , преимущественное содержание ионов  $\text{OH}^-$  сохранится и раствор будет иметь щелочную реакцию. Действительно, раствор соли слабой кислоты и сильного основания имеет  $\text{pH} > 7$ .

В общем виде этот случай гидролиза можно записать так:



Константа равновесия реакции, называемая в данном случае *константой гидролиза*  $K_{\text{г}}$ , равна

$$K_{\text{г}} = ([\text{OH}^-][\text{HA}])/[\text{A}^-].$$

Константу гидролиза можно выразить через константу диссоциации кислоты и полное произведение воды. Для этого умножим числитель и знаменатель приведенного выражения на  $[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned} K_{\text{г}} &= ([\text{OH}^-][\text{HA}])/[\text{A}^-] \cdot ([\text{H}^+]/[\text{H}^+]) = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \cdot [\text{HA}]/([\text{A}^-][\text{H}^+]) = K_w/K_{\text{кис}}; \\ K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-]; K_{\text{кис}} = ([\text{H}^+][\text{A}^-])/[\text{HA}]. \end{aligned}$$

Найдем  $\text{pH}$  полученного раствора соли. Из приведенного уравнения гидролиза следует, что  $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$ , следовательно, уравнение константы гидролиза можно записать так:

$$K_{\text{г}} = ([\text{OH}^-][\text{OH}^-])/[\text{A}^-] = [\text{OH}^-]^2/c = K_w/K_{\text{кис}},$$

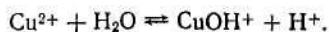
где  $c = [\text{A}^-]$  — концентрация соли.

$$\text{Отсюда } [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_w/K_{\text{кис}}}; [\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = K_w/\sqrt{cK_w/K_{\text{кис}}} = \sqrt{K_wK_{\text{кис}}/c};$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{кис}} + 1/2 \lg c,$$

где  $\text{p}K_{\text{кис}} = -\lg K_{\text{кис}}$ .

**Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания.** Примером может быть гидролиз хлорида меди, который протекает согласно уравнению



Поскольку ионы  $\text{SiOH}^+$  являются труднодиссоциируемыми, а ионы  $\text{H}^+$  не соединяются с ионами  $\text{Cl}^-$ , так как  $\text{HCl}$  является сильной кислотой, то в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ .

В общем виде такой случай гидролиза записывается уравнением

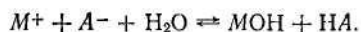


Следовательно, растворы солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, имеют кислую реакцию.

$\text{pH}$  раствора соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, вычисляют по формуле

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осл}} - \frac{1}{2} \lg c.$$

Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания. В общем виде уравнение гидролиза можно записать так:



Как видим, при гидролизе таких солей образуются слабая кислота и слабая щелочь.

При сохранении ранее принятых обозначений

$$K_r = ([\text{MOH}][\text{HA}])/([\text{M}^+][\text{A}^-]) = K_w/(K_{\text{осл}}K_{\text{кис}}).$$

Реакция раствора такой соли зависит от относительной силы кислоты и основания и может быть близка к нейтральной.

Степень гидролиза зависит от силы полученных в результате гидролиза кислоты и основания. Чем они слабее, тем больше степень гидролиза. Например, для 0,1 н. раствора карбоната натрия степень гидролиза равна 2,9 %, а для ацетата натрия — 0,008 %, так как полученная в результате гидролиза уксусная кислота, хотя сама по себе и слабая, но во много раз сильнее угольной. Разбавление раствора или удаление одного из продуктов гидролиза, естественно, сдвигают равновесие, увеличивая степень гидролиза. Так же влияет на гидролиз и нагревание. Увеличение степени гидролиза всегда связано с изменением  $\text{pH}$  раствора. В случае гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания происходит понижение  $\text{pH}$ , а при гидролизе соли сильного основания и слабой кислоты — его повышение. Прибавление кислоты (в первом случае) или щелочи (во втором) уменьшает гидролиз.

## § 11. ДИСТИЛЛЯЦИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ. ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Процесс разделения раствора на составные части путем перегонки называется *дистилляцией*. Если один из компонентов раствора является нелетучим, процесс разделения наиболее прост: необходимо вести его при температуре, соответствующей температуре кипения летучего компонента до полного его отделения от нелетучего.

В основе разделения жидких смесей, оба компонента которых летучи, лежит различие в составах равновесных жидкостей и пара. Чем

значительнее различаются по составу равновесные жидкость и пар, тем легче осуществляется разделение.

Рассмотрим случай разделения системы, для которой типична диаграмма состав — температура кипения (рис. II.6). Если нагревать раствор состава  $N_1$ , то кипение его начнется при температуре  $t_1$  (точка  $C$ ). Пар, равновесный с этим раствором, имеет состав  $N_3$  (точка  $D$ ). Так как он богаче компонентом  $B$ , чем исходный раствор, то после некоторого испарения последнего концентрация компонента  $A$  в остатке возрастает и он уже имеет состав  $N_2$ . Раствор такого состава кипит уже при температуре  $t_2$ . Пар, находящийся в равновесии с этим раствором, имеет состав  $N_4$ , который также богаче компонентом  $B$ , чем раствор. Таким образом, остаток раствора обогащается компонентом  $A$ ; в конце концов, он будет содержать чистый компонент  $A$  и температура кипения достигнет  $t_A$ .

Если же пар, выделившийся из раствора, например пар состава  $N_3$ , сконденсировать и конденсат вновь подвергнуть дистилляции, то он будет кипеть при температуре  $t_3$  и пар его еще более будет богат компонентом  $B$  ( $N_5$ ).

Продолжая процесс конденсации и дистилляции, можно в конечном результате достигнуть того, что весь пар будет представлять собой чистый компонент  $B$ . Таким образом, в системах этого типа (рис. II. 6) любую двойную смесь можно разделить на чистые компоненты путем дистилляции, называемой *фракционной перегонкой*.

Если фракционная перегонка осуществляется в форме непрерывного процесса, в котором операции конденсации и дистилляции отдельных фракций автоматизированы, то эта форма процесса называется *ректификацией*, а аппарат, в котором процесс осуществляется, — *ректификационной колонной*.

Если жидкости  $L$  и  $V$  взаимно нерастворимы, то общее давление пара их смеси равно сумме давлений пара чистых компонентов  $p_A^o$  и  $p_B^o$  (рис. II. 7, а), а температура кипения смесей всех составов  $t$  в такой системе будет постоянной, пока имеется хотя бы небольшое количество обеих жидких фаз. При этом температура кипения  $t$  всегда ниже температур кипения чистых компонентов  $t_A$  и  $t_B$  (рис. II, 7, б).

Многие вещества не выдерживают нагревания до температуры кипения при атмосферном давлении, разлагаясь уже при более низких температурах. Такие вещества можно отделить методом перегонки их вместе с жидкостью, в которой они нерастворимы. Перегонка будет происходить при температуре, при которой сумма давлений насыщенных паров компонентов станет равной внешнему (в частности,

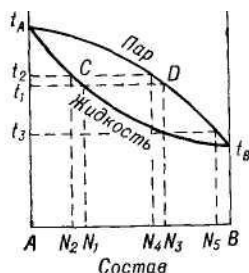
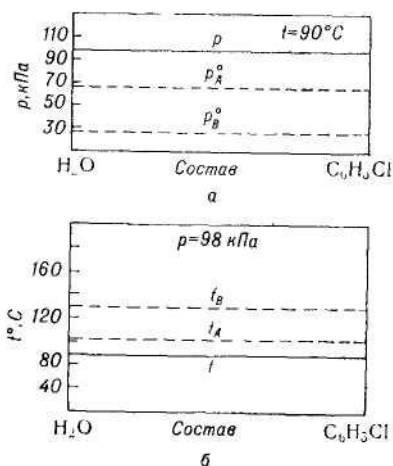


Рис. II.6. Диаграмма состав — температура кипения двойных смесей.

Рис. II.7. Диаграмма состав — давление пара (а) и состав — температура кипения (б) в системах из взаимно нерастворимых компонентов.



атмосферному) давлению. **Обычно** этот метод применяется для перегонки вместе с водой нерастворимых в ней органических веществ и называется *перегонкой с водяным паром*.

## Глава II.3 КОЛЛОИДНЫЕ

### РАСТВОРЫ

#### § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

*Коллоидные системы* в зависимости от вида дисперсионной среды могут быть *газообразными, жидкими и твердыми*. Для настоящего курса наибольший интерес представляют коллоидные растворы, т. е. системы с жидкой дисперсионной средой.

*Коллоидные растворы, или золи*, в отличие от истинных растворов, являющихся гомогенными, однофазными системами, представляют собой многофазные, гетерогенные системы.

В коллоидных растворах распределенное вещество находится в виде частичек, являющихся агрегатами множества молекул. Поэтому коллоидным частичкам могут быть приписаны все термодинамические свойства фазы. В такой же мере молекулы среды, в которой диспергированы коллоидные частички, образуют другую фазу (дисперсионная среда). Условием образования коллоидного раствора является нерастворимость (или очень малая растворимость) вещества одной фазы в веществе другой, так как только между такими веществами могут существовать физические поверхности раздела.

Наряду с типичными коллоидными системами существуют системы, которые, не являясь коллоидными в прямом смысле этого слова, обладают многими свойствами, характерными для коллоидных растворов, например малой диффузией и способностью к диализу. Дисперсной фазой таких систем являются вещества с очень большими молекулами — высокомолекулярные соединения, или полимеры. Это белки, целлюлоза, каучук и др. Размеры молекул этих веществ в отдельных случаях могут превышать размер коллоидных частичек.

В достаточно разбавленных растворах высокомолекулярные соединения раздроблены до молекул и, значит, эти растворы представляют собой гомогенные системы. В связи с этим их нельзя отнести к типичным коллоидным растворам, и обычно их называют *растворами высокомолекулярных соединений*. Такое название указывает на то, что системы являются истинными растворами, и что в них содержатся гигантские молекулы. Сходство ряда свойств коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений дает основание рассматривать многие вопросы одновременно для систем обоих типов.

Р. Зигмонди предложил классификацию коллоидных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды. Согласно этой классификации, различают системы с газовой (*аэрозоли*), жидкой (*лиозоли*) и твердой дисперсионными средами. Если дисперсионной средой является вода, то коллоидный раствор называется *гидрозолем*.

Р. Зигмонди также предложил разделить коллоидные растворы на необратимые и обратимые. *Необратимыми* он называл системы, сухой остаток которых не способен самопроизвольно диспергироваться в

дисперсионной среде (например, лиозоли металлов). К *обратимым* он относил системы, у которых сухой остаток при соприкосновении со средой набухает, а затем самопроизвольно растворяется и образует прежнюю систему (из которой осадок был выделен). К обратимым системам относится, например, раствор желатина в воде или каучука в бензоле.

Г. Фрейндлих считал, что обратимость или необратимость коллоидной системы зависит от отношения дисперсной фазы к дисперсионной среде. Дисперсная фаза обратимых коллоидов молекулярно взаимодействует с дисперсионной средой и потому растворяется в ней, образуя устойчивые комплексы. Г. Фрейндлих назвал такие системы *лиофильными* (любящий растворение, греч.). Необратимые системы, дисперсная фаза которых не способна самопроизвольно взаимодействовать с дисперсионной средой, а значит и растворяться в ней, были названы *лиофобными* (боящийся растворения, греч.). Если дисперсионной средой является вода, то эти системы называются соответственно *гидрофильными* и *гидрофобными*.

Лиофильные системы отличаются от лиофобных гораздо большей устойчивостью благодаря способности взаимодействовать с дисперсионной средой; они более устойчивы по отношению к электролитам, чем лиофобные. В то время как последние под действием электролитов теряют устойчивость, образуя агрегаты оседающих частичек, лиофильные в значительной мере сохраняют свою устойчивость. По отношению к неэлектролитам лиофильные системы менее стойки, чем лиофобные. Например, растворы желатина, агар-агара теряют устойчивость под влиянием спирта, отнимающего у них воду.

Лиофильным системам присуще *защитное действие* по отношению к лиофобным. Это действие заключается в том, что, будучи прибавленными к лиофобным коллоидам, лиофильные системы повышают их устойчивость по отношению к коагулирующим электролитам. Адсорбируясь на поверхности лиофобных частичек и покрывая эту поверхность, лиофильные частички придают лиофобной системе свойства лиофильной.

Из сказанного следует, что лиофобные (или необратимые) коллоидные растворы являются типичными коллоидными системами, а лиофильные (обратимые) системы являются растворами высокомолекулярных соединений. Это следует из того, что самопроизвольно растворяются в дисперсионной среде, образуя коллоидные системы, могут только вещества, распадающиеся при соприкосновении с дисперсионной средой на отдельные и к тому же гигантские молекулы. Такими веществами являются высокомолекулярные соединения. Поэтому лиофильные системы нельзя относить к коллоидным, так как они являются истинными растворами.

Таким образом, разделение систем на лиофильные и лиофобные представляет собой классификацию дисперсных систем, содержащих частички коллоидных размеров, а не классификацию коллоидных систем.

По взаимодействию между частичками распределенного вещества дисперсные системы можно разделить на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*.

В свобододисперсных системах частички дисперсной фазы способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием теплового движения или силы гравитации. К таким системам относятся лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии.

В связнодисперсных системах частички связаны друг с другом молекулярными силами, в результате чего в дисперсионной среде образуются своеобразные пространственные структуры (сетки или каркасы). Частички, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать лишь колебательные движения. К таким системам относятся *гели*, концентрированные суспензии (*пасты*) и *эмульсии*, а также *порошки*. –

Гели являются системами, образовавшимися из зольей в результате потери ими устойчивости. Гели могут образовываться вследствие молекулярного сцепления частичек дисперсной фазы, приводящего к возникновению сравнительно рыхлых пространственных структур — сеток или каркасов (*лиогеблей*). В этом случае гели образуются с сохранением внешней однородности системы. Гелеобразованию способствует повышение концентрации дисперсной фазы в системе. Гели образуются также в результате коагуляции коллоидных систем и объединения в одно целое выпавшего осадка (коагели).

Поскольку золи по размеру частичек дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвесями, их можно получить соединением отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты или в результате диспергирования сравнительно больших частичек. В связи с этим методы синтеза коллоидных систем разделяются на *конденсационные* и *диспергационные*.

Близким к методу диспергирования является метод *пептизации*, заключающийся в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частички которых имеют коллоидные размеры.

## § 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Оптические свойства зольей определяются свойствами коллоидных частичек. Изучая оптические свойства системы, можно получить данные о размере, форме и строении коллоидных частичек, невидимых в обычный микроскоп. Оптические методы в настоящее время наиболее широко применяются для этой цели, так как для них характерны быстрота и удобство определения, точность получаемых результатов.

Падающий на дисперсную систему луч света вызывает различные оптические явления: для прозрачных систем молекулярной или ионной степени дисперсности характерно *прохождение света*; мутность относительно грубых суспензий, эмульсий и дымов является выражением *преломления и отражения света*. Для коллоидных систем типичны *рассеяние* (дифракция) и *абсорбция* (поглощение дисперсной фазой) *света*.

Светорассеяние наблюдается только в том случае, если длина волны света больше размера частички дисперсной фазы. Дж. Рэлеи предложил уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света  $I$  с интенсивностью падающего света  $I_0$ , числом частичек  $n$  и их объемом

$v$ , а также с длиной волны падающего света  $\lambda$ :

$$I = I_0 K (n v^2 / \lambda^4),$$

где  $K$  — постоянная для данной системы.

Уравнение выведено для сферических частичек, не проводящих электрический ток, малых по сравнению с длиной волны падающего света и стоящих друг от друга на большом расстоянии. Оно применимо для частичек, размер которых не превышает 40—70 нм.

Анализ уравнения Рэлея дает возможность сделать ряд выводов:

1. Для данного размера частичек интенсивность, рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя. Этот вывод используют для определения концентрации дисперсной фазы путем измерения светорассеяния золя.

2. Интенсивность рассеянного света пропорциональна радиусу частички в шестой степени. В соответствии с уравнением Рэлея максимальным светорассеянием обладают коллоидные системы. Поэтому наблюдение дифракции (*конус Тиндаля*) является одним из самых чувствительных методов обнаружения коллоидной природы системы.

В соответствии с уравнением Рэлея интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны падающего света в четвертой степени. Поэтому при использовании белого света коллоидными частичками будут рассеиваться сильнее остальных лучи голубого света, характеризующиеся наименьшей длиной волны. В связи с этим целый ряд коллоидных систем (гидрозоли хлорида серебра, серы, канифоли и т. д.) в отраженном свете имеют голубоватую окраску.

Рассеяние света в коллоидных системах и наблюдающееся при этом изменение их окраски называется *опалесценцией*.

При прохождении света через какую-либо среду происходит его поглощение. Согласно *закону Бугера — Ламберта — Бэра*, поглощение света происходит таким образом, что каждый последующий слой среды поглощает ту же долю проходящего света, что и предыдущий, и коэффициент поглощения растворов с бесцветным и прозрачным растворителем пропорционален молярной концентрации растворенного вещества. Этот закон вполне справедлив для золь высокой дисперсности при условии небольшой толщины слоя и небольшой концентрации коллоидного раствора.

Наиболее часто применяющимися методами исследования высокодисперсных коллоидных систем являются *ультрамикроскопия*, *электронная микроскопия*, *нефелометрия* и *турбидиметрия* (определение размера частичек или концентрации дисперсной фазы путем измерения соответственно интенсивности светорассеяния и интенсивности проходящего света, ослабленного в результате рассеяния). Реже применяют *рентгенографию* (изучение внутренней структуры коллоидных частичек) и *электронографию* (исследование характера поверхности частичек коллоидной системы).

### § 3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидным растворам так же, как и молекулярным, присущи молекулярно-кинетические свойства. Между ними нет качественных различий. Существуют только количественные различия, которые зависят в основном от формы и величины коллоидных частичек.

Наблюдаемое *броуновское движение коллоидных частичек* является следствием беспорядочных ударов, которые наносят им молекулы среды, находящиеся в тепловом движении. Под действием этих ударов частички беспорядочно перемещаются в пространстве. При малых размерах частички число ударов, приходящихся с разных сторон,

обычно не компенсировано и частичка, получая периодические импульсы, движется в разных направлениях по сложной траектории. Кроме поступательного движения небольшие частички обладают и вращательным движением.

Увеличение размера и массы частички повышает вероятность компенсации ударов, к тому же инерция частички увеличивается. Поэтому коллоидные частички размером 4—5 мкм совершают только колебательные движения около некоторого центра. Броуновское движение практически прекращается при размере частичек более 5 мкм. Броуновское движение зависит от размеров частичек, внутреннего трения, вязкости среды, абсолютной температуры, времени наблюдения, коэффициента диффузии и др.

Экспериментальное изучение и теоретическое обоснование природы и закономерностей броуновского движения явилось одним из обоснований материалистических представлений о реальности молекул и частичек и их теплового движения.

Если в растворе частички распределяются неравномерно, то число их смещений вследствие молекулярно-кинетического движения в сторону меньшей концентрации будет преобладать. Такой процесс выравнивания концентрации частичек по всему объему раствора под влиянием теплового или броуновского движения называется *диффузией*. Явление диффузии необратимо, оно протекает до полного выравнивания концентраций. Измерениями диффузии в ряде случаев пользуются для характеристики процессов ассоциации или дезагрегации частичек в растворе.

Коллоидные частички обуславливают некоторое осмотическое давление коллоидных растворов. *Осмотическое давление лиозолей* отличается от осмотического давления истинных растворов небольшой величиной и непостоянством, что объясняется большой массой коллоидных частичек и явлением агрегации, характерным для коллоидных систем. В коллоидных растворах так же, как и в истинных, осмотическое давление определяется только численной концентрацией и не зависит от природы и размера частичек.

Коллоидные частички достаточно большой массы под действием силы гравитации оседают, или *седиментируют*. В результате этого в системе устанавливается определенное равновесное распределение частичек по высоте или же в случае достаточно тяжелых частичек происходит полное выпадение их в осадок. Способность свобододисперсной системы сохранять равномерное распределение частичек по всему объему характеризует седиментационную, или *кинетическую, устойчивость системы*.

Грубодисперсные системы кинетически неустойчивы и оседают, так как вследствие большого размера их частичек не могут осуществлять броуновское движение. Высокодисперсные частички вследствие теплового движения и способности к диффузии обладают высокой кинетической устойчивостью. Коллоидные системы по устойчивости занимают промежуточное положение.

Скорость седиментации частичек  $\sigma_l$  рассчитывается по уравнению

$$v = 2r^2(\rho - \rho_0)g/9\eta,$$

где  $r$  — радиус частичек;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность частички и среды;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\eta$  — вязкость.

По измерению скоростей седиментации в кинетически неустойчивых дисперсных системах с достаточно большими частичками можно определять размер частичек. Используемые для этого методы называются *методами седиментационного анализа*.

#### § 4. АДСОРБЦИЯ

Коллоидные системы, благодаря высокой степени дисперсности, имеют огромную поверхность, что определяет важность для них *поверхностных свойств*.

На поверхности раздела двух фаз всегда существует избыточная поверхностная энергия, возникновение которой обусловлено особым положением молекул вещества, находящихся на поверхности. Согласно второму принципу термодинамики, свободная поверхностная энергия стремится к минимуму. Уменьшение ее может происходить либо за счет уменьшения суммарной поверхности (укрупнение частичек), либо за счет притяжения к поверхности более мелких частичек из дисперсионной среды.

Процесс сгущения газообразного или растворенного вещества, происходящий на поверхности раздела фаз, называется *адсорбцией*, в отличие от растворения в объеме поглотителя, называемого объемным поглощением, или *абсорбцией*. Далее будет рассматриваться только процесс адсорбции.

Поглощаемый газ или растворенное вещество называют *адсорбтивом*, а поглощающее вещество — *адсорбентом*. Различают *физическую* и *химическую адсорбцию*, или хемосорбцию. В первом случае адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные, вандерваальсовы. При хемосорбции адсорбционные силы имеют химическую природу, этот процесс обычно необратим. Физическая адсорбция всегда обратима. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Для каждой концентрации адсорбтива в окружающей среде существует состояние адсорбционного равновесия. Чем выше концентрация адсорбтива, тем больше адсорбция. Чем выше температура, тем меньше физическая адсорбция. Для каждой температуры также существует свое состояние равновесия.

В практике часто встречаются явления адсорбции на поверхности раздела твердое вещество — газ (или жидкость). В качестве твердых поглотителей обычно используются различные сорта активных углей, силикагель и др. На их поверхности протекают интенсивные процессы адсорбции, в основе которых лежит взаимодействие молекул, обладающих избытком свободной поверхностной энергии с молекулами адсорбируемых веществ. В результате концентрация этих молекул в газах или растворах уменьшается, а на поверхности адсорбента увеличивается — происходит адсорбция. Наряду с ней протекает и другой процесс — десорбция, т. е. переход адсорбтива из фазы адсорбента в окружающую среду. При равенстве скоростей этих процессов наступает *адсорбционное равновесие*. В условиях постоянства температуры

оно выражается уравнением изотермы адсорбции, предложенным Ленгмюром:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} [Bc / (1 + Bc)],$$

где  $\Gamma$  — количество вещества, адсорбированного 1 м<sup>2</sup> поверхности (или 1 г) адсорбента (удельная адсорбция вещества), моль;  $\Gamma_{\infty}$  — количество вещества, адсорбированного 1 м<sup>2</sup> поверхности (или 1 г) адсорбента при максимальном ее заполнении, моль;  $c$  — равновесная концентрация вещества в газовой фазе или в растворе;  $B$  — постоянная величина, зависящая от строения адсорбируемых молекул.

Из уравнения следует, что до тех пор, пока равновесная концентрация настолько мала, что произведение  $Bc$  намного меньше единицы и этой величиной в знаменателе уравнения Ленгмюра можно пренебречь, существует прямая линейная зависимость между этой концентрацией и величиной удельной адсорбции, т. е.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} Bc.$$

При высоких равновесных концентрациях величина  $Bc$  настолько больше единицы, что ею можно пренебречь, и тогда удельная адсорбция является постоянной величиной, равной адсорбции при предельном заполнении поверхности, т. е.  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ .

При средних равновесных концентрациях изотерма адсорбции графически в координатах  $\Gamma - c$  выражается кривой (рис. II.8).

При адсорбции из водных растворов уравнение Ленгмюра наиболее применимо для случаев, когда адсорбируются большие молекулы, например молекулы гуминовых веществ, обуславливающие окраску природных вод. При адсорбции меньших молекул обычно даже при больших равновесных концентрациях удельная адсорбция не достигает предела, а постепенно, хотя и медленно, продолжает изменяться. В этих случаях условия адсорбционного равновесия выражаются эмпирическим уравнением параболы  $\Gamma = \alpha c^{1/\kappa}$ , где  $\alpha$  и  $1/\kappa$  — константы, определяющие кривизну параболы.

Из уравнения изотермы видим, что при равновесной концентрации, равной 1, величина удельной адсорбции  $\Gamma$  равна константе  $\alpha$ . Чем больше  $\alpha$ , тем больше при  $c=1$  удельная адсорбция вещества. Следовательно, величина константы  $\alpha$  может служить условной мерой ак-

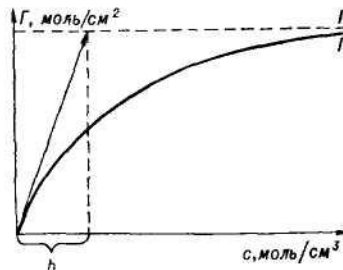


Рис. II.8. Изотерма адсорбции Ленгмюра.

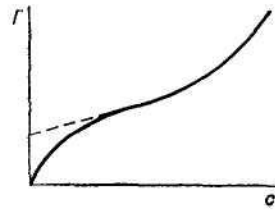


Рис. II.9. Вид изотермы, характерной для полимолекулярной адсорбции.

тивности адсорбента при небольших концентрациях поглощаемых из раствора веществ.

Уравнение Ленгмюра достаточно точно характеризует количественную сторону адсорбции как при низких, так и при высоких концентрациях поглощаемого вещества. Все величины, входящие в уравнение, имеют определенный физический смысл и теоретически обоснованы. Однако уравнение Ленгмюра исходит из расчета мономолекулярного адсорбционного слоя, в то время как экспериментальные данные указывают на возможность образования полимолекулярных слоев. В данном случае уравнение Ленгмюра неприменимо. Более точной является так называемая *S-образная изотерма* Брунауэра, Эммета и Теллера (*БЭТ*) (рис. II. 9). Изотерме адсорбции Ленгмюра соответствует только нижняя часть изотермы БЭТ. *S-образная изотерма* и описывающие ее уравнения наиболее часто используются для случаев адсорбции паров на твердых адсорбентах.

На основе изучения адсорбции из растворов Фрейндлих предложил уравнение

$$x/m = Kc^{1/n},$$

где  $x$  — количество адсорбированного вещества;  $m$  — количество адсорбента;  $c$  — равновесная концентрация адсорбтива;  $K$  и  $n$  — эмпирические константы.

Уравнение Фрейндлиха оказывается неточным для малых и больших концентраций адсорбента. Оно не описывает прямолинейного нарастания адсорбции при увеличении концентрации адсорбтива (при низких его концентрациях) и предельного значения адсорбции, когда дальнейшее увеличение концентрации адсорбтива не влияет на процесс. Более универсальной в этом отношении является изотерма Ленгмюра и особенно БЭТ.

Полная теория адсорбции молекул из растворов, и в особенности из воды, в настоящее время отсутствует, поэтому на практике приходится пользоваться рассмотренными выше упрощенными эмпирическими и полуэмпирическими уравнениями.

## § 5. ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ (ИОННЫЙ ОБМЕН)

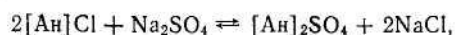
Если на поверхности адсорбента уже адсорбирован электролит, то при контакте этого сорбента с другим электролитом практически всегда в той или иной степени наблюдается обменная адсорбция, или, вернее, обмен ионов между адсорбентом и окружающей средой. К обмену способны также и ионы, образующиеся из самого адсорбента в результате диссоциации его молекул. При этом поверхностное явление, каким является адсорбция, может переходить в объемное, т. е. в обмене могут участвовать ионы, расположенные в глубинных слоях адсорбента, при условии доступа к ним раствора. В частности, такие процессы происходят на пермутите натрия и ионообменных смолах — ионитах.

Сущность *ионного обмена* состоит в том, что нерастворимые зернистые вещества (*иониты*) поглощают из раствора электролита ионы в обмен на эквивалентные количества ионов, входящих в состав иони-

тов. В соответствии со знаком заряда обменивающихся ионов различают *катиониты* и *аниониты* (рис. II. 10). Характерные реакции катионного обмена



анионного обмена



где [Кат] и [Ан] представляют неподвижную часть ионита.

Двойные стрелки в уравнениях свидетельствуют о том, что ионный обмен является обратимым процессом. Так, например, «истощенный» катионит, который заменил все ионы  $\text{Na}^+$ , может быть регенерирован раствором  $\text{NaCl}$ . Обмен ионами протекает быстро и в строго эквивалентных количествах, в результате чего электронейтральность раствора электролита и ионита не нарушается.

Ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией: в обоих случаях твердое вещество поглощает растворенное. Принципиальное различие между этими явлениями состоит в том, что ионит взамен поглощенных ионов отдает в раствор эквивалентное количество ионов с таким же знаком заряда, а адсорбент только поглощает растворенное вещество, ничего не отдавая взамен. Несмотря на четкое различие, на практике часто трудно провести грань между этими процессами, поскольку ионный обмен почти всегда сопровождается адсорбцией.

Способность к ионному обмену определяется строением ионитов (рис. II. 11). Каждый ионит имеет *каркас* (так называемую *матрицу*). Матрица синтетических ионообменных смол состоит из неправильной высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей (рис. II. 11). В матрице закреплены группы, несущие заряд, — *фиксированные ионы*. Наиболее часто фиксированными ионами служат

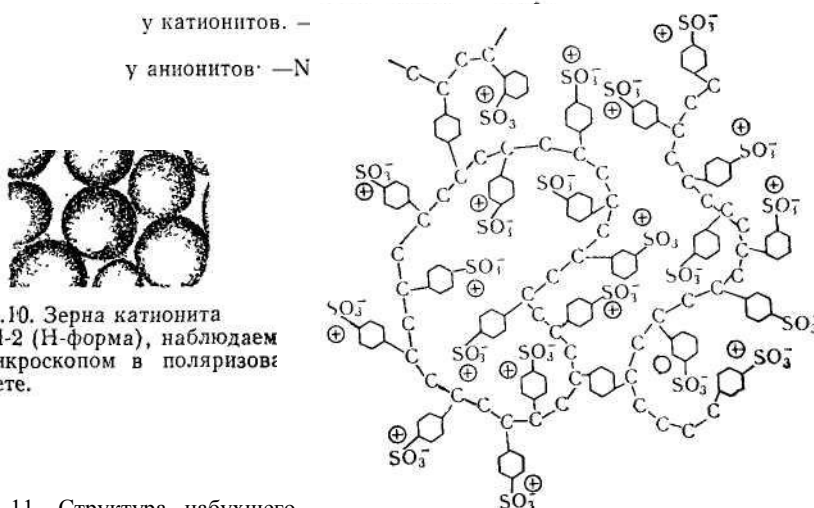


Рис. II.10. Зерна катионита КБ-4-П-2 (Н-форма), наблюдаем под микроскопом в поляризованном свете.

Рис. II.11. Структура набухшего катионита — сульфополистирол — дивинилбензола (К.У-2):

$\text{SO}_3^-$  — фиксированные ионы; «+» — противоионы.

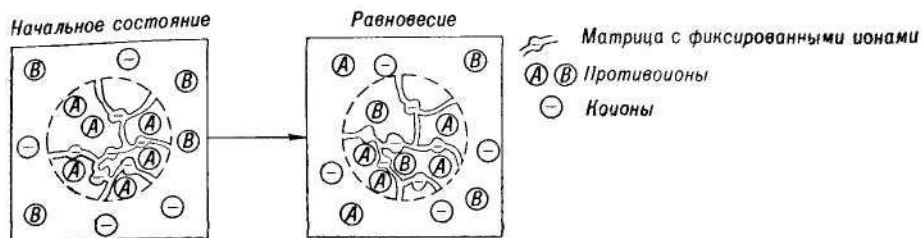


Рис. II 12. Схематическое изображение обмена ионами между ионитом и раствором.

Тип фиксированных ионов играет важную роль в ионном обмене. Так, группы  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $\rightleftharpoons\text{NOH}$  практически полностью диссоциированы при всех условиях и поэтому осуществляют обмен в широкой области pH. Иониты с такими группами называются соответственно *сильнокислотными* и *сильноосновными*. Группы  $-\text{COOH}$  в нейтральных или кислых растворах и  $-\text{NH}_3\text{OH}$  в нейтральных или щелочных растворах большей частью находятся в недиссоциированном состоянии, поэтому они не способны к ионному обмену. Иониты с такими ионами называются соответственно *слабокислотными* и *слабоосновными*.

Заряд каркаса, определяемый наличием фиксированных ионов, компенсируется зарядом ионов противоположного знака, так называемых *противоионов*. Противоионы подвижны внутри каркаса и могут замещаться другими ионами с зарядом того же знака.

Обмен ионами между ионитом и раствором можно представить так (рис. II. 12). Если ионит, содержащий только противоионы A, поместить в раствор, в котором находятся только противоионы B, то начнется перемещение ионов A в раствор, а ионов B — в ионит. Через некоторое время установится равновесие: ионит и раствор будут содержать ионы обоих видов в определенном количественном соотношении. Это состояние называется *ионообменным равновесием*.

При поглощении электролита из раствора вместе с противоионами в ионит проникает эквивалентное количество подвижных ионов того же знака, что и заряд каркаса. Их называют *коионами*. Поэтому содержание противоионов в ионите определяется не только плотностью заряда каркаса, но и содержанием Коионов.

Описанная выше модель правильно отражает важнейшие свойства ионитов и дает представление о кинетике ионного обмена: ионный обмен является *диффузионным процессом*. Скорость ионного обмена могут определять следующие две стадии:

1) *взаимодиффузия ионов A и B внутри зерна ионита («гелевая кинетика»);*

2) *взаимодиффузия ионов A и B в так называемой «пленке», прилегающей к зерну, которая не разрушается при перемешивании или протекании раствора («пленочная кинетика»).*

На практике встречается каждый из этих случаев, а также промежуточный случай, при котором на скорость процесса влияет и та и другая стадия.

Содержание в ионите способных к обмену противоионов — *обменная емкость ионита* — является постоянной величиной, не зависящей от природы противоионов и определяемой числом фиксированных ионов. Обменную емкость ионита обычно относят к единице массы ионита в стандартном состоянии или к единице объема набухшего ионита.

Способность данного количества ионита поглощать определенное количество ионов зависит от условий, в которых происходит ионный обмен.

Важным фактором, который прежде всего влияет на обменную емкость слабокислотных и слабоосновных ионитов, является рН растворов. Слабокислотные иониты достигают своей максимальной обменной емкости только при высоких значениях рН, а слабоосновные — только при низких значениях рН. Обменная емкость сильнокислотных и сильноосновных ионитов остается постоянной в широких пределах рН.

Обменная емкость ионита зависит от концентрации раствора и типа обменивающихся ионов таким образом, что при постоянном рН раствора поглощение ионов *B* и, следовательно, емкость будут тем больше, чем больше концентрация этих ионов в растворе и чем сильнее сродство ионита к ионам *B*. В некоторых случаях обменная емкость ионита может зависеть также от величины зерна ионита и размеров обменивающихся ионов. Если ионит мелкопористый, то крупные ионы не могут проникнуть внутрь ионита, поэтому эффективными будут только активные группы, расположенные на поверхности или вблизи поверхности ионита. С уменьшением размера зерен поверхность ионита увеличивается, следовательно, обменная емкость его возрастает.

## § 6. АДГЕЗИЯ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

*Адгезией* называют взаимодействие микроскопических частичек ( $\geq 10^{-7}$  см) с твердой поверхностью, обусловленное силами, которые зависят как от свойств контактирующих тел, так и от свойств окружающей среды.

Силы адгезии микроскопических частичек в жидкой среде складываются из молекулярного притяжения соприкасающихся тел и сил отталкивания тонкого слоя жидкости в зоне контакта.

В начальный период адгезии (кинетическое прилипание) в жидкой среде действует гидродинамический фактор: по мере приближения частичек к поверхности происходит выдавливание жидкости и уменьшение толщины прослойки между контактирующими телами до равновесной толщины, что соответствует переходу кинетического прилипания в статическое. Адсорбционные слои жидкости, образующиеся на поверхности контактирующих тел, обладают свойствами, отличающимися от свойств жидкости в объеме (например, большей упругостью, прочностью на сдвиг, вязкостью), что сказывается на величине сил адгезии.

Наличие в растворе электролитов оказывает значительное влияние на адгезию частичек. Так, с уменьшением концентрации электролитов адгезия также уменьшается. Силы адгезии зависят также от рН среды: в щелочной среде частички отрываются легче.

Адгезия частичек в дистиллированной воде возрастает с повышением температуры. Такая же зависимость характерна и для растворов электролитов. В водной среде при одинаковой гидрофильности или одинаковой гидрофобности контактирующих поверхностей адгезия достигает наибольшего значения. Однако в воде слипание гидрофобных поверхностей все же больше, чем гидрофильных. Если контактирующие поверхности резко различаются по смачиваемости, то адгезия минимальна.

Адгезия зависит также от размера частичек. Для сферических частичек установлена прямая пропорциональная зависимость силы адгезии от их диаметра.

Силы адгезии в жидких средах значительно меньше, чем в воздухе, что свидетельствует о наличии наряду с силами адгезии и сил отталкивания. При контакте частички с поверхностью сила их молекулярного взаимодействия убывает с расстоянием (кривая 1, рис. II.13). Появляющиеся в жидкой среде силы отталкивания  $F_{от}$  убывают с увеличением расстояния  $H$  медленнее (кривая 4), чем силы притяжения  $F_{прит}$ . Изменение результирующей силы взаимодействия в зависимости от расстояния выражается кривыми типа 2 или 3. Кривая 2 соответствует случаю, когда силы отталкивания превышают силы притяжения при средних расстояниях, а кривая 3 — при любых расстояниях между контактирующими телами. Силы отталкивания обуславливают существование потенциального силового барьера  $F_{max}$ , препятствующего сближению тел.

Силы взаимодействия зависят не только от свойств контактирующих тел и разделяющей их прослойки, но и от внешней прижимающей силы, определяющей величину зазора между телами. При этом, если прижимающая сила не превышает значения  $F_{max}$  (высоты силового барьера), то сила адгезии будет относительно мала  $F_{min}$ ; если прижимающая сила превысит значение  $F_{max}$ , то сила адгезии будет равна  $F_{min}$ .

Силы отталкивания, так называемое расклинивающее давление тонкого слоя, находящегося между поверхностями соприкасающихся тел, обусловлено особенностью тонких слоев жидкости, которая состоит в отличии их термодинамического (и химического) потенциала от потенциалов объемной фазы. Расклинивающее давление проявляется при толщине слоя жидкости между частичкой и твердой поверхностью равной  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см. Оно вызвано молекулярным (вандерваальсовым) воздействием твердой фазы на граничный слой жидкости и образованием двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Расклинивающее давление может быть вызвано и вторичными причинами: наличие сольватных слоев, гидратация ионов и т. д.

Нередко адгезия частичек происходит не в спокойной жидкой среде, а в движущемся потоке. В этом случае она зависит от размеров частичек, скорости движения потока, а также от других условий, характеризующих движение этих частичек в потоке. Например, частички неправильной формы, как правило, задерживаются лучше, чем эквивалентные им по размеру частички правильной формы.

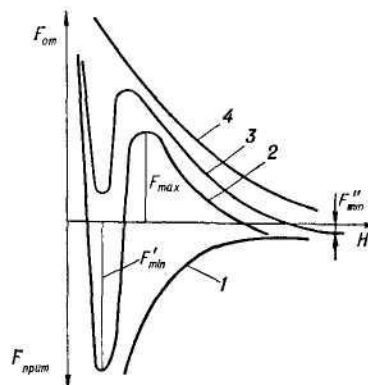


Рис. II.13. Зависимость силы взаимодействия двух твердых тел от расстояния между ними  $H$ : 1 — притяжение; 2, 3 — результирующая притяжения и отталкивания; 4 — отталкивание.

Коллоидные частички несут определенный электрический заряд. С современной точки зрения появление заряда обусловлено наличием на поверхности частичек двойного электрического слоя из ионов, возникающего в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, или в результате ионизации поверхностных молекул вещества.

Примером двойного слоя, образовавшегося в результате адсорбции одного из находящихся в растворе ионов, может быть двойной электрический слой, возникающий на кристалликах иодида серебра, находящихся в слабом растворе иодида калия. Ионы иода, находящиеся в растворе, адсорбируются поверхностью кристаллика, в состав которого входят ионы той же природы. Адсорбция рассматривается в данном случае как достройка кристаллической решетки способным адсорбироваться ионом. Адсорбировавшиеся ионы иода, которые называются *потенциалопределяющими* (или потенциалобразующими), придают кристалликам иодида серебра отрицательный заряд, а ионы калия, (*противоионы*) находятся в растворе вблизи межфазной поверхности. В соответствии с терминологией, предложенной Н. А. Песковым, кристаллик, состоящий из молекул  $\text{AgI}$ , называется *агрегатом*. Агрегат с адсорбированными на нем потенциалопределяющими ионами называется *ядром*.

Если бы в растворе не было теплового движения ионов, то противоионы образовали бы мономолекулярный слой, охватывающий ядро на расстоянии ионного радиуса — *слой Гельмгольца — Перрена* (рис. II. 14, а). Термодинамический потенциал  $\varphi$  такого двойного слоя является потенциалом между фазой и жидкостью. Однако противоионы (ионы  $\text{K}^+$ ), согласно теории Гуи — Чапмена, не могут быть сосредоточены только у межфазной поверхности, образуя моноионный слой, а рассеяны в жидкой фазе на некотором расстоянии от нее. Такая структура двойного слоя определяется, с одной стороны, электрическим полем у твердой фазы, стремящимся притянуть эквивалентное количество противоионов возможно ближе к поверхности, и, с другой стороны, тепловым движением, стремящимся рассеять противоионы во всем объеме жидкой фазы.

В непосредственной близости от межфазной поверхности преобладает действие электрического поля, притягивающего значительное количество противоионов. По мере удаления от межфазной поверхности сила этого поля ослабевает и увеличивается влияние теплового разбрасывания противоионов. В результате этого концентрация противоионов по мере удаления от межфазной поверхности уменьшается и становится равной их концентрации в глубине жидкой фазы. Таким образом возникает равновесный диффузный слой противоионов (рис. II. 14, б).

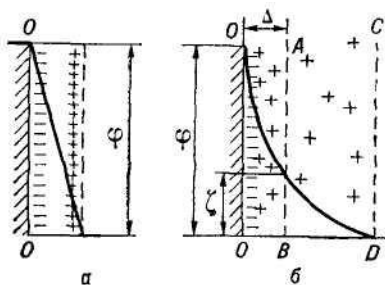
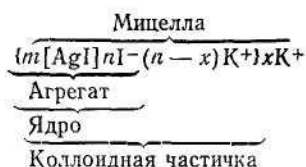


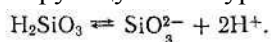
Рис. II.14. Изменение потенциала и распределение заряда.

Та часть противоионов, которая находится в непосредственной близости от ядра в так называемом *адсорбционном слое* (*штерновский слой*), очень прочно связана с ядром электростатическими и адсорбционными силами и малоподвижна. *Диффузный слой* противоионов (*слой Гуи*) слабее связан с ядром и более подвижен. Ядро вместе с прочно связанными с ним противоионами называется собственно *коллоидной частичкой*. Она всегда имеет заряд. В рассматриваемом случае заряд коллоидной частички отрицательный. Частичка вместе с диффузным слоем противоионов составляет *мицеллу*. В отличие от частички мицелла электронейтральна.

Строение мицеллы золя AgI, межмицеллярной жидкостью которого является слабый раствор KI, можно представить так:

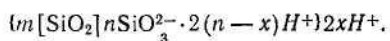


Возникновение двойного электрического слоя в результате ионизации поверхностных молекул распределенного вещества можно проиллюстрировать образованием двойного электрического слоя на кристалликах водного золя оксида кремния (IV). Находящиеся на поверхности таких кристалликов молекулы  $\text{SiO}_2$  гидратируются и образуют кремниевую кислоту, ионизирующуюся по уравнению реакции



Ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  остаются на поверхности агрегата, обуславливая его отрицательный заряд, а ионы  $\text{H}^{+}$  находятся в растворе.

Строение мицеллы такого золя можно представить формулой



Коллоидные частички находятся в постоянном движении. При этом часть раствора, окружающего частичку, увлекается и движется вместе с ней в виде тонкой пленки. На рис. II. 14, б линия  $00$  представляет поверхность твердой фазы (агрегата) с адсорбированными на ней отрицательными ионами. Непосредственно возле ядра расположены положительные ионы штерновского слоя, далее идут ионы диффузного слоя, ограниченные линией  $CD$ , являющейся границей электронейтрального комплекса мицеллы. При движении коллоидная частичка увлекает за собой часть раствора А, ограниченную линией  $AB$  (*плоскость скольжения*). Часть ионов диффузного слоя, лежащая между линиями  $AB$  и  $CD$ , отрывается от частички при ее движении. При этом частичка заряжается отрицательно, а окружающий ее раствор — положительно. Скачок потенциала, возникающий между частью жидкости, увлекаемой коллоидной частичкой, и всем остальным раствором, называется *электрокинетическим*, или  $\xi$ -потенциалом.

$\xi$ -Потенциал является важной характеристикой золя, так как в некоторых случаях характеризует устойчивость коллоидной системы.

Величина  $\xi$ -потенциала тем больше, чем больше толщина диффузного слоя противоионов, которая при введении в систему индифферентного электролита может значительно изменяться. Это объясняется следующим образом. Поскольку для компенсации потенциалопределяющих ионов требуется всегда определенное (эквивалентное) количество противоионов, то при введении в систему индифферентного электролита общая концентрация противоионов в системе увеличится и, следовательно, толщина диффузного слоя, обеспечивающая электронейтральность комплекса, уменьшится. С повышением концентрации вводимого электролита толщина диффузного слоя будет все время падать и, следовательно, будет уменьшаться величина  $\xi$ -потенциала, отвечающего плоскости скольжения (линия  $AB$  на рис. П. 14, б). При достаточно больших концентрациях введенного электролита диффузный слой может сжаться до моноионного слоя и двойной электрический слой превратится в слой Гельмгольца — Перрена (рис. 11.14, а). Поскольку этот слой находится непосредственно у межфазной поверхности, то  $\xi$ -потенциал будет равен нулю, что отвечает *изоэлектрическому состоянию системы*.

Наличие у межфазной поверхности двойного электрического слоя приводит к появлению в коллоидных системах ряда электрокинетических явлений: электрофореза, электроосмоса, потенциала течения, потенциала Дорна.

Сущность электрофореза и электроосмоса состоит в том, что при наложении разности электрических потенциалов на электроды, помещенные в коллоидную систему, в зависимости от того, что является неподвижным — жидкость или твердая фаза, — наблюдается передвижение твердой фазы (*электрофорез*) или жидкости (*электроосмос*).

Если не прилагать к двойному электрическому слою разности потенциалов, а смещать одну фазу относительно другой, то происходит перенос электрических зарядов, связанных с фазой, возникает электрический ток, а следовательно, и разность потенциалов. В зависимости от того, движется жидкость относительно неподвижной твердой стенки или передвигаются твердые частички в жидкости, наблюдается *потенциал течения* либо *потенциал Дорна*.

## § 8. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Большая часть коллоидных систем вследствие большой удельной поверхности относится к системам термодинамически неравновесным и агрегативно неустойчивым. Неустойчивость золь может проявляться в росте частичек в результате происходящей в системе рекристаллизации или в слипании частичек и образовании агрегатов (коагуляция). В коллоидной химии наибольшее значение имеет *коагуляция*.

Устойчивость коллоидных систем объясняют теории, основывающиеся на рассмотрении взаимодействия молекулярных сил, обеспечивающих притяжение частичек друг к другу, и электрических сил, обуславливающих их отталкивание.

Устойчивость коллоидных систем, в которых частички нестабилизированы, носит чисто кинетический характер, т. е. определяется только частотой столкновения частичек.

Коагуляция коллоидных частичек может происходить под влиянием различных факторов: старения системы, изменения концентра-

ции дисперсной фазы, изменения температуры и др. Однако наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция электролитами.

Все электролиты, добавленные в достаточном количестве, способны вызывать коагуляцию. *Коагулирующими ионами электролитов* являются те, которые несут заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частички: для зольей с отрицательно заряженными частичками коагулирующими ионами являются катионы, а для зольей с положительно заряженными частичками — анионы.

Для начала коагуляции необходимо превысить минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина, измеряемая в миллимолях на литр, называется «*порогом коагуляции*» и составляет величину усилия, необходимого для сжатия двойного электрического слоя до такой степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, препятствующим слипанию частичек под действием молекулярных сил притяжения.

Коагулирующая сила ионов возрастает с увеличением их валентности. Установленное соотношение называется *правилом Шульце — Гарди*, или *правилом значности*. Правило значности не предусматривает прямой пропорциональности между валентностью иона и его коагулирующим действием: коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Г. Шульце для золя  $As_2S_3$  дает следующее соотношение коагулирующей силы одно-, двух- и трехвалентных катионов — 1 : 20 : 350.

При рассмотрении коагуляции коллоидных систем различают два предельных случая:

1) *нейтрализационную коагуляцию*, когда потеря устойчивости системы происходит в результате уменьшения термодинамического потенциала частичек;

2) *концентрационную коагуляцию*, когда потеря устойчивости связана со сжатием двойного электрического слоя.

Нейтрализационная коагуляция сопровождается снижением заряда частичек в результате уменьшения адсорбции потенциалопределяющих ионов. Уменьшение заряда частичек приводит к ослаблению электрических сил отталкивания между ними, в связи с чем частички при столкновениях слипаются и выпадают в осадок, то есть коагулируют.

Концентрационная коагуляция наблюдается при введении в систему достаточного количества индифферентного электролита. При небольших концентрациях электролита энергетический барьер, препятствующий слипанию частичек, еще достаточно высок. Это объясняется тем, что при малых концентрациях электролита силы отталкивания еще значительны на расстояниях, на которых межмолекулярные силы уже очень малы. Поэтому перевес берут силы отталкивания. При повышении концентрации электролита, по мере сжатия диффузного слоя, энергетический барьер снижается. В этом случае силы отталкивания действуют с заметной интенсивностью только на расстояниях, на которых межмолекулярные силы приобретают уже значительный вес. Это приводит к преобладанию сил притяжения, потере устойчивости и коагуляции коллоидных систем.

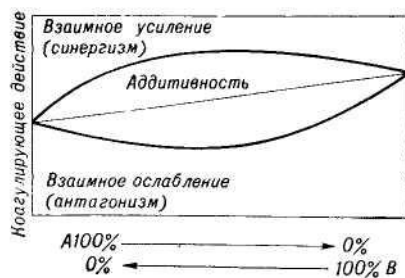


Рис. П.15. Коагулирующее действие смеси электролитов.

Коагуляция обычно наступает не при достижении изoeлектрического состояния, когда  $\xi$ -потенциал частиц равен нулю, а при некоторой *критической величине*  $\xi$ -потенциала. Это объясняется тем, что для слипания частиц при столкновении требуется лишь одно условие: силы притяжения должны преобладать над силами отталкивания. Значение критического потенциала, как правило, мало зависит от вида электро-

лита, с помощью которого он был достигнут. Для большинства систем величина его близка к 30 мВ.

При введении в коллоидную систему смеси электролитов, каждый из которых при определенной концентрации вызывает коагуляцию золя, могут наблюдаться три случая:

1. Каждый электролит действует соответственно своей коагулирующей способности, и их действия суммируются. Этот сравнительно редкий случай взаимодействия называется *аддитивностью*; он обычно имеет место при сходстве электролитов по их коагулирующей способности (т. е. при содержании электролитами противоионов одинаковой валентности).

2. Коагулирующая способность одного электролита в присутствии другого снижается. Это явление называется *антагонизмом ионов*. Условием возникновения антагонизма является наличие ионов-коагуляторов разной валентности.

3. Коагулирующее действие электролитов взаимно усиливается — явление *синергизма*.

Все три случая схематически представлены на рис. П. 15.

Различают медленную и быструю коагуляцию. Это термины условные, и их не следует связывать со скоростью процесса.

*Медленной* называется коагуляция, при которой не все столкновения частиц заканчиваются их слипанием. Коагуляция, при которой все столкновения частиц завершаются их слипанием, называется *быстрой*.

Столкновение коллоидных частиц может происходить как в результате беспорядочного броуновского движения, так и в результате механического воздействия, например при интенсивном перемешивании коллоидных систем, при транспортировании их по трубопроводам и т. п. Причины коагуляции в данном случае, по-видимому, обусловлены временным нарушением адсорбционного баланса стабилизатора у поверхности коллоидных частиц.

Коагуляция, происходящая в результате броуновского движения, называется *перикинетической*, а осуществляемая при искусственно направленном движении — *ортокинетической*.

Устойчивость коллоидных систем к электролитам можно повысить введением в систему определенных высокомолекулярных веществ и образованием на поверхности частиц соответствующего адсорбционного слоя. Это явление называется *коллоидной защитой*. Добавление

защитного вещества в золь как бы придает ему свойства раствора этого вещества. К веществам, способным обуславливать коллоидную защиту, например, гидрозолей, относятся белки, углеводы, пектины. Часто их называют защитными коллоидами, хотя по существу это название неправильное.

Наряду с коагуляцией, при которой происходит слипание однородных, подобных друг другу, частичек в более крупные агрегаты (*гомокоагуляция*), часто наблюдается слипание разнородных частичек или частичек дисперсной системы с вводимой в нее чужеродной поверхностью (*гетерокоагуляция*). Причиной потери устойчивости дисперсными системами в последнем случае является отнятие стабилизатора в результате его адсорбции на чужеродной поверхности. Адсорбция стабилизатора происходит в результате молекулярной обратимой адсорбции или хемосорбции. Общая теория взаимодействия и слипания разнородных частичек развита Б. В. Дерягиным.

Из всего сказанного выше следует, что коагуляция нарушает агрегативную устойчивость коллоидных систем. Укрупнение частичек приводит к их осаждению под действием сил тяжести — *седиментации*. Таким образом, изменения состояния коллоидных систем, связанные с уменьшением степени дисперсности твердой фазы, проходят две стадии: укрупнение частичек (собственно коагуляция) и выделение твердой фазы в осадок (седиментация).

## § 9. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Большая часть коллоидных растворов является гетерогенными и термодинамически неравновесными системами. В то же время существуют системы, которые в зависимости от условий могут быть истинными растворами, золями, структурированными жидкостями или даже гелями. Эти системы обратимы и термодинамически равновесны: истинный раствор  $\leftrightarrow$  золь  $\leftrightarrow$  гель.

Для перехода из одного состояния в другое необходимо только изменить какой-либо из факторов: концентрацию раствора, температуру, pH или ввести в систему электролит. Изменяя условия существования системы, получают либо истинные растворы с молекулярной степенью дисперсности, либо гетерогенные системы, частички которых представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул. Эти частички так же, как и электронеутральные в лиофобных коллоидных системах, называют мицеллами. В отличие от мицелл коллоидных систем они не изменяются до тех пор, пока под действием внешних факторов не сместится равновесие, в котором находилась система.

К системам, в которых наблюдаются обратимые переходы, относятся растворы мыл и мылоподобных веществ, растворы дубильных веществ и некоторых красителей. Вещества, способные изменять в растворах молекулярную степень дисперсности на коллоидную, называют *коллоидными поверхностно-активными веществами* (коллоидными ПАВ).

Для коллоидных ПАВ характерна небольшая истинная растворимость. Наряду с этим при некоторой концентрации — *критической*

*концентрации мицеллообразования (ККМ)*—в растворе начинают образовываться агрегаты молекул — мицеллы, вследствие чего общая растворимость ПАВ (образование наряду с истинным также и коллоидного раствора) резко возрастает, в то время как молекулярная растворимость остается неизменной и равной ККМ.

Коллоидные ПАВ делятся на три основные группы: анионные, катионные и неионогенные.

*Анионные ПАВ* диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. При адсорбции из раствора таких ПАВ на поверхности адсорбируются анионы, в результате чего поверхность приобретает отрицательный заряд. Важнейшие представители этой группы — обычные мыла и соли сульфокислот.

*Катионные ПАВ*, диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы. Из растворов таких ПАВ поверхность адсорбируются катионы, вследствие чего она приобретает положительный заряд.

Молекулы неионогенных ПАВ не способны к диссоциации.

Коллоидные ПАВ имеют огромное практическое значение. Важные технические свойства ПАВ обусловлены образованием в растворах мицелл или высокой поверхностной активностью, т. е. способностью их молекул образовывать поверхностные адсорбционные слои. ПАВ применяют для улучшения смачивания различных поверхностей водой, получения стойких эмульсий и пен, процессов флотации. Из процессов, в которых главную роль играет способность коллоидных ПАВ образовывать адсорбционные слои, наибольшее значение имеет моющее действие мыл.

## § 10. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К *высокомолекулярным соединениям* относятся вещества, состоящие из больших молекул (макромолекул) с молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов. Эти соединения также называют *полимерами*.

К *природным* высокомолекулярным веществам относятся белки, крахмал, целлюлоза, натуральный каучук. Кроме природных веществ в настоящее время в быту и технике применяют ряд *синтетических* высокомолекулярных веществ. Это синтетические каучуки, а также различные синтетические полимеры. Преимуществами их является то, что полимеры можно получать с заданными свойствами — прочностью, эластичностью, химической стойкостью, диэлектрической прочностью и т. д.

В соответствующих растворителях многие высокомолекулярные соединения (ВМС) образуют растворы, которые имеют некоторые свойства коллоидных растворов: они медленно диффундируют, не проходят через диализационные мембраны, размер частичек соответствует коллоидным (1—100 мкм).

От коллоидных систем ВМС отличаются тем, что в растворах не имеют поверхности раздела, способны самопроизвольно растворяться в определенных жидкостях, не требуя при этом стабилизаторов или затраты внешней энергии. Отсутствие у ВМС поверхности раздела,

несмотря на большой размер частичек, объясняется тем, что их частички представляют «клубок» очень длинных цепочек. Толщина таких цепочек не превышает толщины одной молекулы, что, несмотря на их длину, исключает существование поверхности раздела и приближает растворы ВМС к истинным растворам. Именно линейной формой макромолекул определяются и специфические свойства ВМС: каучукоподобная эластичность, способность набухать, давать при растворении вязкие растворы, образовывать прочные пленки и нити.

В соответствии с современными воззрениями растворы ВМС относят к гомогенным растворам, имеющим ряд свойств коллоидов, а также специфических свойств.

Растворы ВМС очень устойчивы. Устойчивость их значительно превышает устойчивость коллоидных растворов, они могут быть также более концентрированными. Например, растворы белков достигают концентрации 10—12%. Главным фактором устойчивости большинства растворов ВМС является их сольватная (водная) оболочка, препятствующая коагуляции частичек даже в изoeлектрическом состоянии. Наличие такой оболочки связано с присутствием в структуре ВМС большого количества лиофильных групп, т. е. групп, имеющих сродство к растворителям. Коагуляции мешает также и электрический заряд, обусловленный диссоциацией ионогенных групп.

Высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы и в растворах способные распадаться на ионы, называют *полиэлектролитами*.

Ниже сопоставлены свойства растворов ВМС и коллоидных растворов:

#### *Растворы ВМС*

Системы термодинамически устойчивы  
Не имеют четко выраженной поверхности раздела с растворителем  
Устойчивость растворов в большой степени связана с наличием сольватной оболочки  
Концентрация растворов составляет 12—15 % и выше  
Частички лиофильны  
Размер частичек больше 100 мкм  
Значительная часть водной оболочки удерживается за счет полярных (неионогенных) групп и поэтому сохраняется в изoeлектрической точке  
Сухое вещество набухает и может переходить в растворенное состояние (в случае неограниченно набухающих веществ)  
Вязкость растворов значительна и резко возрастает с увеличением концентрации  
При боковом освещении дают размытый конус Тиндаля

#### *Коллоидные растворы*

Системы термодинамически неустойчивы  
Имеют большую удельную поверхность раздела с растворителем  
Устойчивость растворов в большой степени связана с наличием двойного электрического слоя  
Концентрация растворов невысока — до 1 %  
Частички лиофобны  
Размер частичек 1—100 мкм  
Водная оболочка создается за счет водных оболочек противоионов диффузного слоя, поэтому в изoeлектрической точке отсутствует  
Сухое вещество не набухает, для растворения нужен стабилизатор  
Вязкость растворов ниже и мало изменяется с ростом концентрации  
Дают четкий конус Тиндаля

## СИСТЕМЫ С ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСНЫМИ ФАЗАМИ

В данной главе рассмотрены системы с жидкой дисперсионной средой и с твердой или жидкой дисперсной фазой, размеры частичек которой превышают размеры коллоидных. Эти системы иногда называют грубодисперсными, к ним относят суспензии и эмульсии

### § 1. СУСПЕНЗИИ

*Суспензии* имеют исключительно большое значение в природе и технике, далеко превосходящее значение типичных золей с твердой дисперсной фазой

Хотя частички суспензии больше коллоидных, они одновременно и поглощают и рассеивают свет. В отличие от опалесцирующих золей суспензии проявляют мутность не только при боковом освещении, но и в проходящем свете.

В связи с большим размером частичек (видимы в микроскоп) суспензии седиментационно неустойчивы, если плотность дисперсной фазы не слишком близка к плотности дисперсионной среды и вязкость этой среды не очень велика. По той же причине суспензии не обнаруживают броуновского движения и осмотического давления и не способны к диффузии.

В отличие от оптических и молекулярно-кинетических свойств, которые резко различны у суспензий и золей с твердой дисперсной фазой, по агрегативной устойчивости они весьма сходны. Как правило, частички суспензий так же, как и частички лиофобных коллоидных систем, имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную (гидратную) оболочку. Величина электрокинетического потенциала частичек суспензий и золей примерно одного порядка и определяется с помощью макро- или микроэлектрофореза. Суспензии под влиянием электролитов коагулируют, т. е. их частички слипаются, образуя агрегаты.

В то же время для суспензий характерен ряд процессов, не свойственных коллоидным системам или протекающих иначе, чем у коллоидных систем. Это седиментация (описана ранее) и флотация, а также фильтрация и коагуляция.

*Процесс флотации* состоит в том, что к диспергированным в суспензии пузырькам газа прилипают частички твердой фазы и всплывают вместе с пузырьками на поверхность жидкости. При достаточно малых размерах пузырьков суммарная поверхность их оказывается очень большой и в результате всплывания на границе раздела жидкость — воздух накапливаются твердые частички.

Сущность *процесса фильтрации* суспензий заключается в том, что при пропускании суспензии через пористую подложку на ее поверхности накапливается слой частичек твердой фазы, который имеет способность задерживать частички суспензии. Это сложный физико-химический процесс, который определяется дисперсностью и степенью агрегации частичек, а также образованием коагуляционной структу-

ры и способностью ее к самоуплотнению в фильтрующем осадке. Очень сложен и процесс *кольматации* — «вмыв» мельчайших глинистых, илистых или песчаных частичек в поры грунта для уменьшения водопроницаемости различных гидротехнических сооружений — дамб, плотин и т. д.

## § 2. ЭМУЛЬСИИ

Гетерогенные системы, в которых обе фазы являются жидкими, называют *эмульсиями*. Они широко распространены в природе (молоко, яичный желток, млечный сок растений и т. д.), их легко приготовить искусственным путем (смазки, маргарин, майонез, косметические кремы, многие лекарства и т. п.).

Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или мало растворимы друг в друге, и в системе должен присутствовать стабилизатор, который в данном случае называют *эмульгатором*. Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности обеих фаз. Чаще всего эмульсии состоят из воды и жидкости, которую принято называть «масло». Возможны два типа эмульсий: масло в воде (*м/в*) и вода в масле (*в/м*).

В эмульсиях дисперсная фаза взвешена в дисперсионной среде в виде капелек. Отличительной особенностью не слишком концентрированных эмульсий является сферическая форма частичек (капелек).

Обычно концентрация дисперсной фазы в эмульсиях чистых жидкостей (без эмульгаторов) не превышает 2 об. %. Такие эмульсии неустойчивы, легко происходит самопроизвольное слияние капелек дисперсной фазы (*коалесценция*) и последующее расслоение жидкостей. Чем меньше размер капелек, тем устойчивее эмульсии.

Достаточно устойчивую и концентрированную эмульсию можно приготовить лишь при добавлении эмульгатора. В зависимости от типа желаемой эмульсии нужно брать гидрофильные или гидрофобные эмульгаторы: гидрофильные эмульгаторы необходимы для стабилизации эмульсии типа *м/в*, гидрофобные стабилизируют эмульсии типа *в/м*. Таким образом, эмульгатор должен обладать сродством к дисперсионной среде. Применение соответствующих эмульгаторов дает возможность получать эмульсии, в которых объем фазы гораздо больше объема дисперсионной среды.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по природе вещества: поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат ионогенные полярные группы (мыла в широком смысле слова), неионогенные поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения.

## Глава II.5

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

### § 1. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Электродные процессы включают две тесно связанные между собой группы процессов: процессы возникновения разности потенциалов в результате протекания химической реакции (например, в гальванических элементах) и обратные им химические процессы, про-

исходящие при электролизе, т. е. вызываемые пропусканием электрического тока через раствор и связанные с переходом тока с проводника одного рода в проводник другого рода. Эти две группы процессов часто являются взаимно обратимыми.

Электродные процессы как в гальванических элементах, так и при электролизе всегда связаны с изменением заряда атомов (ионов) или атомных групп, т. е. являются *окислительно-восстановительными реакциями*. Для получения электрического тока необходимо, чтобы процессы окисления и восстановления происходили на разных электродах и в результате этого электроды переводились в такие состояния, при которых их электрические потенциалы были бы различны.

При погружении пластинки металла в воду ионы металла в результате действия сильнополярных молекул воды из пластинки переходят в слой прилегающей к ней воды. В результате перехода катионов в раствор металл приобретает некоторый отрицательный заряд, тогда как прилежащий к нему слой воды заряжается положительно в результате удерживания перешедших в раствор катионов отрицательным зарядом металла. На границе раздела металл — вода образуется двойной электрический слой (см. главу II.3 «Коллоидные растворы»).

Возникающее электростатическое притяжение между перешедшими в воду катионами и противоположно заряженной пластинкой металла препятствует дальнейшему течению этого процесса, и в системе устанавливается равновесие. Возникает разность потенциалов между металлом и окружающей водной средой. Равновесие имеет динамический характер: растворение ионов металла не прекращается при достижении равновесия, но протекает с такой же скоростью, как и обратный процесс — выделение ионов из раствора на поверхности металла.

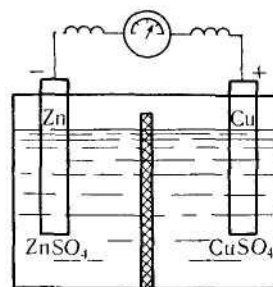
При погружении пластинки металла в раствор какой-либо его соли облегчается процесс перехода ионов металла из раствора на поверхность пластинки за счет повышения концентрации ионов данного металла в растворе. Следовательно, равновесие в этом случае установится при другом потенциале заряда металла. Если в такой системе преобладает процесс перехода ионов металла в раствор, то пластинка металла заряжается отрицательно. Если же преобладает процесс перехода ионов из раствора на поверхность металла, то он приобретает положительный заряд. В обоих случаях на границе раздела металл — раствор возникает разность потенциалов. Каждому металлу и определенной концентрации его соли соответствует тот или иной потенциал.

На протекающие на электродах процессы влияют многие факторы: гидратация ионов, взаимодействие молекул растворителя и других ионов раствора (его ионная сила) и т. п.

## § 2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

*Гальваническим элементом* называется устройство, с помощью которого можно получать электрический ток за счет проведения химической реакции.

Составим систему, в которой пластинки двух металлов, например цинка и меди, опущены в растворы своих солей, разделенные диафрагмой (рис. 11.16). Отвечающие равновесному состоянию потенциалы этих металлов неодинаковы. Цинк обладает более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, и поэтому приобретает более высокий отрицательный заряд.



Если пластинки соединить проволокой, то в результате разницы их потенциалов, происходит переход электронов с цинковой пластинки на медную. Это нарушает равновесие

двойного слоя на обеих пластинках, в результате чего с цинковой пластинки вновь выделится в раствор некоторое число ионов цинка, а на медной пластинке разрядится соответствующее число ионов меди. Таким образом, снова возникает разность в зарядах пластинок, вызывающая переход электронов с цинковой пластинки на медную. Возникает самопроизвольно протекающий процесс, который приводит к растворению цинковой пластинки и выделению на медной пластинке металлической меди. В результате перехода электронов по проволоке от одной пластинки к другой возникает электрический ток. Таким образом, гальванический элемент, основанный на описанном процессе, может служить источником получения электрического тока.

Электрическая работа, получаемая с помощью гальванического элемента, будет наибольшей, если элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым. В этом случае разность потенциалов между электродами элемента максимальна. Наибольшая разность потенциалов данного элемента называется его *электродвижущей силой* и обозначается э. д. с.

### § 3. ЭЛЕКТРОДЫ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Гальванический элемент состоит из двух *полуэлементов*, каждый из которых содержит по одному электроду. Из полуэлементов можно составить самые различные гальванические элементы. Например, можно составить элемент не только из двух разноименно заряженных, но и из двух одинаково заряженных электродов, например из меди и золота, различающихся величиной потенциалов ( $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = +0,34 \text{ В}$ ,  $\text{Au}/\text{Au}^{3+} = +1,7 \text{ В}$ ). В обоих случаях для возникновения э. д. с. имеет значение только абсолютная величина разности потенциалов двух электродов, а не знаки их зарядов.

Электроды, работающие на основе обмена катионами между электродом и раствором, называются обратимыми относительно катиона. Существуют также электроды, обратимые относительно аниона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ).

Различают электроды первого и второго рода. *Электроды первого рода* — это системы, в которых концентрация в растворе ионов, относительно которых обратим электрод, может быть различной. *Электроды второго рода* — это системы, в которых металл электрода (на-

пример, Ag) покрыт малорастворимой солью этого металла (AgCl) и находится в растворе, содержащем хорошо растворимый электролит с теми же анионами (см. дальше каломельный электрод). Существуют электроды, которые только обеспечивают подвод и отвод электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей в растворе между растворенными веществами. Такие электроды не обмениваются с раствором ни катионами, ни анионами. Материал электродов не изменяется, а лишь служит источником или приемником электронов. Эти электроды называются *окислительно-восстановительными*, или *редокс-электродами*.

Элементы, составленные из двух электродов указанных видов, работают за счет осуществления химических реакций, поэтому их объединяют под названием *химических*. Однако есть электроды, работа которых обусловлена лишь различием в концентрации электролита в разных зонах раствора при одинаковом материале электродов. Заряды электродов, опущенных в растворы с разной концентрацией соли, могут быть и одинаковыми по знаку, но в силу разности концентраций соли величина их будет разная, что и требуется для возникновения э. д. с. Такие элементы называются *концентрационными*.

Отдельную группу составляют *газовые электроды*. В них проводник из инертного материала (платина, графит и др.) непрерывно насыщается газом, который вступает в обмен ионами с раствором. Газовые электроды могут быть электродами, обратимыми относительно катиона (водородный электрод) или относительно аниона (кислородный или хлорный электроды).

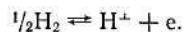
Потенциалы различных электродов характеризуются условными величинами по отношению к потенциалу какого-нибудь электрода, принятого за стандарт (ряд напряжений). Зная эти величины для двух полужаппементов, можно определить э. д. с. составленной из них цепи. В настоящее время в качестве такого электрода сравнения используется *нормальный водородный электрод*. Величиной, характеризующей потенциал рассматриваемого электрода, является э. д. с. гальванического элемента, состоящего из *этого* электрода и нормального водородного элемента. Ее называют *электродным потенциалом* данного электрода.

*Нормальным (стандартным) потенциалом* данного электрода называется его электродный потенциал, когда активность ионов, которыми определяется электродный процесс, равна единице.

#### § 4. ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

*Водородный электрод* состоит обычно из платиновой пластинки, поверхность которой покрыта слоем высокодисперсной платины (платиновой черни). Платинка опущена в раствор, содержащий ионы водорода, и омывается током газообразного водорода.

В водородном электроде происходит реакция



Платина играет роль инертного проводника и потому может быть заменена золотом, палладием и другими металлами. Электродный

потенциал водородного электрода зависит от условий, при которых он работает: концентрации ионов водорода в растворе, давления водорода в газовой фазе, температуры.

В качестве *нормального* (стандартного) *водородного электрода* (для которого электродный потенциал считается равным нулю) принимается водородный электрод, работающий при активности ионов водорода в растворе  $a_{H^+}=1$ , давлении водорода в газовой фазе равном 0,1 МПа, и данной температуре.

Водородный электрод дает очень точные хорошо воспроизводимые результаты, однако работу с ним сильно усложняет его чувствительность к условиям процесса. В связи с этим предпочитают работать с другими электродами, потенциал которых по отношению к нормальному водородному электроду хорошо известен. Измеряя искомый потенциал по отношению к такому электроду, легко далее рассчитать его относительно нормального водородного электрода. Наиболее употребительным из таких электродов является каломельный.

## § 5. КАЛОМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД. СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Электроды второго рода являются более устойчивыми в работе и более точными, чем электроды первого рода.

Если металлический электрод покрыть слоем малорастворимой соли этого металла и опустить в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же анион, то такой электрод работает обратимо относительно этого аниона. К таким электродам относится *каломельный электрод*. В нем паста из ртути (металлический электрод) и каломели  $Hg_2Cl_2$  (малорастворимая соль) помещается в раствор KCl (однонормальный, децинормальный или насыщенный раствор).

На электроде протекает реакция



Таким образом, этот электрод является хлорным, в котором ионы хлора поступают от твердого хлорида ртути. Потенциал этого электрода по нормальному водородному электроду при 25 °С и 0,1 н. растворе KCl равен +0,337 В, при 1 н. растворе KCl — +0,282 В и насыщенном растворе KCl — +0,246 В.

Ввиду вредности работы с ртутью в последнее время все шире применяют аналогичный каломельному *хлорсеребряный электрод*. Он состоит из серебряной проволоки, покрытой солью AgCl и погруженной в раствор KCl. Потенциал хлорсеребряного электрода при 25 °С составляет +0,222 В при  $a_{Cl^-}=1$ .

Широкое распространение в последние годы получил *стеклянный электрод*. Он представляет собой шарообразный или плоский сосудик с тонкими стеклянными стенками (стеклянная мембрана), внутри которого находится раствор электролита с помещенным в него металлическим проводником. Поскольку между стеклом и окружающей средой происходит ионный обмен, концентрация ионов водорода в окружающей среде влияет на потенциал электрода. Благодаря этому можно использовать стеклянный электрод для определения активности ионов водорода (*pH-метрия*) при различных температуре и степени кислотности, для сред разного вида. Метод обладает вы-

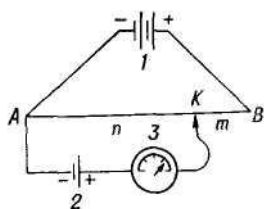


Рис. II.17. Схема измерения э. д. с. компенсационным методом.

сокой надежностью и точностью. Наряду с рассмотренными электродами применяется также *хингидронный электрод* и другие.

Все названные электроды являются полуэлементами, которые в сочетании с интересующим нас электродом составляют гальванический элемент. Измеряя э. д. с. такого элемента, можно определить электродный потенциал искомого электрода.

## § 6. ИЗМЕРЕНИЕ Э. Д. С. ЭЛЕМЕНТОВ КОМПЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Поскольку э. д. с. гальванического элемента не сохраняет в процессе работы строго постоянное значение (вследствие изменения концентрации растворов и других причин), точные измерения э. д. с. должны производиться при минимальном прохождении тока. Этому требованию отвечает компенсационный метод измерения э. д. с., который дает возможность определить э. д. с. элемента путем измерения разности потенциалов в условиях обратимой работы элемента. В схеме измерения э. д. с. компенсационным методом (рис. II.17) источник тока 1 с известной э. д. с.  $E_1$  (например, аккумулятор) замкнут через проволоку  $AB$ . Проволока должна быть достаточно однородной и одинакового сечения по всей длине, т. е. обладать одинаковым сопротивлением по всей длине. Выполнение этого условия гарантирует падение напряжения на всем протяжении проволоки пропорционально ее длине. Проволока натянута вдоль шкалы. В боковую цепь последовательно включены измеряемый элемент 2 и чувствительный гальванометр 3. При этом направление тока от элемента обратно направлению тока от аккумулятора. Перемещением подвижного контакта  $K$  подбирается такое его положение, когда э. д. с. элемента точно компенсируется и в боковой цепи ток не проходит. Это означает, что падение потенциала вдоль участка проволоки  $AK$  точно равно э. д. с. измеряемого элемента  $E_2$ . Зная длину  $n$  и  $m$  участков  $AK$  и  $KB$ , можно определить э. д. с. измеряемого элемента:

$$E_2 = E_1 [n / (n + m)].$$

При измерениях э. д. с. нередко возникает необходимость иметь вспомогательный элемент с точно измеренной и устойчивой э. д. с. В настоящее время для этой цели применяют *нормальный элемент*, или *элемент Вестона*, состоящий из ртутного и кадмиевого полуэлементов и имеющего постоянную э. д. с., равную 1,0183 В при 20 °С.

## § 7. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ

Определение каких-либо свойств путем измерения э. д. с. гальванических цепей того или другого вида называют *потенциометрическими определениями*. Из различных потенциометрических опреде-

ний для нас наибольший интерес представляет определение рН растворов.

Измерение рН растворов сводится к определению потенциала электрода (электрод определения), погруженного в исследуемый раствор, и основано на зависимости величины его потенциала от рН (см. § 5). Величину потенциала электрода определения устанавливают по э. д. с. цепи, составленной из электрода с известным потенциалом — электрода сравнения (например, каломельного, хлорсеребряного и др.) и электрода определения. Э. д. с. цепи измеряют компенсационным методом, т. е. сравнением с э. д. с. нормального элемента.

Электрометрическое определение рН очень удобно, особенно при исследовании мутных и окрашенных растворов. Отечественная промышленность выпускает специальные приборы (рН-метры), с помощью которых быстро и точно можно измерять рН растворов.

*Потенциометрия* используется также для определения концентрации кислот и щелочей, растворимости малорастворимых веществ и других определений.

## § 8. ЭЛЕКТРОЛИЗ

*Электролизом* называют процесс, в котором химические реакции протекают под действием электрического тока.

Наиболее общая схема процесса следующая: два электрода помещены в раствор электролита. Ионы электролита движутся к соответствующему электроду: катионы — к катоду, анионы — к аноду. В результате взаимодействия с ним они, как правило, теряют свой заряд и превращаются в нейтральные атомы или атомные группы (первая фаза процесса). Такие группы отлагаются на электроде или вступают в какую-либо вторичную реакцию между собой, с молекулами растворителя, другими растворенными веществами или материалом электрода (вторая фаза процесса). Весь процесс является окислительно-восстановительной реакцией. Положительный электрод (анод) имеет меньшее число электронов, чем его материал в нейтральном состоянии. Поэтому он интенсивно отнимает электроны, т. е. анод всегда является окислителем. Отрицательный электрод (катод) обладает избыточными электронами по сравнению с нейтральным состоянием данного материала, и потому он легко отдает электроны, т. е. катод всегда — восстановитель. Два эти процесса — анодное окисление и катодное восстановление — и составляют основу процесса электролиза.

В то же время сообщение металлу (электродам) электрического заряда влияет на взаимодействие металла с окружающим раствором. Сообщение положительного заряда приводит как бы к оттягиванию электронов поверхности внутрь металла, чем облегчается непосредственное взаимодействие молекул воды с положительно заряженными ионами, составляющими кристаллическую решетку металла. Это способствует переходу ионов металла в раствор, т. е. растворению металла. Сообщение металлу отрицательного заряда, наоборот, затрудняет растворение металла и способствует выделению на электроде ионов металла из раствора.

Между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, выделившегося при электролизе, существуют строго определенные соотношения, которые были открыты М. Фарадеем. Согласно *первому закону Фарадея*, для любого электродного процесса количество вещества, превращаемого при электролизе, прямо пропорционально силе тока и времени его прохождения, т. е. прямо пропорционально количеству прошедшего электричества. *Второй закон Фарадея* устанавливает, что при пропускании одинакового количества электричества через растворы различных электролитов количества каждого из веществ, претерпевающих превращения, пропорциональны их химическим эквивалентам. При этом для выделения одного грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить 96500 Кл (кулонов) электричества. Это число называется *постоянной Фарадея*.

При проведении электролиза действительный расход тока обычно превышает его количество, рассчитанное согласно закону Фарадея в результате протекания различных побочных процессов. Отношение количества действительно получаемого вещества к теоретически рассчитанному называется *выходом по току* и выражается обычно в процентах.

При электролизе всегда возникает некоторая разность потенциалов между электродами, направленная противоположно той, которая приложена извне. Это явление называется *поляризацией*. Различают химическую и концентрационную поляризацию.

Причиной *химической поляризации* является образование гальванической цепи вследствие выделения продуктов электролиза. Например, при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с платиновыми электродами происходит выделение меди на катоде и кислорода на аноде. Это приводит к образованию гальванической цепи  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4|\text{O}_2, \text{Pt}$ , э. д. с. которой противодействует электролизу.

*Концентрационная поляризация* возникает в результате того, что концентрации электролита в анодном и катодном пространствах становятся различными. Это приводит к образованию концентрационного элемента, э. д. с. которого направлена против приложенной разности потенциалов.

Поляризацию обоих видов обычно можно уменьшить различными приемами (*деполяризация*). Например, концентрационную поляризацию можно значительно уменьшить, осуществляя энергичное перемешивание раствора. Химическую поляризацию можно ослабить применением веществ, активно взаимодействующих с веществами, ее вызывающими. Так, при поляризации, обусловленной выделением на катоде водорода, деполяризаторами могут служить различные окислители, а для ослабления поляризации, возникающей вследствие выделения на аноде кислорода, деполяризаторами могут быть соответствующие восстановители.

## § 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Коррозией* называется разрушение материала в результате химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой. Это взаимодействие начинается на поверхности материала, но при

значительном развитии оно может распространиться и вглубь. Термин «коррозия» применяется к любому материалу. В настоящем параграфе мы остановимся только на *электрохимической коррозии металла*. Так называется коррозия металлов, обусловленная электрохимическим взаимодействием различных составных частей данного металла или металлического изделия. Это взаимодействие происходит в основном вследствие возникновения и работы гальванических элементов. Электрохимическая коррозия наблюдается при соприкосновении металла с водой, раствором электролита (*жидкостная коррозия*) или с влажным воздухом то ли с другим влажным газом (*атмосферная коррозия*), т. е. при условии образования на поверхности металла хотя бы тонкой пленки влаги.

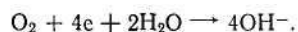
Взаимодействие одного вполне чистого металла (исключая наиболее активные) с водой приводит лишь к возникновению разности потенциалов на поверхности раздела, так как эта разность потенциалов препятствует развитию данного взаимодействия в процесс. Если же соприкасаются два металла (или они соединены проводником), то образуется гальваническая пара и возникает процесс, самопроизвольно протекающий в направлении растворения металла, который имеет более отрицательный электродный потенциал. Такой процесс происходит не только тогда, когда соприкасаются куски двух различных металлов, но и тогда, когда контактируют даже микроскопически маленькие кристаллики двух различных металлов, как это имеет место в сплавах. В таком случае на поверхности металла возникает множество гальванических микроэлементов, при работе которых растворяется один из компонентов сплава, что постепенно разрушает поверхностные слои металла. Одновременно все виды неоднородности металла, в том числе и вызываемые различными способами обработки металлов (ковка, волочение, прокат и др.), могут влиять на течение коррозионного процесса, так как являются причиной возникновения химических цепей. Если сплав содержит не два, а большее число компонентов, то на поверхности металла возникают гальванические пары различных видов.

Рассмотрим двухэлектродную систему. При работе коррозионного гальванического элемента переход ионов металла в раствор происходит практически только от более активного компонента данной пары, заряжающегося при этом отрицательно (например, цинк в паре  $Zn—Cu$ ). Эти участки поверхности называются анодными. *Анодный процесс* заключается в растворении металла (окислении его). Однако накопление электронов в металле (повышение отрицательного заряда его поверхности) препятствует развитию анодного процесса, если одновременно не будет происходить связывание электронов. Это, как правило, происходит на других участках поверхности, называемых катодными участками (например, медь в паре  $Zn—Cu$ ). *Катодный процесс* в коррозионном гальваническом элементе заключается в связывании электронов.

Таким образом, происходит переход электронов внутри металла с анодных участков на катодные, что делает возможным дальнейшее протекание анодного процесса. Коррозия развивается только при одновременном протекании и анодного и катодного процессов. Тормо-

жение хотя бы одного из них снижает скорость всего коррозионного процесса.

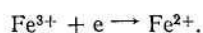
При обычных процессах коррозии в атмосферных условиях электроны на катоде обычно связываются кислородом (*кислородная деполяризация*):



Во многих коррозионных процессах катодная деполяризация осуществляется разрядкой водородных ионов (*водородная деполяризация*):



Деполяризаторами могут быть и другие ионы, способные быть окислителями, например ионы  $\text{Fe}^{3+}$ :



Их присутствие в растворе стимулирует коррозию. Повышение концентрации ионов  $\text{H}^+$  способствует разрядке их на катоде, облегчая тем самым анодное растворение металла.

Течение коррозии сильно зависит от образования на поверхности металла оксидных или других пленок. Пленка, изолируя поверхность металла от соприкосновения с воздухом или водой, по мере нарастания толщины прекращает дальнейшее взаимодействие.

Ввиду огромных потерь металла вследствие коррозии, издавна принимались меры для ее ослабления. Наиболее распространенными методами защиты металлов от коррозии являются методы создания на поверхности изделия *защитного покрытия*, изолирующего металл от разрушающего действия окружающей среды. К таким способам относится покрытие масляной краской, нитроцеллюлозными лаками, эмалями, битумами, пластическими материалами. Используются также металлические покрытия, создание защитных пленок (оксидных, фосфатных, сульфидных и др.). Применяют также и специфические электрохимические методы, например *протекторную защиту* и др.

Сущность протекторной защиты состоит в присоединении к защищаемому металлу более активного металла (протектора), который становится анодом. Благодаря этому анодные участки поверхности защищаемого металла полностью или частично превращаются в катодные по отношению к протектору.

Если коррозия протекает в жидкой среде, применяют замедлители (*ингибиторы*) коррозии. Так называют вещества, которые при введении в коррозионную среду в небольших количествах заметно снижают скорость коррозии.

## РАЗДЕЛ III ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ И

### ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА

---

#### Глава III. 1

#### НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Общее количество воды на земном шаре составляет около 1,5 млрд. км<sup>3</sup>. Таким образом, на одного жителя нашей планеты приходится около 500 млн. м<sup>3</sup> воды. Такого количества воды достаточно для водоснабжения в течение года города с населением 3 млн. человек. Однако большая часть этой воды непригодна для использования человеком из-за высокой концентрации в ней растворенных солей: 97—98 % всего количества поверхностных вод земного шара сосредоточено в морях и океанах, а запасы пресной воды не превышают 2—3 %. При этом большая часть пресной воды представлена ледниками и ледниковыми шапками и лишь незначительную часть составляют пресные воды водотоков и водоемов, а также атмосферные воды.

Наиболее точный подсчет объема поверхностных вод и вод атмосферы был опубликован американским ученым А. Польдервартом:

<i>Местонахождение вод</i>	<i>Общий объем, млн. км<sup>3</sup></i>
Мировой океан	1370
Озера и реки	0,5
Ледники <sup>1</sup>	35,3
Атмосфера	0,013
Всего	1405,8

<sup>1</sup> Уточненная поправка В. Ф. Дерпгольца. У А. Польдерварта — 22 млн. км<sup>3</sup>.

В приведенном подсчете отсутствуют подземные воды, представляющие значительную часть гидросферы. Следует отметить сложность решения данного вопроса, связанную с учетом различных форм подземной воды и подсчетом глубины ее распространения. Эта сложность проявляется в различии результатов, полученных разными учеными. В табл. III. 1 представлено распределение воды в гидросфере по М. И. Львовичу, который учитывал в расчете подземной воды только гравитационную воду в пятикилометровой толще земной коры континентов.

Б. И. Вернадский, учитывая содержание воды в земной коре до глубины 16 км, оценивал ее количество в 450—500 млн. км<sup>3</sup>. Для всей земной коры, по подсчетам американского геолога Дж. Каяна, количество воды составляет 840 млн. км<sup>3</sup>, а по

Таблица III.1. Распределение воды в гидросфере

Части гидросферы	Объем	
	млн. км <sup>3</sup>	%
Мировой океан	1370,32	93,93
Подземные воды	60	4,12
в том числе зоны активного водообмена, дренируемые реками	4	0,27
Ледники	24	1,65
Озера	0,23	0,016
Почвенная влага	0,075	0,005
Пары атмосферы	0,014	0,001
Речные воды	0,0012	0,0001
Вся гидросфера	1454,6	100

данным советского геолога В. Ф. Дерпгольца, — 1050 млн. км<sup>3</sup>, т. е. объем воды в земной коре приближается к объему Мирового океана. Приняв эти оценки, мы должны значительно увеличить объем всей гидросферы Земли.

СССР по запасам водных ресурсов занимает второе место в мире после Бразилии. Все воды нашей страны составляют единый государственный фонд, включающий реки, озера, водохранилища, каналы, пруды и другие

поверхностные водные объекты, подземные воды, ледники и высокогорные снежники.

По количеству рек и их протяженности СССР принадлежит первое место в мире: количество рек длиной более 0,5 км составляет около 3 млн., в том числе 775 тыс. рек длиной не менее 10 км, общая протяженность которых более 5 млн. км. Суммарная величина стока наших рек является наибольшей в мире и в средний по водности год составляет 4714 км<sup>3</sup>.

Водообеспеченность (объем годового стока в расчете на одного человека) в среднем по СССР составляет около 18 тыс. м<sup>3</sup> в год, в то время как на каждого жителя Земли в год приходится в среднем 11 тыс. м<sup>3</sup> речной воды.

Наиболее низкую обеспеченность собственными водными ресурсами имеют Туркменская и Молдавская ССР (0,2—0,5 тыс. м<sup>3</sup> в год), а также Узбекская, Украинская и Азербайджанская ССР (0,9—1,8 тыс. м<sup>3</sup> в год). Сравнительно удовлетворительные показатели водообеспеченности имеют Эстонская, Латвийская, Литовская и Белорусская ССР (5—9 тыс. м<sup>3</sup> в год). Высокую водообеспеченность имеют Киргизская и Таджикская республики — около 18 тыс. м<sup>3</sup> в год. Наибольшая водообеспеченность в слабо заселенных районах Сибири и Дальнего Востока — до 150—260 тыс. м<sup>3</sup> в год.

Основным источником влаги, поступающей на территорию СССР, является Атлантический океан. Годовая сумма атмосферных осадков для СССР составляет 8480 км<sup>3</sup> или 389 мм.

Наша страна имеет богатейшие запасы озерной воды. Общее число озер составляет более 40000. В СССР находится самое большое пресное озеро Байкал (90% пресной озерной воды нашей страны). Суммарный объем вековых запасов водных ресурсов в озерах СССР составляет более 25 тыс. км<sup>3</sup>.

Водохранилища СССР в настоящее время составляют около 15 % мирового фонда водохранилищ. К началу 1971 г. в нашей стране находилось в эксплуатации около 1000 водохранилищ различного назначения с объемом, превышающим 1 млн. м<sup>3</sup> каждое.

Подземные воды распространены по всей территории нашей стра-

ны. Суммарный объем ресурсов пресных подземных вод СССР составляет около  $180 \text{ км}^3$ . Ресурсы слабосоленых (1—3 г/л) и соленых (3—10 г/л) подземных вод оцениваются соответственно около 30 и  $10 \text{ км}^3$ .

Суммарный объем воды в ледниках и высокогорных снежниках составляет  $2830 \text{ км}^3$ . В наиболее мощных оледенениях Памира и Тянь-Шаня содержится около  $2200 \text{ км}^3$  воды.

Болота занимают значительную часть территории ряда районов СССР. Суммарные вековые запасы воды в болотах оцениваются  $3000 \text{ км}^3$ , в том числе около  $1000 \text{ км}^3$  приходится на болота Западной Сибири.

Общие запасы водных ресурсов СССР составляют ( $\text{км}^3$ ):

I. Ежегодно возобновляемые водные ресурсы:	
суммарный объем речного стока	4714
II. Вековые запасы водных ресурсов	30830
Из них	
озера	25000
ледники и высокогорные снежники	2830
болота	3000

## Глава III.2. КРАТКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Все разнообразие природных вод можно разделить на следующие основные группы: поверхностные воды, подземные, а также атмосферные осадки.

К *поверхностным* принадлежат воды открытых водоемов: океанов, морей, рек, озер, водохранилищ, каналов и пр. Их состав определяется условиями питания, климатическими и геоморфологическими факторами (рельеф, форма, размер водосборного бассейна), почвенно-геологическими условиями (состояние почвы и пород), а также хозяйственной деятельностью человека (агротехнические и гидротехнические мероприятия, развитие промышленности и т. д.).

К *подземным* водам относятся: верховодка, грунтовые, межпластовые, артезианские, трещинные, карстовые.

Состав подземных вод в основном определяется условиями их образования.

Различают подземные воды, минеральный состав которых сформировался в процессе выщелачивания горных пород; воды, попавшие в осадочные породы в процессе их образования на дне морей и океанов и близкие по составу к водам океана, и, наконец, воды, образовавшиеся при переходе воды из связанного состояния в свободное под влиянием высокой температуры и давления.

К природным водам относятся *атмосферные осадки*, выпадающие в виде дождя и снега. Эти воды пополняют запасы поверхностных и подземных вод, а также могут аккумулироваться в искусственных сборниках или естественных резервуарах, которые используются в качестве источников водоснабжения. Состав этих вод определяется чистотой атмосферы, количеством выпадающих осадков и условия-

ми, сопутствующими их выпадению, гидрогеологическими свойствами грунтов бассейна сбора воды, и, наконец, способом ее сбора, накопления и хранения.

По содержанию солей (г/л) природные воды разделяются на семь групп:

Ультрапресные	До 0,1
Пресные	0,1—1
Слабосоленые	1—3
Соленые	3—10
Сильносоленые	10—50
Рассолы	50—300
Ультрарассолы	Более 300

Большую часть пресных вод составляют воды гидрокарбонатные, подчиненное положение занимают сульфатные и хлоридные (см. главу 1.2). Что же касается соленых вод и рассолов, то 99 % их принадлежит к классу хлоридных. При этом соленые хлоридные поверхностные воды относятся к натриевой группе, т. е. к водам, содержащим поваренную соль, а подземные хлоридные соленые воды и рассолы — как к натриевой, так и к кальциево-магниево-натриевой группам, реже к калиевой. Приведем средний состав солей (в %) в морской и пресной воде (по Р. Фюрону):

Соли	Морская вода	Пресная вода
Хлориды	89	7
Сульфаты	10	13
Карбонаты	0,2	80

### Глава III.3

## ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

### §1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ

Чтобы определить пригодность воды для конкретного вида потребления и выбрать метод ее очистки, необходимо прежде всего выяснить качество воды источника, т. е. ее свойства, состав и концентрацию примесей.

Для определения показателей качества воды производится ее анализ. Соответственно определяемым свойствам различают *физический, химический, бактериологический и технологический анализы* воды. В результате анализа выясняется степень и характер загрязненности воды, степень ее эпидемиологической и токсикологической опасности.

Вода в источнике может различаться по качеству в зависимости от места отбора и времени года. Поэтому очень важно, чтобы данные анализа отражали качество именно той воды, которая служит источником централизованного или нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Для этого в соответствии с ГОСТ 2761—57 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Правила выбора и оценки качества» пробы из открытого водоема нужно отбирать «в месте предполагаемого забора воды как с поверхности, так и с той глубины, которая намечается для будущего

водозабора, а при существующем водозаборе — непосредственно после насосов, связанных с водозабором».

Пробы воды подземных источников следует брать из того водоносного горизонта, из которого намечается в будущем водозабор, а при существующем водозаборе (скважина, колодец, каптаж) — из источника, который используется для водоснабжения. Пробы воды из вновь сооруженных или долго бездействовавших скважин берут после длительной откачки до полного осветления воды при производительности, равной (или несколько большей) запроектированной.

Чтобы определить качество воды открытого водоема и безнапорных подземных (грунтовых) вод, нужен не менее чем трехкратный отбор проб (три в весенний, во время половодья, три в летний и три в зимний сезоны). Из озер и больших водохранилищ необходимо дополнительно отбирать пробы после длительного волнения, а из устьев рек, впадающих в море, отбирать пробы также во время нагона воды с моря. Если результаты анализов подземных вод не дают устойчивых показателей, взятие проб и анализ необходимо производить ежемесячно, с апреля по декабрь включительно. Для напорных (артезианских) вод достаточно двух проб, взятых не менее чем через 24 ч одна после другой (при предварительной, не менее чем 24-часовой откачке).

Правильную характеристику воды можно получить только в тех случаях, когда проба отобрана с большой тщательностью.

Методы отбора пробы на анализ (ГОСТ 18963—73 и ГОСТ 4979—49) должны обеспечить максимальное сохранение солевого и газового состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности в отобранной пробе (загрязнение, застойность, временная взмученность и др.).

## § 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

К физическим показателям качества воды относятся температура, прозрачность или мутность, цветность, запах и вкус.

**Температура воды.** Температура природных вод зависит в первую очередь от их происхождения. Воды подземных источников отличаются постоянством температуры, причем с увеличением глубины их залегания сезонные колебания температуры все более уменьшаются. При глубине скважин до 200 м температура воды обычно бывает 6—10 °С.

Температура вод открытых водоемов претерпевает значительные сезонные изменения (0,1—30 °С). Помимо этой причины температура на отдельных участках рек и водохранилищ может меняться из-за поступления нагретых вод от охлаждения производственных агрегатов, горячих сточных вод, а также при наличии подземных источников питания.

Оптимальной температурой воды, используемой для питьевых целей, считается 7—11 °С. По существующим санитарным нормам температура воды летом в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3 °С по сравнению с максимальной температурой воды в это время года. Предельно допустимая температура воды для технических целей обуславливается технологическими требованиями и экономическими соображениями.

**Прозрачность и мутность воды.** Природные воды, особенно поверхностные, редко бывают прозрачными из-за наличия в них взвешенных частичек глины, песка, ила, органических веществ, фито- и зоопланктона и т. п.

Взвешенные вещества попадают в открытые водоемы вместе с талыми или дождевыми водами, а также в результате размыва русел рек. В больших водоемах замутнение воды происходит также у берегов за счет взмучивания осадков со дна вследствие волнения в ветреную погоду.

Концентрация взвешенных веществ в некоторых поверхностных водотоках достигает иногда значительных величин (до 3000—10000 мг/л), обычно же их содержание колеблется от 100 до 1500 мг/л. Лишь для некоторых рек и водоемов мутность не превышает 10—15 мг/л даже в периоды паводков.

Мутность воды в реках в различные времена года значительно изменяется. Наибольшее содержание взвешенных веществ для равнинных рек обычно наблюдается во время весеннего половодья, когда поступает поверхностный сток, наименьшее — в зимнее время, когда река покрыта льдом. Концентрация взвешенных веществ в горных реках увеличивается после сильных ливней и в результате таяния снега в горах.

Характерным представителем обоих типов рек является Днестр. Эта река имеет два паводка (рис. III.1): в апреле — мае причиной паводка является весеннее таяние снега в бассейне реки, в июле — выпадение дождей и таяние снега в горах.

Количественное содержание взвешенных примесей в воде определяют весовым способом. Однако такое определение отнимает много времени, поэтому на практике чаще применяются методы косвенной характеристики, а именно: определение прозрачности или мутности.

*Прозрачность* определяется высотой столба воды, через который ясно просматривается специальный шрифт («прозрачность по шрифту») или крест из двух черных пересекающихся линий шириной 1 мм на белом диске с четырьмя точками в промежутках («прозрачность по кресту»). Для первого способа нужен стеклянный цилиндр, градуированная часть которого составляет 30 см, для второго требуется специальное оборудование (высота трубки 3 м и более), но он более точен, чем первый.

При содержании взвешенных веществ менее 3 мг/л определение прозрачности описанными методами становится затруднительным. В этом случае определяют мутность воды, которая характеризуется терминами: прозрачная, опалесцирует, слабая муть, мутная.

*Мутность* воды определяется сравнением при одинаковом освещении образца испытуемой воды с таким же объемом дистиллированной воды, искусственно замутненной определенным количеством стандартной взвеси (мелко измельченный кремнезем), налитыми в цилиндры одинаковой вместимости. Мутность испытуемой воды считается равной мутности воды того из сравниваемых цилиндров, вода в котором наиболее подходит к испытуемой, и выражается в миллиграммах на литр стандартной взве-

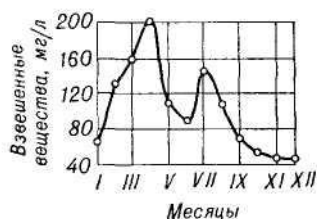


Рис. III.1. Изменение содержания взвешенных веществ в воде р. Днестра.

си. Поскольку заготавливать и хранить цилиндры с водой стандартной мутности затруднительно, вместо цилиндров пользуются кругом с набором специальных стекол, имитирующих различную мутность, не превышающую, однако, 2 мг/л (мутномер Бейлиса). Визуальное определение мутности в мутномере можно заменить объективным определением при помощи фототиндалеметра.

Между содержанием взвешенных веществ в воде и ее мутностью нет прямой зависимости, так как мутность воды зависит не только от количества взвешенных веществ, но и от степени их дисперсности и формы. Однако такую зависимость можно установить для каждого конкретного случая путем параллельных определений мутности и концентрации взвешенных веществ.

**Цветность воды.** Чистая вода, взятая в малом объеме, бесцветна; в толстом слое имеет голубоватый оттенок. Другие оттенки свидетельствуют о наличии в воде различных растворенных и взвешенных примесей.

Цветность воды обуславливается присутствием в ней гумусовых веществ, массовым развитием водорослей («цветение» водоемов), коллоидными соединениями железа, а также окрашенными сточными водами. Чаще всего причиной цветности воды открытых водоемов являются гумусовые вещества, окрашивающие воду в различные оттенки желтого и бурого цвета. Содержание гумусовых веществ в природных водах колеблется от нескольких до десятков миллиграммов в 1 л. Источники обогащения природных вод гумусовыми веществами весьма разнообразны. Одна часть гумусовых веществ попадает в воду извне (например, почвенный гумус, обогащающий воду растворимыми и коллоидными соединениями); другая образуется в самих источниках, правда, в незначительных количествах.

При обесцвечивании воды необходимо учитывать не только величину ее цветности, но и состав обуславливающих ее гумусовых веществ, поскольку их устойчивость к действию окислителей и адсорбентов неодинакова.

При «цветении» водоемов вода в зависимости от вида организмов приобретает различные оттенки: светло-зеленый — при массовом развитии водорослей из группы протококковых; зеленовато-бурый — при развитии диатомовых водорослей; темно-бурый оттенок дают перидиниевые и изумрудно-зеленый — сине-зеленые водоросли. Коллоидные соединения железа придают воде оттенки от желтоватых до зеленых.

Поскольку причины, обуславливающие цветность воды, разнообразны, эффективность обесцвечивания ее во многом зависит от установления природы цветности.

Цветность воды выражается в градусах платиново-кобальтовой или дихромат-кобальтовой шкалы. Определяют ее колориметрически путем сравнения исследуемой воды со шкалой образцов, окрашенных платиново-кобальтовым или дихромат-кобальтовым раствором.

**Вкус и запах воды.** Природная вода может обладать вкусом и запахом. Различают четыре вкуса воды: *солёный, горький, сладкий и кислый*. Природные воды, используемые для водоснабжения, обладают, как правило, лишь солоноватым и горьковатым привкусом

Горький вкус вызывается повышенным содержанием  $\text{MgSO}_4$ , соленый — содержанием  $\text{NaCl}$ . Кислый вкус имеют минеральные воды при большом содержании растворенной угольной кислоты. Кроме того, вода может иметь привкусы, вызванные высокими концентрациями растворенных солей и не подходящие под приведенную выше классификацию. Так, превышающее нормативы содержание солей железа и марганца придает воде чернильный или железистый привкус, сульфата кальция — вяжущий привкус.

Запахи воды бывают двух видов: естественного и искусственного происхождения.

Причинами *запахов естественного происхождения* являются химический состав примесей воды, живущие и отмершие организмы, загнивающие растительные остатки, специфические органические соединения, выделяемые некоторыми водорослями и микроорганизмами. Среди запахов этой группы различают: ароматический, болотный, гнилостный, древесный, землистый, плесневый, рыбный, травянистый, неопределенный. К этой же группе относится и сероводородный запах, вызываемый наличием в воде растворенного сероводорода.

*Запахи искусственного происхождения*, обусловленные примесями некоторых производственных сточных вод, называют по продуцирующим их веществам: фенольный, хлорфенольный, нефтяной, смолистый и т. д.

Появление в воде запахов естественного происхождения в некоторых случаях совпадает с цветением водоемов, т. е. с массовым развитием взвешенных водорослей (некоторых сине-зеленых, хризомонад, диатомовых и т. д.); в других случаях они появляются позже, когда начинается разложение отмерших водорослей. Причиной появления привкусов и запахов естественного происхождения может быть также присутствие плесеней и актиномицетов (род лучистых грибов). Последние широко распространены в почвах, откуда микроорганизмы и пахнущие продукты их жизнедеятельности вымываются в водоемы.

Характер и интенсивность запаха и привкуса воды определяются в настоящее время органолептически (т. е. при помощи органов чувств).

Предел вкусовых ощущений человека достаточно высок (например, хлорфенол может быть обнаружен при концентрации 0,000004 мг/л). По принятой в СССР методике привкус и запах воды определяются непосредственной пробой в холодной и подогретой до 60 °С воде (запахи при этом усиливаются) и оцениваются по пятибалльной шкале.

Шкалой предусматривается следующая характеристика в баллах:

0 баллов — запах или привкус не обнаруживается;

1 балл — очень слабые запах или привкус, которые обнаруживаются лишь опытным исследователем;

2 балла — слабые запах или привкус, привлекающие внимание потребителей;

3 балла — заметные запах или привкус, которые легко обнаруживаются и являются причиной жалоб;

4 балла — отчетливые запах или привкус, которые могут заставить воздержаться от употребления воды;

5 баллов — очень сильные запах или привкус, при которых вода совершенно непригодна для питья.

Вода источников хозяйственно-питьевого снабжения обычно имеет запах не выше 3—4 баллов.

Для оценки интенсивности привкуса и запаха применяется также метод разбавления: исследуемую пробу разбавляют лишенной запаха дистиллированной водой до тех пор, пока привкус или запах не станет неощутимым.

В последнее время стремятся найти объективные методы определения привкуса и запаха с одновременным выделением веществ, их вызывающих. Одной из таких попыток является усиление слабых концентраций привкусов и запахов путем паровой дистилляции.

### § 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

При химическом анализе воды определяют ее активную реакцию, окисляемость, наличие азотсодержащих веществ, растворенных в воде газов, сухой остаток, потерю при прокаливании, жесткость, щелочность, хлориды, сульфаты, железо, марганец и другие элементы.

**Активная реакция воды.** Активная реакция воды определяет степень ее кислотности или щелочности.

Определение величины рН в практике водоподготовки имеет большое значение: рН дает возможность установить форму нахождения в природных водах солей угольной и кремниевой кислот, а также соединений сероводорода, служит для контроля некоторых аналитических определений, играет большую роль при проведении ряда процессов обработки воды, например при реагентном умягчении, обезжелезивании, удалении марганца и др. Обычно для большинства природных вод рН колеблется в пределах 6,5—8,5.

Большое значение для нормального протекания различных биологических и физико-химических процессов имеет постоянство рН. В природных водах оно обеспечивается присутствующей в них *буферной системой*, состоящей из растворенной в воде угольной кислоты и гидрокарбонат-ионов  $[H_2CO_3-HCO_3^-]$ .

Диссоциация угольной кислоты происходит по схеме



Константа равновесия этой реакции определяется из уравнения

$$K = ([H^+][HCO_3^-])/[H_2CO_3], \text{ откуда}$$

$$[H^+] = K([H_2CO_3]/[HCO_3^-])$$

Таким образом, концентрация ионов  $H^+$  прямо пропорциональна количеству угольной кислоты  $H_2CO_3$  и обратно пропорциональна концентрации ионов  $HCO_3^-$ .

Концентрация ионов  $H^+$  такой буферной системы мало меняется с разбавлением, так как рН ее определяется не концентрацией кислоты и ее соли, а отношением этих концентраций.

Добавление некоторых количеств кислоты или щелочи также мало меняет рН. Объясняется это тем, что при добавлении к воде некоторо-

го количества щелочи часть ионов  $\text{H}^+$ , образовавшихся при диссоциации угольной кислоты, связывается в малодиссоциированную воду; это вызывает диссоциацию новых количеств кислоты к восстановлению первоначальной концентрации ионов  $\text{H}^+$ . При доливании к воде кислоты избыточные ионы  $\text{H}^+$  связываются с ионами  $\text{HCO}_3^-$  в малодиссоциированную угольную кислоту, в результате чего концентрация ионов  $\text{H}^+$  в системе изменяется очень незначительно.

Емкость дикарбонатной буферной смеси в природной воде не особенно велика, однако она дает возможность при различных процессах обработки воды поддерживать значения рН в достаточно узких пределах.

**Окисляемость воды.** Как уже сообщалось, среди компонентов природных вод важную роль играют органические вещества. В связи с многообразием определять их индивидуально аналитически трудно. Поэтому, как правило, прибегают к суммарной оценке их содержания в воде путем определения окисляемости. Окисляемость зависит также от присутствия в воде ряда легкоокисляющихся неорганических примесей: сероводорода, сульфитов, оксида железа (II) и др. Величина окисляемости выражается расходом окислителя или эквивалентного количества кислорода, пошедшего на окисление веществ, содержащихся в 1 л воды.

Наименьшей величиной окисляемости (до 2 мг/л  $\text{O}_2$ ) характеризуются артезианские воды. Окисляемость речной воды и воды водохранилищ колеблется в пределах 2—10 мг/л, достигая более высоких показателей в водах болотного происхождения, содержащих много гуминовых веществ. Повышенная окисляемость воды может свидетельствовать о загрязнении источника производственными или бытовыми сточными водами и требует применения соответствующих мероприятий по его санитарной охране. Внезапное повышение окисляемости воды является также сигналом загрязнения ее сточными водами. Поэтому величина окисляемости является одним из распространенных показателей для гигиенической характеристики воды.

Окисляемость обычно определяют, обрабатывая исследуемую воду перманганатом калия  $\text{KMnO}_4$ .

Такое определение окисляемости повсеместно применяется на практике, хотя имеет ряд недостатков: степень окисления органических веществ перманганатом различна, некоторые органические вещества им вообще не окисляются.

Более полное окисление (90—95%) присутствующих в природных водах органических веществ может быть достигнуто при замене перманганата дихроматом калия. Высокая степень окисления, достигаемая при этом методе, дает возможность применять его для количественного определения органических веществ в воде.

Определение окисляемости не только дает возможность установить концентрацию органических примесей, но в сочетании с другими показателями (например, цветностью) может служить показателем их происхождения.

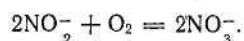
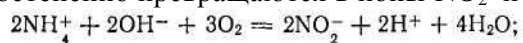
**Азотсодержащие вещества.** Азотсодержащие вещества (ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) образуются в воде главным образом в результате разложения мочевины и белков, попадающих в нее со сточными бытовыми

водами, а также со стоками содовых, коксохимических, азотнотуковых и других заводов.

Белки под действием микроорганизмов подвергаются распаду, конечным продуктом которого является аммиак. Поэтому наличие его вызывает подозрение о загрязнении воды сточными водами.

Иногда в воде встречаются ионы  $\text{NH}_4^+$  неорганического происхождения, образующиеся в результате восстановления нитратов и нитритов гуминовыми веществами, сероводородом, оксидом железа (II) и т. д.

В природной воде ионы  $\text{NH}_4^+$  под действием бактерий *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* постепенно превращаются в ионы  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ :



Первая стадия биохимического окисления протекает значительно быстрее второй. Весь процесс окисления сильно замедляется при понижении температуры, а при  $0^\circ\text{C}$  почти прекращается.

По наличию и количеству тех или иных соединений, содержащих азот, судят о времени загрязнения воды. Повышенное содержание аммонийного и нитритного азота указывает на свежее загрязнение воды азотсодержащими органическими веществами. Отсутствие аммонийного и нитритного азота и наличие нитратного свидетельствует о давности загрязнения.

В чистых поверхностных и подземных водах аммонийного азота содержится 0,01—0,1 мг/л, нитритного — до 0,005 мг/л и 0,01—0,5 мг/л азота нитратного. Повышенное содержание нитратов ( $>40$  мг/л) в воде, постоянно используемой для питья, приводит к нарушению окислительной функции крови.

Определение в воде веществ, содержащих азот, производится колориметрически.

**Сухой остаток и потеря при прокаливании.** Количество солей, содержащихся в природных водах, можно охарактеризовать величиной сухого остатка и потерей при прокаливании.

Сухой остаток, образующийся при выпаривании определенного объема воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр, состоит из минеральных солей и нелетучих органических соединений. Органическая часть сухого остатка воды определяется по величине потери при прокаливании.

Определение потери при прокаливании может использоваться для контроля содержания органических веществ. Однако для воды с повышенным солесодержанием полученные данные обычно выше истинного содержания органических веществ в результате частичного распада и улетучивания при прокаливании минеральных солей — соединений, содержащих азот, карбонаты, хлориды, а также кристаллизационную воду.

**Хлориды.** Вследствие большой растворимости хлоридов ( $\text{NaCl}$  — 360 г/л,  $\text{MgCl}_2$  — 545 г/л) ионы  $\text{Cl}^-$  присутствуют почти во всех водах. Большое количество хлоридов в воде может быть вызвано вымыванием поваренной соли или других соединений, содержащих хлор, из со-

прикасающихся с водой пластов, а также сбросом в воду производственных и бытовых сточных вод. В последнем случае наряду с повышенным содержанием ионов  $\text{Cl}^-$  в воде наблюдается присутствие аммиака, нитритов, повышенная биохимическая потребность в кислороде и окисляемость, а также неудовлетворительные бактериологические показатели, свидетельствующие о загрязнении. В проточных водоемах количество хлоридов невелико — 20—30 мг/л.

Вода, содержащая хлориды в больших количествах, при соприкосновении с бетоном разрушает его в результате выщелачивания растворимого хлорида кальция и гидроксида магния, образующихся при взаимодействии хлоридов с известью.

**Сульфаты.** Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  часто встречаются в природных водах. Попадают они в воду главным образом при растворении осадочных пород, в состав которых входит гипс. Иногда ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  образуются в воде в результате окисления сульфидов и самородной серы, а также в результате загрязнения воды производственными и бытовыми сточными водами.

При отсутствии кислорода ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  под действием сульфатредуцирующих бактерий восстанавливаются до  $\text{H}_2\text{S}$ . Воды, содержащие большое количество сульфатов, оказывают разрушающее действие на бетонные конструкции. Это объясняется образованием гипса в результате реакции между известью цемента и сульфатами воды, что приводит к увеличению объема и возникновению в бетоне трещин.

Воды, содержащие больше 500 мг/л сульфатов или 350 мг/л хлоридов, имеют солоноватый привкус и приводят к нарушению деятельности пищевого канала у людей.

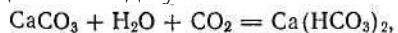
**Щелочность воды.** Под общей щелочностью воды подразумевается сумма содержащихся в ней гидратов и солей слабых кислот (угольной, фосфорной, кремниевой, гуминовой и т. д.). В соответствии с этим различают щелочность гидратную, гидрокарбонатную, карбонатную, гуминовую и т. п.

Поскольку в большинстве природных вод преобладают соединения угольной кислоты, учитывают обычно лишь *гидрокарбонатную* и *карбонатную* щелочность. При некоторых приемах обработки воды (например, при известковом или известково-содовом умягчении) и при pH воды выше 8,5 возникает *гидратная* щелочность.

**Щелочные металлы.** Из ионов щелочных металлов в воде наиболее распространены ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , попадающие в воду в результате растворения коренных пород. Важным источником ионов  $\text{Na}^+$  в природных водах являются залежи поваренной соли. Ионы  $\text{Na}^+$  в природных водах встречаются в больших количествах, чем ионы  $\text{K}^+$ , так как ионы  $\text{K}^+$  лучше поглощаются почвой и больше извлекаются из воды растениями.

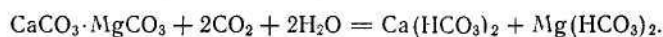
**Жесткость воды.** Жесткость природных вод обуславливается присутствием в них ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  поступают в воду при растворении известняков под действием содержащейся в воде угольной кислоты:



а также при непосредственном выщелачивании водой гипса.

Основным источником ионов  $Mg^{2+}$  являются доломиты, растворимые водой также при наличии угольной кислоты:



Наличие в воде больших количеств солей, обуславливающих жесткость, нежелательно, так как такая вода становится непригодной для хозяйственно-бытовых и многих производственных нужд.

При использовании жесткой воды плохо развариваются овощи и мясо, портится вид, вкус и качество чая, перерасходуется мыло при стирке, кроме того, ткани становятся менее эластичными, увеличивается хрупкость волокна. Применение жесткой воды для питания паровых котлов приводит к резкому ухудшению их работы и к авариям. Мягкая вода требуется для целого ряда других производств (при изготовлении искусственного и синтетического волокна, пластмасс, киноплёнки, некоторых сортов бумаги и т. д.).

Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

*Карбонатная жесткость*, представляющая собой часть общей жесткости, вызывается присутствием в воде гидрокарбонатов кальция или магния. Эта жесткость почти полностью удаляется при кипячении воды, так как присутствующие в ней гидрокарбонаты подвергаются распаду с образованием угольной кислоты,  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , выпадающих в осадок.

*Некарбонатная жесткость* обуславливается сульфатами, хлоридами и нитратами кальция и магния.

*Общая жесткость* представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткостей.

Жесткость воды выражают в миллиграмм-эквивалентах на литр; 1 мг-экв/л жесткости соответствует 20,04 мг/л ионов  $Ca^{2+}$  или 12,16 мг/л ионов  $Mg^{2+}$ .

Железо и марганец. Железо в природных водах может находиться в истинно растворенном состоянии, в виде коллоидов (неорганических —  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $FeS$  — и органических), в виде комплексных соединений (главным образом, органических) и в виде тонкодисперсной взвеси  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $FeS$ .

В подземных водах при отсутствии растворенного кислорода железо обычно находится в виде двухвалентных солей; как правило, это гидрокарбонат железа  $Fe(HCO_3)_2$ . Соединения двухвалентного железа в природных водах неустойчивы, так как железо легко окисляется и выпадает в осадок в виде гидроксида. Максимальная скорость окисления наблюдается при  $pH > 7$ .

Образующийся в результате процесса гидролиза и окисления двухвалентного железа гидроксид железа малорастворим, однако благодаря защитному действию гумусовых веществ он может присутствовать в природных водах в коллоидном состоянии.

В поверхностных водах железо находится в виде органических комплексных соединений или в виде коллоидов и тонкодисперсных взвесей. Примером органического соединения железа является достаточно устойчивый гумат железа, нередко содержащийся в реках с болотным питанием. При одновременном содержании железа и се-

ководорода вода оказывается загрязненной тонкодисперсной взвесью сульфида железа, окрашивающего воду в черный цвет.

Содержание железа в воде выражают в миллиграммах на литр  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

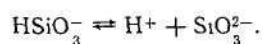
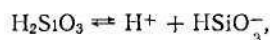
Марганец в природных водах встречается, как правило, в меньших концентрациях и реже, чем железо. В подземных водах он часто сопутствует железу. Так, встречается гидрокарбонат марганца  $(\text{II})\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ , а в водах глубоких скважин — сульфат марганца. В поверхностных водах марганец, как и железо, может содержаться в виде органических соединений, в том числе и коллоидных.

Обычно содержание железа и марганца в воде не превышает нескольких миллиграммов на литр. Являясь даже в более высоких концентрациях безвредными для здоровья, они своим присутствием делают воду непригодной для питьевых, промышленных и хозяйственных целей, так как при концентрации железа выше 1 мг/л вода приобретает неприятный чернильный или железистый привкус. В результате окисления гидрокарбоната железа (II) кислородом воздуха и последующего гидролиза гидрокарбоната железа (III) образуется гидроксид железа, вызывающий мутность и повышение цветности воды.

Наличие в воде железа и марганца может привести к развитию в трубопроводах железистых и марганцевых бактерий, использующих в процессе жизнедеятельности энергию, выделяемую при окислении соединений с низшей валентностью в соединения с высшей валентностью. Продукты жизнедеятельности бактерий накапливаются в таких количествах, что могут уменьшить сечение, а иногда полностью закупорить водопроводные трубы. В стандартах всех стран содержание железа в питьевой воде регламентируется в пределах 0,1 — 0,3 мг/л. В воде ряда производств (изготовление фото- и киноплёнки, производство искусственного волокна, шелкоткацкие и шелкокра- сильные фабрики, крахмальное производство) не должно быть даже следов железа; в воде, используемой пивоваренным производством, для дубления кожи, охлаждения компрессоров и двигателей внутреннего сгорания, при производстве бумаги, концентрация железа не должна превышать 0,1—0,2 мг/л.

**Соединения кремния.** Кремний присутствует в природных водах в виде минеральных и органических соединений. Выщелачивание из силикатных пород обогащает природные воды кремниевой кислотой и ее солями.

Кремниевая кислота имеет две ступени диссоциации:



Большинство природных вод содержит главным образом  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . И лишь при  $\text{pH}=8$  в воде могут одновременно находиться  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и ионы  $\text{HSiO}_3^-$ .

Часть кремния может присутствовать в воде в коллоидном состоянии в виде  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или в виде поликремниевой кислоты  $x\text{SiO}_2 \cdot x$

\*уН<sub>2</sub>О. Наибольшее количество кремниевой кислоты встречается в подземных водах. В воде поверхностных источников ее содержится меньше — от десятых долей до нескольких десятков миллиграммов в литре. Объясняется это тем, что соли кремния являются питательными веществами для ряда водных организмов.

Присутствие соединений кремния в питьевой воде не ухудшает ее органолептических показателей и безвредно для здоровья.

Однако в воде, идущей для питания паровых котлов высокого давления, содержание даже незначительного количества кремниевой кислоты недопустимо из-за возможности образования плотной силикатной накипи. Кроме того, кремниевая кислота оказывает неблагоприятное действие при производстве капролактама, вискозы, при промывке тканей на отделочных фабриках.

*Соединения фосфора.* Фосфор встречается в воде в виде ионов ортофосфорной кислоты или органического комплекса, а также в виде взвешенных частичек органического и минерального происхождения. Соединения фосфора присутствуют в природных водах в ничтожных количествах, однако они имеют огромное значение для развития растительной жизни в водоемах.

*Растворенные в воде газы.* Из растворенных в воде газов наиболее важными при оценке ее качества являются углекислый газ, кислород, сероводород, азот и метан. Растворенный в воде углекислый газ (угольная кислота), кислород и сероводород при определенных условиях придают воде коррозионные свойства по отношению к бетону и металлам.

*Угольная кислота* встречается в больших или меньших количествах во всех природных водах. Подземные воды обогащаются ею в результате разложения органических соединений в воде и почвах, а также протекающих в глубинах земли геохимических процессов. Уменьшение содержания угольной кислоты в природных водах происходит при удалении СО<sub>2</sub> в атмосферу, растворении карбонатных пород с образованием гидрокарбонатов или в результате фотосинтеза.

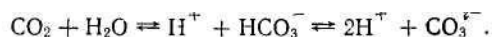
Содержание угольной кислоты в природных водах колеблется в широких пределах. Обычно в воде поверхностных источников содержание ее не превышает 20—30 мг/л, а в подземных неминерализованных водах — до 40 мг/л.

В зависимости от рН воды угольная кислота встречается в ней в свободном состоянии — в виде углекислого газа, ионов НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> и СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При рН < 4,0 ионов НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> и СО<sub>3</sub><sup>2-</sup> в воде нет, в ней находится только углекислый газ. При рН = 8,4 в воде присутствуют почти одни ионы НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>, а при рН > 10,5 — только ионы СО<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

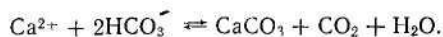
Ионы НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> наиболее распространены в природных водах. В некоторых случаях содержание их достигает 1200 мг/л. Для поддержания высоких концентраций их необходимо большое количество СО<sub>2</sub>, что трудно достижимо в поверхностных водах. В реках и пресных озерах содержание ионов НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> не превышает 300 мг/л. Наиболее устойчивы в речной воде ионы НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> при концентрации 50—

70 мг/л. Содержание ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в воде обычно невелико и определяется растворимостью карбоната кальция.

Находящиеся в воде ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и углекислый газ связаны так называемым *углекислотным равновесием*:



В присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  углекислотное равновесие выражается уравнением



По закону действующих масс константа равновесия этой реакции

$$K = ([\text{CaCO}_3][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}])/([\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2).$$

Если учесть, что  $[\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{CaCO}_3]$  — постоянные величины, а  $[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{HCO}_3^-]$ , то приведенное уравнение можно записать так:

$$K_1 = [\text{CO}_2]/[\text{HCO}_3^-]^2.$$

Из этого уравнения видно, что ионы  $\text{HCO}_3^-$  находятся в растворе только при наличии свободной угольной кислоты.

Часть свободной угольной кислоты, находящаяся в равновесии с гидрокарбонатами, называется *равновесной*. Она как бы связана с гидрокарбонатами и поэтому не вступает в химические реакции с карбонатами кальция. *Избыточная свободная* (иначе, агрессивная) угольная кислота, в отличие от равновесной, является очень активной. Присутствие ее в воде служит причиной коррозионной активности (агрессивности) таких вод.

В водах открытых водоемов присутствие агрессивной угольной кислоты мало вероятно вследствие низкого содержания ее в воздухе. В подземных водах содержание угольной кислоты иногда бывает довольно значительным.

Зависимость между свободной угольной кислотой и гидрокарбонат-ионами в воде выражается кривой (рис. III.2)<sup>6</sup>. Точки, лежащие на кривой *МК*, характеризуют количество свободной угольной кислоты, находящейся в равновесии с гидрокарбонат-ионами. Точки выше этой равновесной кривой соответствуют агрессивным водам, точки ниже кривой — водам, пересыщенным карбонатом кальция.

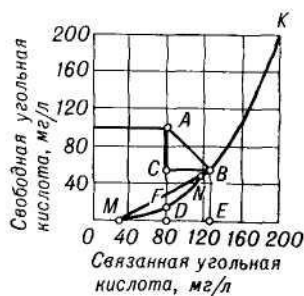


Рис III.2. Графическое определение содержания агрессивной угольной кислоты в воде.

На основании приведенного графика определение количества агрессивной угольной кислоты производят следующим образом. Допустим, что в растворе имеется 180 мг/л угольной кислоты, из них 80 мг/л составляет связанная угольная кислота, 100 мг/л — свободная (на рис. III.2 точка 4). Из графика следует, что 80 мг/л связанной угольной кислоты находится в равновесии с 11,5 мг/л свободной (*FD*). Но так как содержание сво-

бодной угольной кислоты в данной воде составляет 100 мг/л, то система имеет избыток свободной  $\text{CO}_2$ . Однако не весь избыток угольной кислоты ( $100 - 11,5 = 88,5$  мг/л) является агрессивным. Часть его действительно пойдет на растворение карбоната кальция, другая же — составит равновесие с вновь образованным гидрокарбонатом кальция. Установившемуся равновесию на кривой отвечает точка, в которой количество связанной и равновесной угольной кислоты должно, очевидно, равняться 180 мг/л. Такую точку легко определить графически, проведя из точки  $A$  прямую под углом  $45^\circ$  к оси абсцисс до пересечения с кривой. В равенстве  $AD + DO = BE + EO$  нетрудно убедиться. При установившемся равновесии количество равновесной угольной кислоты соответствует отрезку  $BE$ . Количество агрессивной угольной кислоты находим, проводя из точки  $B$  прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с  $AD$ . Таким образом, отрезок  $CD$  соответствует равновесной угольной кислоте,  $AC$  — агрессивной.

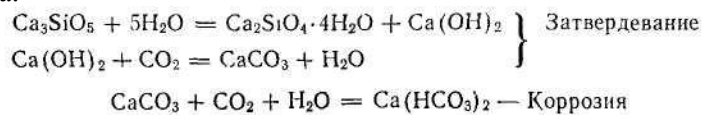
При увеличении в воде концентрации гидрокарбонатов кальция количество равновесной угольной кислоты значительно повышается. Поэтому вероятность наличия агрессивной угольной кислоты больше для мягких, чем для жестких вод.

При оценке степени агрессивности воды наряду с концентрацией агрессивной угольной кислоты следует также учитывать солевой состав воды, так как углекислотное равновесие зависит, как уже отмечалось, и от общего ее содержания. При увеличении содержания солей в воде количество свободной угольной кислоты, необходимое для поддержания углекислотного равновесия, уменьшается. Таким образом, при одном и том же содержании свободной угольной кислоты вода при наличии большого количества солей будет более агрессивной. Смещение углекислотного равновесия часто наблюдается при смешении двух или нескольких вод, в результате чего смешение неагрессивных вод может привести к появлению агрессивности. Воды состава  $M$  и  $N$  (рис. III.2) неагрессивны, смеси же их, состав которых определяется прямой  $MN$ , — агрессивны.

Значительное нарушение углекислотного равновесия воды происходит при очистке природных вод коагулированием, так как введение каждого миллиграмма безводного сульфата алюминия или хлорида железа сопровождается выделением 0,8 мг свободной угольной кислоты.

Агрессивные свойства угольной кислоты объясняются ее способностью взаимодействовать с карбонатными породами и переводить их в растворимые в воде гидрокарбонаты, а также некоторым снижением рН среды, в результате чего усиливается электрохимическая коррозия металлов, например железа.

Действие агрессивной угольной кислоты на бетон сводится к растворению карбонатов кальция, образующихся при затвердевании цемента:



Хорошо растворим

Растворение карбонатов нарушает равновесие и приводит к разложению других составных частей цемента. Те же процессы происходят и при коррозии металлических труб. Исследования показали,

что угольная кислота не является коррозионным агентом, непосредственно действующим на металл. Действие ее заключается в растворении карбонатов, являющихся составной частью отложений, образующихся в водопроводной сети. В результате этого процесса идет дальнейшая электрохимическая коррозия материала труб с образованием новых отложений. Коррозионные отложения в водопроводных трубах поглощают вследствие значительной адсорбционной способности остаточный хлор, снижая этим эффект обеззараживания.

Наличие в трубопроводах в результате разрушения материала труб соединений железа (II) способствует развитию железобактерий, жизнедеятельность которых связана с процессом окисления железа.

Присутствие в воде агрессивной угольной кислоты может также ухудшить работу очистных сооружений. В этом случае наблюдаются зарастание отстойников сине-зелеными водорослями и появление в загрузке фильтров пузырьков газа.

*Содержание в воде кислорода.* Содержание кислорода в природных водах определяется интенсивностью ряда противоположно направленных процессов. Обогащение воды кислородом происходит при растворении его из воздуха в соответствии с парциальным давлением и температурой воды, а также в результате выделения кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза, происходящего в теплое время года, особенно в солнечные дни.

К факторам, понижающим содержание кислорода в воде, относятся процессы окисления, гниение органических остатков, дыхание организмов. В зависимости от интенсивности процессов, обогащающих или обедняющих воду кислородом, содержание растворенного кислорода в природных водах колеблется в пределах 0—14 мг/л. По санитарным и рыбохозяйственным нормам содержание растворенного кислорода не должно быть менее 4 мг/л в любой период года. Резкое уменьшение концентрации кислорода по сравнению с нормальным содержанием свидетельствует о загрязнении воды. Только в подземных водах и глубинных слоях водоемов концентрация кислорода обычно практически равна нулю.

Определение концентрации растворенного кислорода имеет большое значение при изучении процессов самоочищения и биологической жизни водоема. Если содержание кислорода падает ниже 50 % от его максимальной растворимости при данной температуре, то самоочищение водоема значительно замедляется. При содержании кислорода менее 1,0—1,5 мг/л гибнут рыбы, населяющие водоем.

Присутствие в воде кислорода интенсифицирует процессы коррозии металлических труб. Однако при больших концентрациях кислорода возможно обратное явление, а именно: прекращение коррозии в результате образования оксидных пленок.

В водах, предназначенных для теплоэнергетических систем, количество растворенного кислорода лимитируется.

*Содержание в воде сероводорода.* Наиболее часто сероводород встречается в подземных водах. Это сероводород неорганического происхождения, образующийся в результате восстановления и разложения некоторых минеральных солей (гипса, серного колчедана и др.)-

В поверхностных водах сероводород появляется при гниении органических остатков и в результате сброса в водоемы сточных вод, что свидетельствует о неблагополучном санитарном состоянии водоема. Однако присутствие в поверхностных источниках больших количеств сероводорода маловероятно из-за его легкой окисляемости; большие количества его иногда наблюдаются в придонных слоях.

В воде кроме молекулярно растворенного сероводорода  $H_2S$  содержатся ионы  $HS^-$  и  $S^{2-}$ .

Употребление для питья воды, содержащей сероводород органического или неорганического происхождения, невозможно из-за неприятного запаха, который ощущается уже при содержании сероводорода 0,5 мг/л. В связи с ухудшением органолептических показателей качества воды, развитием серобактерий и интенсификацией процессов коррозии сероводород следует полностью удалять из воды, идущей для хозяйственно-питьевого или промышленного водоснабжения.

*Содержание в воде азота.* Содержание азота в природных водах объясняется растворением его из воздуха, восстановлением соединений азота денитрифицирующими бактериями, а также разложением различных органических остатков. Азот меньше растворяется в воде, чем кислород. Тем не менее азота в природных водах больше, чем кислорода, что объясняется его высоким парциальным давлением в воздухе.

*Содержание метана в воде.* Метан образуется в воде иногда в значительных количествах при разложении микроорганизмами клетчатки различных растительных остатков. Количество метана в природной воде может достигать 30 мг/л.

**Соединения иода и фтора.** Недостаток этих соединений в питьевой воде ведет к тяжелым заболеваниям.

Концентрация фтора в питьевой воде, превышающая 1,5 мг/л, вызывает у людей специфическое поражение зубов, получившее название «пятнистой эмали». У людей, пользующихся водой с концентрацией фтора, превышающей 3—5 мг/л, кроме пятнистости эмали зубов обнаруживаются тонкие изменения в костях скелета, у детей чаще наблюдаются малокровие и рахит, есть данные о неблагоприятном влиянии повышенных концентраций фтора на функциональное состояние сердечно-сосудистой системы, нервной и некоторых ферментных систем, а также на общее физическое состояние. При использовании для питья воды с низким содержанием фтора (<0,5 мг/л) в совокупности с другими факторами (нерациональное питание, неблагоприятные условия труда и быта) увеличивается распространенность кариеса зубов. Считают, что оптимальная концентрация фтора в воде составляет 0,7—1,2 мг/л, предельно допустимая концентрация по гигиеническим нормам — 1,5 мг/л. Суточный рацион соединений иода 0,003 мг.

**Токсические вещества.** Токсические вещества попадают в воду главным образом с производственными сточными водами, поступающими самостоятельно или вместе с хозяйственно-бытовыми сточными водами, а также при умышленном отравлении водоема. К этой группе веществ относятся: свинец, цинк, медь, мышьяк, анилин, цианиды

и многие другие, а также органические вещества, называемые отравляющими (ОВ). Содержание свинца, меди, цинка, мышьяка в питьевой воде регламентируется ГОСТ 2874—73. Определение содержания этих металлов проводится, как правило, в тех случаях, когда предполагается наличие их в источнике водоснабжения.

Мышьяк в очень небольших концентрациях может перейти в воду из почв, содержащих его соли. В значительных количествах он был обнаружен в некоторых минеральных водах. В открытые водоемы мышьяк попадает со сточными водами населенных пунктов и промышленных предприятий (от дубильных цехов кожевенных заводов, красильных, ситцепечатных, металлообрабатывающих фабрик и заводов и т. д.).

Известны ОВ самого различного действия. При попадании в воду они ведут себя в основном как общедоусовитые. О зараженности воды ОВ могут свидетельствовать некоторые внешние признаки и данные обычных методов контроля, так как наличие ОВ вызывает изменение многих показателей воды (изменение pH, окисляемости, хлоропоглощаемости, содержание хлоридов и растворенного кислорода), а также данные биологического и бактериологического исследований. Поэтому все эти показатели в условиях возможного отравления воды ОВ следует определять и фиксировать систематически.

**Радиоактивные вещества.** Радиоактивные вещества, попадающие в поверхностные и подземные воды, могут быть природного и искусственного происхождения. Наличие в воде природных радиоактивных веществ обусловлено соприкосновением ее с минералами, содержащими радиоактивные изотопы; в связи с возрастающим использованием атомной энергии в мирных целях все чаще в природные воды попадают со стоками радиоизотопы искусственного происхождения.

Основными изотопами, определяющими естественную радиоактивность пресных вод, являются уран  $^{238}\text{U}$ , торий  $^{232}\text{Th}$  и их продукты (аргон, радий и др.), а также калий  $^{40}\text{K}$ .

Радиоактивность большинства пресных вод обусловлена в основном изотопом  $^{40}\text{K}$ . В связи с этим о степени радиоактивности этих вод обычно судят по гидрохимическому показателю, характеризующему суммарную концентрацию в воде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Существенное значение при этом имеет

Таблица III.2. Химический состав и радиоактивность воды некоторых рек земного шара

Название реки	Степень минерализации воды, мг/л	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , мг/л	Радиоактивность $\times 10^{-12}$ , Бк/л
Нил	119,1	11,8	6,66
Амазонка	30,0	3,3	1,85
Миссисипи	210,6	13,8	8,15
Колорадо	684,9	102,7	60,7
Миссури	419,8	38,0	22,6
Темза	358,3	12,3	7,04
Дунай	331,0	5,3	2,96
Рейн	281,2	5,2	2,96
Эльба	188,7	13,7	8,15

степень минерализации воды. Примерная радиоактивность некоторых рек земного шара в сопоставлении со степенью минерализации и концентрацией ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  приводится в табл. III.2.

Допустимым пределом радиоактивности воды открытых водоемов при любых смесях радиоактивных веществ

с неидентифицированным изотопным и процентным составом считается 1,П Бк/л<sup>7</sup>. Установлены предельно допустимые концентрации и для отдельных изотопов: для радия-226—1,85 Бк/л, для тория естественного — 0,74 Бк/л, для урана естественного — 0,05 мг/л и т. д.

#### § 4. АНАЛИЗ ВОДЫ, ЕГО ЗНАЧЕНИЕ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление показателей качества воды источника и требований, предъявляемых потребителем к используемой воде, определяет выбор надлежащей схемы обработки воды. Поэтому анализ воды источника, т. е. определение состава, концентрации и свойств содержащихся в воде компонентов, является первоочередной и чрезвычайно ответственной задачей.

Как уже сообщалось, различают химический, бактериологический и технологический анализы, соответствующие определяемым свойствам воды. В случае необходимости производят гидробиологические и радиологические исследования.

В зависимости от количества определяемых компонентов и точности их определения химический анализ бывает трех типов: полный, сокращенный и полевой.

*Полный анализ* применяется для подробной характеристики воды источника централизованного водоснабжения и вновь пускаемых в эксплуатацию артезианских скважин; он производится наиболее точными методами в стационарных лабораториях. Полным анализом определяют физические свойства, pH, ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ , а также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , F,  $\text{I}_2$ , БПК, растворенный кислород, окисляемость и сухой остаток. Этот анализ дает возможность (в открытых водоемах) опре-

тионов и анионов. По схеме полного анализа проводятся также бактериологические исследования.

Исходя из местных условий, лаборатории водопроводных станций могут дополнительно определять и другие компоненты: соли тяжелых металлов, марганец, фосфаты, радиоактивные вещества и т. п.

*Сокращенный анализ* отличается от полного отсутствием анализа на ионы  $\text{Na}^{4+}$  и  $\text{K}^+$ ; определение фтора производится при наличии эндемических заболеваний, активного хлора — только в хлорированной воде.

*Полевой анализ* применяется при массовых определениях для предварительной характеристики водоисточника и производится в полевых условиях, в ряде случаев упрощенными методами. В нем отсутствуют определения ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , а также  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , окисляемости и сухого остатка. Введены определения общей жесткости и  $\text{O}_2$ .

Результаты химических анализов воды выражаются:

1. В весовых количествах растворенных веществ в 1 л воды, мг/л (для сильно минерализованных вод — в г/л);
2. В эквивалентных количествах растворенных веществ в 1 л воды, мг-экв/л;

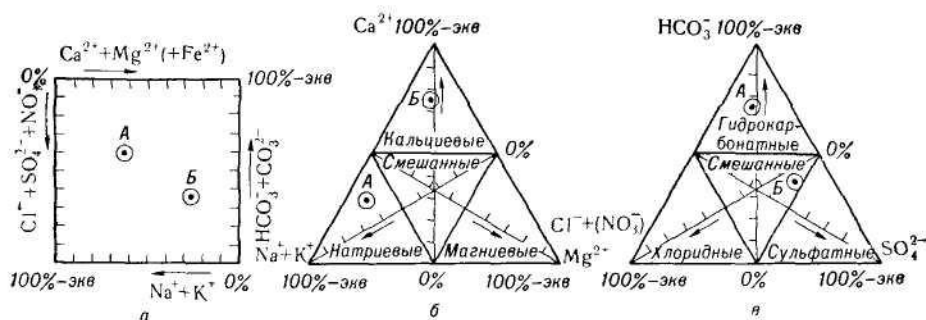


Рис. III.3 График-квадрат Н. И. Толстихина (а) и графики-треугольники катионного (б) и анионного (в) составов воды.

### 3. В процент-эквивалентах (%-экв).

Пересчет результатов анализа воды в процент-эквивалентную форму производится для сопоставления вод различной минерализации и более ясного представления о соотношениях между ионами одной и той же воды. Для вычисления процент-эквивалентов принимают сумму миллиграмм-эквивалентов анионов (или катионов), содержащихся в 1 л воды, за 100 % и вычисляют процент содержания каждого аниона (или катиона) в миллиграмм-эквивалентах по отношению к этой сумме.

Разнообразие химического состава природных вод вызывает необходимость создания способов наглядного их изображения (графиков, формул, характеристических коэффициентов и т. п.).

Из графических изображений химического состава воды широкое распространение получили графики-квадраты Н. И. Толстихина и А. А. Бродского, треугольники катионного и анионного составов (рис. III.3), сдвоенная треугольная диаграмма С. А. Дурова (рис. III.4), колонки-диаграммы (рис. III.5).

Перед использованием данных химического анализа результаты его должны быть проверены. Прежде всего проводится общий контроль анализа по эквивалентному содержанию ионов. При правильном проведении определений сумма анионов  $A$  в миллиграмм-эквивалентах на литр и сумма катионов  $K$  должны быть примерно равны.

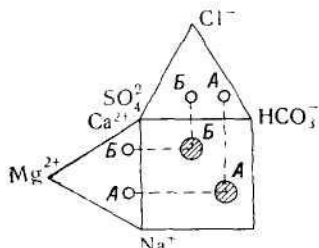
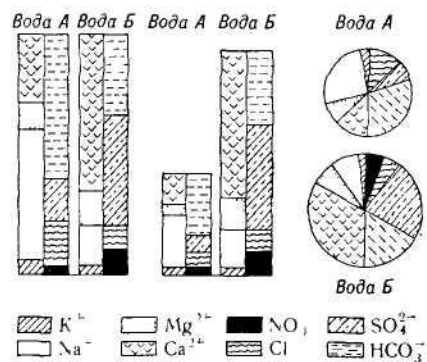


Рис. III.4. Сдвоенная треугольная диаграмма С. А. Дурова.

Рис. III.5. Колонки-диаграммы и круги-диаграммы химического состава воды.

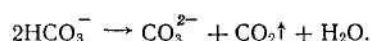


Погрешность анализа  $x$  в процентах вычисляют по формуле

$$x = [(A - K)/(A + K)]100.$$

Допустимая погрешность при минерализации воды 15—3 мг-экв/л анионов составляет  $\pm (2—10) \%$  отн.

Общий контроль может осуществляться и по сухому остатку. Сухой остаток должен численно равняться сумме весовых количеств всех растворенных веществ в виде ионов и молекул (кроме газов), так как при выпаривании воды все негазообразные растворенные вещества переходят в сухой остаток. Исключение составляет лишь ион  $\text{HCO}_3^-$ , который при выпаривании воды распадается по уравнению



В виде углекислого газа и паров воды теряется, таким образом, половина весового количества гидрокарбонат-иона. Поэтому в формулу для контроля по сухому

остатку подставляется лишь половина содержания иона  $\text{HCO}_3^-$ . Так как природная вода содержит растворенные органические вещества, переходящие в сухой остаток и не учитываемые химическим анализом, то экспериментально определенный сухой остаток всегда несколько больше вычисленного. В водах с небольшой окисляемостью это превышение, как правило, незначительно.

Существует еще целый ряд способов частичного контроля анализа воды по результатам отдельных определений, которые излагаются в специальной литературе (например, А. А. Резников и др. Методы анализа природных вод. — М.: Госгеолтехиздат, 1963. — с. 38—41).

Одних данных химического анализа воды для проектирования водоочистных сооружений, как правило, недостаточно, так как этот анализ не дает представления о том, как будут вести себя те или иные компоненты воды в процессе обработки. Эту задачу выполняет технологический анализ воды, который предусматривает определение *коагулируемости и обесцвечиваемости воды, осаждаемости взвеси, фильтруемости, обезжелезиваемости, умягчаемости, стабильности воды, показателя хлорируемости* и т. д.

Технологический анализ имеет огромное значение, что видно из следующих примеров:

1) по содержанию железа, определяемого химическим анализом, невозможно установить форму, в которой оно находится в воде, а следовательно, нельзя выбрать наиболее рациональный способ его удаления. Это достигается технологическим анализом;

2) проведение пробного коагулирования, умягчения, хлорирования и т. д. дает возможность выбрать оптимальные в технологическом отношении и экономически выгодные дозы реагентов для обработки воды;

3) содержание взвешенных веществ в воде не дает представления о крупности частичек и о скорости их осаднения. Технологический анализ определяет крупность частичек, процентное содержание отдельных фракций, давая тем самым возможность правильно запроектировать отстойные сооружения.

Технологические свойства воды определяются по специальным методикам, излагаемых в целом ряде руководств.

## ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ВОДЕ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ПИТЬЕВЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЦЕЛЕЙ

### § 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВОД ПО ОБЪЕКТАМ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Вода используется для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд, большое количество ее требуется для промышленного производства, строительства, транспорта и сельского хозяйства. Требования, предъявляемые к качеству воды, зависят от ее назначения.

Особые требования предъявляются в СССР к качеству питьевой воды, так как от этого в значительной степени зависит здоровье населения.

Качество воды, потребляемой промышленностью, во многом определяет эффективность работы предприятий, себестоимость и качество продукции.

В зависимости от целевого назначения воды различают:

- а) питьевую воду, идущую также для пищевой и бродильной промышленности;
- б) техническую воду, используемую для технологических процессов производства;
- в) воду, используемую для охлаждения агрегатов, пара, жидких и газообразных продуктов в холодильниках и конденсаторах;
- г) воду, используемую в паросиловом хозяйстве;
- д) поливную воду и др.

### § 2. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОДЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Питьевая вода. Основными требованиями, предъявляемыми к питьевой воде, является безопасность ее в бактериологическом отношении, безвредность химического состава, благоприятные органолептические свойства и пригодность для хозяйственно-бытовых нужд. Нормы качества, которым должна удовлетворять питьевая вода, установлены ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая». Если вода источника не отвечает требованиям этого ГОСТа, ее обрабатывают и доводят до норм, предусмотренных стандартом.

По бактериологическим показателям питьевая вода, поступающая к потребителям, должна соответствовать следующим требованиям и нормам:

Общее количество бактерий в 1 мл неразбавленной воды, не более	1 00
Количество бактерий группы кишечной палочки: определяемой на плотной, элективной среде с применением концен- трации бактерий на мембранных фильтрах в 1 л воды (коли-ин- декс), не более	3 •
при использовании жидких сред накопления (коли-титр), не менее	300

Показатели безвредности химического состава воды и показатели, обеспечивающие благоприятные органолептические свойства воды, включают нормы для веществ, встречающихся в природных во-

дах, добавляемых к воде в процессе ее обработки в виде реагентов и появляющихся в результате промышленного и сельскохозяйственного загрязнения водоисточников.

Показатели токсических химических веществ. Допустимые концентрации в воде химических веществ, преимущественно встречающихся в природных водах или добавляемых к воде в процессе ее обработки, не должны превышать следующих норм:

Бериллий, мг/л	0,0002
Молибден, мг/л	0,5
Мышьяк, мг/л	0,05
Нитраты (по N), мг/л	10,0
Полиакриламид, мг/л	2,0
Свинец, мг/л	0,1
Селен, мг/л	0,001
Стронций, мг/л	2,0
Фтор, мг/л	
для I и II климатических районов	1,5
для III климатического района	1,2
для IV климатического района	0,7
Уран природный и уран-238, мг/л	1,7
Радий-226, Бк/л	4,44
Стронций-90, Бк/л	14,8

Если по местным условиям осуществляется фторирование воды, содержание в ней фтора должно быть в пределах 70—80 % от указанных норм.

При применении серебра для консервирования воды содержание иона  $Ag^+$  не должно быть более 0,05 мг/л.

Допустимые концентрации в воде химических веществ, являющихся производственными и сельскохозяйственными загрязнениями водоисточников, не должны превышать нормы, установленные ГОСТ 2761—57.

По органолептическим показателям вода должна соответствовать следующим требованиям:

Запах при 20 °С и при подогревании воды до 60 °С, баллы, не более	2
Привкус при 20 °С, баллы, не более	2
Цветность по платино-кобальтовой или имитирующей шкале, градусы, не более	20
Мутность по стандартной шкале, мг/л, не более	1,5
Водородный показатель pH	6,5—8,5

По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается использование воды с цветностью до 35 град.

Вода не должна содержать различаемых невооруженным глазом водных организмов и не должна иметь на поверхности пленку.

Специфические запахи и привкусы, появляющиеся при хлорировании, не должны превышать 1 балла.

Химические вещества, влияющие на органолептические свойства воды, встречающиеся в природных водах или добавляемые к воде в процессе ее обработки, не должны превышать следующих норм:

Сухой остаток, мг/л	1000
Хлориды, мг/л	350
Сульфаты, мг/л	500
Железо ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ), мг/л	0,3
Марганец, мг/л	0,1
Медь, мг/л	1,0
Цинк, мг/л	5,0
Остаточный алюминий, мг/л	0,5
Гексаметафосфат, мг/л	3,5
Триполифосфат, мг/л	3,5
Общая жесткость, мг-экв/л	7,0

По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы содержание сухого остатка допускается до 1500 мг/л; общая жесткость не должна быть более 10 мг-экв/л.

При использовании подземных вод без установок по обезжелезиванию воды по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы содержание железа в воде, поступающей в водопроводную сеть, допускается до 1 мг/л.

При обнаружении в воде веществ, придающих привкус (сульфатов, хлоридов), сумма их концентраций, выраженная в долях от максимально допустимых концентраций каждого вещества в отдельности, не должна быть более 1.

Вода, используемая в пищевой промышленности, должна иметь такие же свойства, как и питьевая (ГОСТ 2874—73). Отдельные отрасли хозяйства предъявляют к воде свои специфические требования, вытекающие из технологии производства. Так, чтобы избежать брожения в диффузорах, в воде, идущей для сахарного производства, должны отсутствовать легко разлагающиеся органические вещества.

Для пивоваренного производства важно, чтобы содержание в воде  $\text{CaSO}_4$ , препятствующего брожению солода, было минимальным. Вода, применяемая для винокуренного производства, не должна содержать хлорид кальция и хлорид магния, отрицательно влияющие на жизнедеятельность дрожжей. Такие же требования предъявляются к воде, применяемой в молочном, консервном и других производствах пищевой промышленности.

Некоторые виды вод, используемые в сельском хозяйстве (например, вода для скота), также должны отвечать требованиям, предъявляемым к питьевой воде, хотя по таким показателям, как цветность, прозрачность и запах, требования могут быть несколько снижены.

Температура воды по возможности должна находиться в пределах 8—15 °С. Допустимая степень минерализованности воды определяется ее вкусовыми качествами.

**Техническая вода.** К используемой для разнообразных технологических целей технической воде предъявляются весьма различные требования. Различают: а) воду, используемую при добыче, отмывке,

гидротранспортировке, сортировке и обогащении полезных ископаемых и другого сырья. Подготовка такой воды сводится обычно лишь к освобождению воды от грубой взвеси; б) воду, соприкасающуюся с продукцией; в) воду, входящую в состав продукта. В последних двух случаях требования к воде специфичны и диктуются не только отдельными видами производств, но и принятой технологической схемой. В ряде случаев эти требования более высокие, чем предъявляемые к хозяйственно-питьевой воде. Так, в воде, применяемой в фотопромышленности, не допускается наличие железа, марганца, кремниевой кислоты, больших количеств хлоридов, органических веществ и т. д.

Вода, используемая в хлопчатобумажной промышленности для отбели и крашения, должна иметь малую окисляемость, прозрачность — 30 см по шрифту, цветность — не более 10—15 град.,  $pH = 7-8,5$ , содержание железа — не более 0,1 мг/л. В воде для приготовления растворов мыла, красителей, кислот и щелочей жесткость не должна превышать 0,18—0,35 мг-экв/л. К воде для льняной промышленности предъявляются те же требования, но соли жесткости в этом случае допускаются в количестве 0,7—1,4 мг-экв/л.

Вода, применяемая в шелковой промышленности, должна иметь прозрачность не ниже 30 см по шрифту, цветность — не более 10 град.,  $pH = 7-8,1$ , солей железа — следы, жесткость — не выше 0,18 мг-экв/л.

Вода, идущая на изготовление искусственного волокна, должна иметь прозрачность не менее 40 см по шрифту, жесткость не выше 0,07 мг-экв/л, железо должно практически отсутствовать.

В воде, используемой для заводнения нефтяных пластов, должно содержаться: взвешенных веществ — не более 1 мг/л, нефти — менее 1 мг/л, железа — не более 0,2 мг/л.

**Вода, используемая для охлаждения.** Вода для охлаждения производимых продуктов или работающих агрегатов не должна давать отложений и вызывать коррозии холодильного оборудования.

Пригодность воды для охлаждения зависит от соотношения целого ряда факторов: температуры воды и охлаждаемых поверхностей, величины карбонатной жесткости, содержания свободной угольной кислоты, взвешенных веществ, железа, микроорганизмов, системы водоснабжения (прямоточная или обратная) и т. д. Однако во всех случаях она должна иметь возможно более низкую температуру, обладать возможно меньшей карбонатной жесткостью и незначительной некарбонатной жесткостью, содержать минимум взвешенных веществ, быть не коррозионноактивной, в ней не должны создаваться благоприятные условия для развития биологических образований.

**Вода, используемая в паросиловом хозяйстве.** Вода для паросилового хозяйства не должна содержать примесей, способных вызвать отложение накипи, вспенивание котловой воды, унос солей с паром и коррозию металла. Опасность образования накипи заключается в ее малой теплопроводности, что приводит к ухудшению теплопередачи, перерасходу топлива, повышению температуры (перегреву) металла, вызывающему разрывы на наиболее теплонапряженных кипяточных

и экранных трубах. Кроме того, накипь нарушает циркуляцию воды в котле и может полностью закупорить трубы.

Накипь образуется вследствие термического распада гидрокарбонатов, а также увеличения концентрации других растворенных в воде солей, что связано с непрерывным выпариванием, приводящим к выпадению солей из раствора и отложению их на стенках котла.

Из накипеобразующих солей наиболее вредны те, растворимость которых с повышением температуры уменьшается, т. е. соли с отрицательным термическим коэффициентом растворимости (сульфат кальция, силикаты кальция, магнезия и карбонат кальция). Эти соли осаждаются на стенках паровых котлов, образуя котельный камень, который особенно легко отлагается на наиболее нагретых поверхностях.

Соли с положительными термическими коэффициентами растворимости ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) выпадают только из сильно концентрированных пересыщенных растворов, образуя накипь в виде рыхлого шлама, отлагающуюся преимущественно на более холодных поверхностях. Однако присутствие этих солей уменьшает растворимость соответствующих солей кальция и магнезии, усиливая таким образом накипеобразование.

Весьма нежелательным является вспенивание воды в котлах, приводящее к загрязнению пара и отложению увлеченных паром примесей на лопатках турбин. Образование стойкой пены вызывается наличием в воде щелочей, фосфатов, смазочных масел, нефти. Особенно устойчивы пены в присутствии поверхностно-активных коллоидных веществ.

Поскольку все накипеобразователи проходят стадию коллоидного раствора, всегда существует возможность загрязнения пара этими солями. Таким образом, борьба с образованием накипи способствует повышению чистоты образующегося пара.

Щелочи, являясь сильными пептизаторами, переводят грубодисперсные вещества в коллоидное состояние, усиливая тем самым опасность загрязнения пара. Однако для предотвращения коррозии металла питательная вода должна обладать некоторой щелочностью, так как наличие щелочи в воде существенно уменьшает растворимость соединений железа. Вследствие этого  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , переходящий в воду из-за коррозии, быстро выделяется из раствора и оседает на поверхности металла, образуя плотную защитную пленку. В результате эксплуатационных наблюдений рекомендовано поддерживать минимальное содержание щелочи в питательной воде в пределах 25—50 мг/л  $\text{NaOH}$ .

Особо нежелательным является наличие кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , способной создавать плотные накипи с очень низкой теплопроводностью. При выносе с паром кислота образует твердые отложения на лопатках турбин, снижающие мощность турбин и требующие частых остановок для чистки.

Коррозия паросилового оборудования может вызвать образование точечных изъязвлений, сквозных свищей, разрушение металла. В основном она носит электрохимический характер и может быть следствием действия растворенных в воде кислорода, минеральных и органических кислот, разнородности структуры металла, а также результатом контакта разнородных металлов.

Содержание кислорода в воде, идущей для питания котлов низкого давления, не должно быть выше 3 мг/л, а в воде для котлов среднего и высокого давлений кислород должен отсутствовать.

**Поливная вода.** Используемая для орошения почв поливная вода должна содержать незначительное количество минеральных солей, так как в противном случае возникает опасность засоления почв в результате испарения воды и аккумуляции содержащихся в ней солей. В то же время допустимые величины минерализации могут меняться в широких пределах в зависимости от условий полива, дренажа, метеорологических и агротехнических факторов.

Вода с минерализацией до 1 г/л пригодна для орошения во всех случаях. При плохих условиях дренажа и плохо фильтрующих грунтах предельное содержание солей не должно превышать 1,5 г/л.

## РАЗДЕЛ IV ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

---

### Глава IV.1

#### ПРИНЦИПЫ ПОДХОДА К ВЫБОРУ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Необходимость обработки воды возникает в том случае, когда качество воды природных источников не удовлетворяет предъявляемым к нему требованиям. Такое несоответствие может быть временным (в том числе сезонным) или постоянным. Характер и степень несоответствия качества воды источника требованиям потребителя определяет выбор методов обработки воды. Если при этом могут быть использованы различные методы очистки, то выбор их производится на основе технико-экономических расчетов.

Химические, физические и физико-химические процессы, используемые при подготовке воды, можно разделить на два больших класса. К первому классу относятся процессы, связанные с корректированием физических и химических свойств воды. Второй класс объединяет процессы, обеспечивающие обеззараживание воды, т. е. освобождение ее от болезнетворных бактерий и микроорганизмов. Несмотря на принципиальное различие задач, выполняемых при осуществлении этих процессов, последние могут быть общими в зависимости от фазово-дисперсного состояния минеральных, органических и биологических примесей воды.

Как уже сообщалось (глава I. 3), разнообразные по химической и физической характеристике примеси природных и сточных вод могут быть разделены на четыре группы. В основу технологии очистки воды от примесей каждой группы положены процессы, протекающие под воздействием сил, наиболее эффективно влияющих на данную дисперсную систему.

К первой группе загрязнений относятся взвешенные в воде вещества в пределах от тонких взвесей до крупных частичек. К этой группе принадлежат также бактериальные взвеси и другие биологические загрязнения. Удаления этих примесей — осветление воды — можно достигнуть применением безреагентных и реагентных методов. Осветление и частичное обесцвечивание (устранение окраски) воды безреагентным методом происходит при длительном ее *отстаивании* в открытых бассейнах — отстойниках или водохранилищах. Для осветления воды (и то неполного) необходимо отстаивание не менее 1—2 суток, для частичного обесцвечивания воды — 1—2 и более месяцев. В связи с этим такой метод применяется относительно редко, в основном для предварительного отстаивания воды, содержащей большое количество грубодисперсных примесей.

В настоящее время для безреагентного удаления грубодисперсных примесей (фитопланктона и др.) применяется *фильтрование через сет-*

ки, микропроцеживание и т. п. Удаление тонких взвесей осуществляется *центрифугированием*.

Реагентный метод осветления и обесцвечивания воды основан на применении специальных химических веществ — коагулянтов и флокулянтов — и называется *коагулированием*. В результате коагулирования в воде образуются хлопья, включающие взвешенные и коллоидные частички, придающие воде мутность и цветность, фитопланктон и бактерии. Более крупные, чем природные примеси, хлопья-агрегаты осаждаются значительно быстрее и обеспечивают более полное осветление, обесцвечивание и обеззараживание воды.

После осаждения основной массы взвеси процессы осветления и обесцвечивания воды обычно завершаются фильтрованием, при котором воду пропускают через слой зернистого материала (чаще всего песка или антрацита) с гранулами различной крупности. Различают *медленное* и *скорое фильтрование*. Характерной особенностью первого являются весьма малые скорости фильтрования (0,1—0,3 м/ч), применение фильтрующего материала (обычно кварцевого речного песка) с мелкими фракциями (0,25—0,35 мм) и отсутствие предварительного коагулирования. Во втором случае скорость фильтрования значительно выше (обычно 5—12 м/ч), используются более крупные фракции фильтрующего материала (0,5—2 мм и больше), а вода предварительно обрабатывается коагулянтом.

Процесс осветления и обесцвечивания воды является наиболее распространенным, уступая по массовости только обеззараживанию. В процессе осветления и обесцвечивания вода одновременно освобождается от значительного количества бактерий (при фильтровании задерживается до 98—99 % всех бактерий), т. е. частично обеззараживается. Обеззараживание воды является обязательным при санитарной ненадежности источника, используемого для питьевых целей. Оно осуществляется практически во всех случаях, когда вода забирается из открытого водоема.

Обеззараживание можно рассматривать и как вполне самостоятельный и часто единственный процесс обработки воды. В таком виде он применяется на водопроводах, источником которых являются бесцветные прозрачные поверхностные или подземные воды. Обеззараживание воды может осуществляться двумя основными методами: реагентным и безреагентным.

Реагентными методами называются такие, при которых для обеззараживания воды применяются химические вещества, вызывающие гибель микроорганизмов (дезинфектанты). Такими веществами являются многие *окислители* (хлор, озон), а также некоторые *соли тяжелых металлов* (в основном серебра и меди). Соли меди из-за своей ядовитости для организма человека применяются лишь при обработке воды, идущей для технических нужд (борьба с обрастанием поверхностей), а также как средство борьбы с цветением воды в открытых водоемах. К реагентным методам обеззараживания воды относятся также *использование замутнителей* (монтмориллонит, палыгорскит и др.), обладающих адгезионными свойствами в отношении бактерий, вирусов, спор. Последующее удаление этой взвеси освобождает воду от микроорганизмов.

При безреагентных методах обеззараживания вода подвергается воздействию *ультрафиолетовых лучей, ультразвуковых волн, высокой температуры, токов высокой частоты, гамма-лучей* и других физических факторов.

Таким образом, в основе используемых методов для очистки воды от веществ первой группы лежат физико-химические процессы: агрегация при помощи коагулянтов и флокулянтов, адгезия на поверхности зернистых инертных загрузок, а также флотация. При наличии биологических загрязнений применяются также окислители, соли тяжелых металлов, электромагнитные излучения и ультразвук.

Вторая группа загрязнений воды включает разные типы гидрофильных и гидрофобных систем, высокомолекулярные вещества и детергенты, меняющие в зависимости от условий агрегатное состояние. Для удаления их из воды применяется *обработка хлором, озоном* и другими окислителями. В результате снижается цветность воды, разрушаются гидрофильные коллоиды, проявляющие защитные свойства по отношению к гидрофобным примесям воды, чем создаются благоприятные условия для последующего *коагулирования*, образования и осаждения хлопьев, уничтожаются микроорганизмы.

Наиболее полное удаление коллоидных примесей и обесцвечивание воды достигаются с помощью коагулянтов. Степень и скорость гидролиза коагулянтов в воде зависит от ее pH, солевого состава и температуры. Особенно чувствителен к этим факторам алюминиевый коагулянт  $Al_2(SO_4)_3$ , наименее чувствителен — железный коагулянт. Использование смешанного алюможелезного коагулянта дает возможность задерживать более широкую гамму загрязнений; при этом коагулянт обладает преимуществами каждого из компонентов и дает возможность проводить коагулирование воды в более широком интервале pH и температур. Применение вместе с коагулянтами небольших добавок флокулянтов (активная кремниевая кислота, полиакриламид и др.) способствует повышению эффекта коагулирования: ускоряет образование хлопьев, улучшает их структуру, приводит к быстрому и эффективному осветлению воды.

Хорошие результаты очистки воды от коллоидных загрязнений обеспечивает *контактная коагуляция* (безотстойное фильтрование).

Вещества, относящиеся к третьей группе загрязнений воды, являются молекулярными растворами. Для их удаления из воды наиболее эффективны процессы *аэрирования, окисления, адсорбции*.

Растворенные в воде газы и летучие органические вещества (легкие бензины, некоторые органические сернистые соединения, низкомолекулярные эфиры и карбонильные соединения и т. п.) устраняются из воды *аэрированием* (фонтанированием, дождеванием, барботированием), а также *обработкой* воды соответствующими *химическими реагентами*. Для удаления сероводорода воду обрабатывают хлором, для связывания избыточной угольной кислоты — известковым раствором, мелом или фильтруют через мраморную крошку. При избытке кислорода его удаляют фильтрованием через железную стружку, обработкой сульфитом натрия или другими реагентами.

Растворенные в воде одноатомные и многоатомные фенолы, гуминовые и фульвокислоты разрушаются под действием сильных окислителей.

Многие загрязнения, входящие в третью группу, удаляются из воды при помощи *активных углей*. Этот способ очистки основывается на том, что примеси воды вступают в молекулярное взаимодействие с высокоразвитой поверхностью угля и закрепляются на ней. На углях хорошо сорбируются гидрофобные соединения, к которым относятся растворимые в воде углеводороды нефти, ароматические углеводороды и их производные (хлорфенол), хлорированные углеводороды и другие малорастворимые в воде соединения. Для извлечения из воды низкомолекулярных соединений применяются мелкопористые угли (марки КАД и БАУ), для удаления веществ с более крупными молекулами (например, фульвокислот и гуминовых кислот) используются крупнопористые угли (марки ОУ и А).

Устранение запахов и привкусов осуществляется различными методами в зависимости от их происхождения. Появление запахов и привкусов естественного происхождения, вызываемых продуктами жизнедеятельности микроорганизмов и их отмиранием, можно предупредить обработкой водоемов *медным купоросом*. Аналогичные запахи в водопроводной воде устраняют с помощью *сильных окислителей* (озона, оксида хлора (II) и др.) или *адсорбентов* (например, активных углей).

Применение *хлорирования с аммонизацией* (вместо одного хлорирования) для воды, содержащей фенол и другие производные бензола, препятствует возникновению в ней хлорфенольных запахов и привкусов.

Запахи и привкусы, обусловленные наличием растворенных газов или солей, удаляются соответствующими *методами дегазации и обессоливания*.

К четвертой группе загрязнений относятся электролиты. Устранение их из воды основано на связывании ионов в малорастворимые и слабодиссоциированные соединения с помощью добавляемых в воду реагентов. При выборе реагентов целесообразно исходить из величин произведения растворимости образующихся соединений. В случае малых их значений полнота очистки возрастает, особенно при избытке иона-осадителя.

Для удаления загрязнений четвертой группы широко используются *ионообменные реакции*, протекающие на поверхности ионообменных смол. Эти процессы рационально использовать в случаях, когда удаляемые ионы необходимо удерживать на нерастворимом материале, заменив их ионами, безвредными для последующего использования воды.

Воду от нежелательных ионов можно освободить путем ее *испарения, перевода в твердую фазу* (вымораживание, получение газогидратов) или добавлением несмешивающегося с водой растворителя для образования двух фаз, используя неравномерность распределения ионов между этими фазами (*экстракция*). В некоторых случаях целесообразно использовать подвижность ионов в электрическом поле (*электродиализ*).

Умягчение воды, т. е. удаление из нее катионов кальция и магния, обуславливающих жесткость воды, осуществляется *термическими, реагентными и ионообменными методами*.

Термические методы умягчения основаны на переводе гидрокарбонатов кальция и магния в малорастворимые карбонаты, выпадающие в осадок при кипячении.

Реагентными методами умягчения воды растворимые соли кальция и магния с помощью химических реагентов переводятся в нерастворимые соединения, образующие взвеси, которые удаляются отстаиванием и фильтрованием. Наиболее распространенный способ — известково-содовый.

Умягчение воды ионообменным методом осуществляется фильтрованием ее через Na- или H-катионит, в результате чего ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , находящиеся в воде, обмениваются на ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{H}^+$ .

В последнее время получил распространение новый метод, заключающийся в пропускании подлежащей умягчению воды через магнитные или электромагнитные приборы. В результате такой обработки жесткость воды не изменяется, но осадки выпадают в виде мелких кристалликов подвижного шлама, который не прилипает к поверхности нагрева и легко удаляется при продувании.

Обессоливания (удаления всех растворенных в ней солей) и опреснения воды (уменьшения содержания растворенных солей до предела, делающего воду пригодной для питьевых и хозяйственных нужд) можно достигнуть *термической обработкой, электрохимическим путем, методом ионного обмена, газогидратным способом, экстракцией, обратным осмосом и др.*

Удаление железа и марганца достигается следующими способами. При наличии в воде железа в виде гидрокарбоната обезжелезивание осуществляется с помощью *аэрирования* и дальнейшего отстаивания или фильтрования. Коллоидные органические соединения железа удаляются *хлорированием* с последующей обработкой коагулянтами. Обезжелезивание воды, содержащей железо в виде некарбонатных солей, достигается фильтрованием ее через H-, Na- или Ca-катиониты.

Соединения марганца (II), как и железа, Окисляют кислородом воздуха, переводя его в марганец (III). Марганец также можно удалить фильтрованием через песок или пиролюзит с предварительным подщелачиванием воды известью, обработкой воды железными коагулянтами или фильтрованием через Mn-катионит.

Удаление тяжелых металлов (свинца, меди и др.), а также ядовитых и отравляющих веществ, обладающих высокой токсичностью даже в очень малых концентрациях, требует тщательно подобранных комбинированных методов очистки, основанных на процессах дистилляции, отстаивания, фильтрования, коагулирования, окисления, осаждения, адсорбции, ионного обмена и др.

Все примеси, загрязняющие водоемы, полностью охватываются четырьмя группами предлагаемой классификации. Используя особенности, характеризующие каждую группу веществ, можно находить эффективные способы удаления всего комплекса примесей воды с помощью небольшого числа элементов очистных сооружений.

**ОБРАБОТКА ВОДЫ КОАГУЛЯНТАМИ**

Целью коагулирования является освобождение воды от придающих ей мутность и окраску примесей, физико-химические свойства которых не позволяют или делают нерациональным удаление их методом безреагентного отстаивания или фильтрования.

Методом коагулирования из воды удаляются грубодисперсные и коллоидные примеси. В грубодисперсном (взвешенном) состоянии находятся глинистые, кварцевые, известковые и гипсовые частички, вещества животного и растительного происхождения; в коллоидном — частички глин, соединения кремния и железа, сера, продукты жизнедеятельности и распада микроорганизмов, гумусовые вещества.

Способность гумуса образовывать органоминеральные комплексы преимущественно адсорбционного характера определяет устойчивость муты многих природных вод. Чисто неорганическая муть природных вод обладает невысокой устойчивостью. Если же неорганические частички адсорбируют гумины, получается устойчивая окрашенная муть, затрудняющая очистку воды. Таким образом, неорганическая муть природных вод представляет собой золи и тонкодисперсные суспензии, часто защищенные адсорбированными на них органическими коллоидами.

Органические коллоиды воды, кроме продуктов неполного разложения животных и растительных организмов, в основном представляют собой коллоидно-диспергированный гумус почвы. Из физико-химических свойств удаляемых коагулированием веществ наибольшее значение для целей водообработки имеют те, которые характеризуют их как коллоидную систему, поскольку осветление и обесцвечивание воды производится коагуляцией или сорбцией на коагулирующих гидроксидов металлов окрашивающих и мутнящих воду веществ.

Важной особенностью коагулирования является то, что кроме решения основной указанной выше задачи с его помощью можно достигать также заметного удаления некоторых истинно растворенных примесей.

Коагулирование воды производится добавлением к ней минеральных солей с гидролизующимися катионами или анодным растворением металлов.

Коагулянты в большинстве случаев представляют собой соли слабых оснований и сильных кислот. При растворении в воде они гидролизуются, т. е. взаимодействуют с гидроксильными ионами, присутствующими в воде вследствие ее электролитической диссоциации. В результате этого образуются малорастворимые основания алюминия или железа.

Растворимость гидроксидов алюминия и железа чрезвычайно мала. Они выделяются из раствора, образуя коллоидные частички, которые под влиянием находящихся в воде электролитов коагулируют, т. е. укрупняются вследствие взаимного слипания. В результате этого образуются более или менее крупные хлопья, выпадающие в осадок вместе с коллоидами и тонкодисперсными взвесями, загрязняющими воду.

Таким образом, процесс, который известен под названием «коагулирование воды», состоит из трех стадий: гидролиза коагулянтов и образования разбавленных золь гидроксидов; взаимодействия золь гидроксидов с коллоидами и взвесями воды и коагуляции золь; процесса хлопьеобразования и удаления из воды образовавшихся агрегатов.

## § 1. КОАГУЛЯНТЫ

В качестве коагулянтов применяются в основном соли алюминия и железа: сульфат алюминия, сульфат железа (II и III), хлорид железа, оксихлорид алюминия, алюминат натрия, а также смеси солей алюминия и железа в разных соотношениях.

**Соли алюминия.** Виды и состав коагулянтов на основе солей алюминия приведены в табл. IV. 1.

**Сульфат алюминия** является основным коагулянтом, применяющимся для осветления и обесцвечивания воды. Этому способствует его относительно низкая стоимость, простота получения, хорошая растворимость, отсутствие особых требований к обращению с сухим и растворенным продуктом, высокая эффективность при очистке воды.

Очищенный сульфат алюминия представляет собой плиты серовато-желтого цвета. Его плотность—1,62 г/см<sup>3</sup>, растворимость в воде при температуре 20 °C составляет 267 г/л, объемная насыпная масса— 1,05—1,1 т/м<sup>3</sup>.

Содержание в неочищенном сульфате алюминия (глинозем сернокислый неочищенный) до 23—25 % нерастворенного осадка приводит к усложнению работы водоочистных станций. Вследствие этого его применение ограничено и может представить интерес только в случае обработки маломутных вод.

Недостатком сульфата алюминия является его чувствительность к температуре и pH обрабатываемой воды.

**Алюминат натрия** получают растворением гидроксида или оксида алюминия в растворе едкого натра. В отличие от сульфата алюминия алюминат натрия — щелочной реагент, его использование дает возможность получить воду с показателем стабильности, близким к единице. Применение алюмината натрия вследствие его довольно

Таблица IV.1. Коагулянты на основе солей алюминия

Коагулянт	Содержание, % мас.	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нерастворимых примесей
Сульфат алюминия Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O		
очищенный (ГОСТ 12966—75)	>14,0	<0,7
неочищенный (ГОСТ 5155—74)	>9,5	<23
Алюминат натрия NaAlO <sub>2</sub>	45—55	6—8
Оксихлорид алюминия Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>(6-n)</sub>	40—44	—
Квасцы		
алюмокалневые KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	10,2—10,7	0,4—0,2
аммонийные NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	11,0—11,2	—

Таблица IV.2. Коагулянты на основе солей железа

Коагулянт	Содержание, % мас.	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нерастворимых примесей
Хлорид железа FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (ГОСТ 11159—65)	>95	—
Сульфат железа (II) FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (ГОСТ 6981—75)	>47	<1
Хлорированный сульфат железа Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +FeCl <sub>3</sub>	—	—
Сульфат железа (III) (ВТУ МХП 3876—53) Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	68—76	<40

высокой стоимости ограничивается случаями низких значений pH обрабатываемой воды (обычно кислые сточные воды).

Оксид хлорид алюминия представляет собой зеленоватые кристаллы; готовится растворением свежесоздаваемого гидроксида алюминия в разбавленной соляной кислоте. В нашей стране промышленностью не производится.

Коагулянт имеет по сравнению с сульфатом алюминия целый ряд преимуществ, делающих его применение весьма перспективным: большее (в 3 раза) содержание водорастворимого алюминия, высокая эффективность как в щелочной, так и в кислой среде, меньшая степень снижения щелочности воды и повышения ее солесодержания, большая скорость хлопьеобразования и осаждения коагулированной взвеси, меньший расход коагулянта при обработке малоцветных вод, небольшое количество остаточного алюминия в обработанной воде.

**Соли железа.** Виды и состав коагулянтов на основе солей железа приведены в табл. IV. 2.

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ по сравнению с солями алюминия: более широкий диапазон оптимальных значений pH и солевого состава обрабатываемой воды, лучшее действие при низких температурах, большая прочность и гидравлическая крупность хлопьев. К недостаткам коагулянтов относятся: корродирующее действие растворов на аппаратуру, менее развитая поверхность хлопьев, образование с органическими соединениями сильно окрашенных растворимых комплексов.

Хлорид железа представляет собой темные кристаллы с металлическим блеском, очень гигроскопичные.

Сульфат железа (II) представляет собой прозрачные кристаллы зеленого цвета, сравнительно легко буреющие на воздухе в результате окисления ионов Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>.

Недостатком использования сульфата железа (II) является необходимость заблаговременного перевода двухвалентного железа в трехвалентное в связи с тем, что окисление Fe(OH)<sub>2</sub>, образовавшегося в результате гидролиза сульфата железа (II) растворенным в воде кислородом, протекает медленно в нейтральной или кислой среде. Это приводит к неполному осаждению гидроксида (II) и неудовлетворительному ходу коагуляции. Поэтому в технике водообработки при ис-

пользовании сульфата железа (II) вводят в воду известь или сильный окислитель (например, хлор).

Лучшие результаты при использовании в качестве коагулянта сульфата железа (II) достигаются при окислении двухвалентного железа хлором и смещении равновесия гидролиза последующим подщелачиванием воды известью. Расход сульфата железа (II) при добавлении только хлора уменьшается в 1,5—2 раза, а при добавлении одной извести— уменьшается примерно в 2,5 раза. Самостоятельное применение сульфата железа (II) рекомендуется лишь при pH воды более 9.

Сульфат железа (III) получают обработкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  серной кислотой.

В настоящее время сульфат железа (III) оценивается как один из перспективных видов коагулянтов.

Смешанный коагулянт получают в результате смешения растворов сульфата алюминия и хлорида железа в соотношениях  $\text{FeCl}_3: \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:1$  или  $2:1$  (по массе).

Вместо предварительного смешения раствора сульфата алюминия и хлорида железа эти реагенты можно дозировать в смеситель отдельно, получая необходимую смесь непосредственно в очищаемой воде.

В процессе коагулирования происходит адсорбция коллоидного гидроксида алюминия на гидроксиде железа, совместное хлопьеобразование и осаждение. Поэтому эффект очистки воды смешанным коагулянтом определяется в основном свойствами гидроксида железа.

Смешанный коагулянт имеет все положительные свойства железных щажулянтов.

В то же время применение смешанного коагулянта обеспечивает по сравнению с использованием одного хлорида железа более равномерное осаждение хлопьев, более полное осветление воды в отстойниках, меньшую нагрузку на фильтры, увеличение длительности межпромывочного периода.

## § 2. ГИДРОЛИЗ КОАГУЛЯНТОВ

*Гидролиз солей-коагулянтов* в значительной мере определяет границы применимости их в различных условиях водоочистки. Полнота протекания гидролиза оказывает большое влияние на весь дальнейший ход процесса коагулирования, тем более, что с технологической и санитарно-гигиенической точек зрения содержание даже небольших количеств солей-коагулянтов в очищенной воде недопустимо (ГОСТ 2874—73). Рассмотрим общие закономерности протекания процесса гидролиза солей-коагулянтов.

Гидролиз коагулянтов, как солей слабых многоосновных оснований и сильных кислот, протекает в несколько стадий:

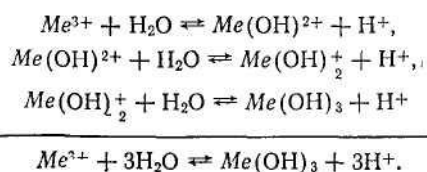


Таблица IV.3. Растворимость гидроксидов металлов при 18 °C

Гидроксиды металлов	PP	Растворимость, моль/л	Растворимость, г/100 мл H <sub>2</sub> O
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$2,26 \cdot 10^{-8}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,13 \cdot 10^{-9}$

Скорость гидролиза ( $v_2$ ) пропорциональна молярной концентрации катионов металла  $[Me^{3+}]$ , поскольку величину  $[H_2O]$  в данной реакции можно считать постоянной:

$$v_2 = K[Me^{3+}],$$

где  $K$  — константа скорости гидролиза.

С повышением температуры скорость гидролиза, как и всех химических реакций, возрастает примерно в два раза на каждые 10° C.

Равновесие гидролиза характеризуется константой гидролиза  $K_{гидр}$ :

$$K_{гидр} = ([Me(OH)_3][H^+]^3) / [Me^{3+}].$$

Из уравнения видим, что гидролиз увеличивается с разбавлением соли (коагулянта), так как уменьшается величина  $[Me^{3+}]$ .

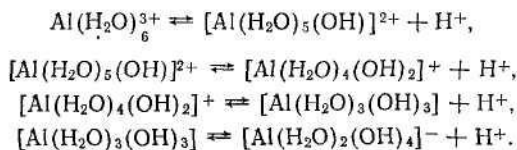
В уравнении равновесия гидролиза правая часть есть величина, обратная выражению  $[Me^{3+}] / ([Me(OH)_3][H^+]^3) = K_k$ , представляющему собой константу диссоциации гидроксида металла (в кислой среде) (см. дальше). Исходя из этого

$$K_{гидр} = 1/K_k,$$

т. е. большему гидролизу подвержены коагулянты, образующие гидроксид с меньшей константой диссоциации или с меньшим значением произведения растворимости:  $PP = K_k [Me(OH)_3]$  (табл. IV. 3).

Из приведенных в табл. IV.3 величин следует, что гидролиз солей железа (III) должен проходить полнее, чем солей алюминия, и значительно полнее гидролиза солей железа (II).

Катионы металлов обычно сильно гидратированы, и реакции гидролиза таких аквакомплексов в настоящее время представляют как ступенчатое отщепление протонов от молекул воды. Например, для  $Al(H_2O)_6^{3+}$ :



Продуктами реакций гидролиза являются оксигидраты (гидроксокомплексы)<sup>8</sup> и малорастворимые основные соли.

Величина pH, при которой продукты гидролиза выделяются в осадок, зависит от многих физико-химических условий.

Для гидроксида трехвалентного катиона металла

$$pH = 1/3 \lg PP - \lg K_w - 1/3 \lg a_{Me^{3+}} + 3,$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды;  $a$  — активность иона  $Me^{3+}$  в растворе.

Из приведенного уравнения следует, что возрастание концентрации соли и связанное с этим увеличение активности катиона металла сдвигает рН гидратообразования в сторону меньших значений. Наличие в растворе посторонних веществ, меняющих средний коэффициент активности, также влияет на рН гидратообразования.

Если образующуюся при гидролизе металла основную соль представить общей суммой  $x$  молекул нормальной соли и  $y$  молекул гидроксида  $x(Me^{v+}A^{v-}) + yX$   $[AlFe(OH)_3]$ , то рН, при котором происходит выделение основных солей, можно вычислить по уравнению.

$$pH = \frac{1}{3}y \lg PP - [(x + y)/3y][\lg a_{Me} + 3 - (x/3y)\lg a_A - z_A - \lg K_w],$$

где  $z_A$  — валентность анионов.

Как следует из уравнения, рН образования основных солей зависит не только от активности катиона металла, но и от активности присутствующих анионов  $a_A$ . Пользуясь указанными уравнениями, можно определить — основная соль или гидроксид будет выпадать в осадок при заданном значении рН.

Значение рН, при котором гидроксид алюминия имеет минимальную растворимость, лежит в пределах 6,5—7,5. Осаждение гидроксида алюминия начинается при рН = 3 и достигает полноты при рН = 7. При дальнейшем повышении рН осадок начинает растворяться, причем растворение становится заметным при рН = 9. Гидроксиды железа (II) и (III) начинают осаждаться соответственно при рН=1,5—2,3 и рН = 6,5—7,5, достигая полноты осаждения при рН = 4,1 и 9,7.

На рис. IV. 1 представлена диаграмма примерного распределения продуктов гидролиза сульфата алюминия в широком диапазоне рН обрабатываемой воды. Кроме указанных на рисунке, предполагается формирование  $[Al(H_2O)_5OH]SO_4$ ,  $[Al(H_2O)_4(OH)_2]2SO_4$  и других продуктов.

На рис. IV.2 приведено примерное распределение продуктов гидролиза железа (III) в зависимости от рН воды.

Прохождение процесса гидролиза сопровождается накоплением в воде ионов  $H^+$ , что приводит согласно уравнению реакции к замедлению процесса, проходящего слева направо, т. е. процесс гидролиза солей-

коагулянтов замедляется и проходит неполно. Поэтому

необходимым условием наиболее полного прохождения процесса гидролиза является связывание ионов  $H^+$  в недиссоциированные молекулы и удаление из сферы реакции образующегося гидроксида металла.

Функцию связывания образующихся ионов водорода выполняют присутствующие в воде ионы  $HCO_3^-$ :



Вследствие этого суммарную реакцию

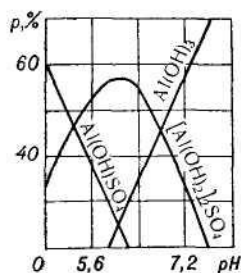


Рис. IV.1. Процентное распределение  $p$  продуктов гидролиза  $Al_2(SO_4)_3$  в зависимости от рН воды.

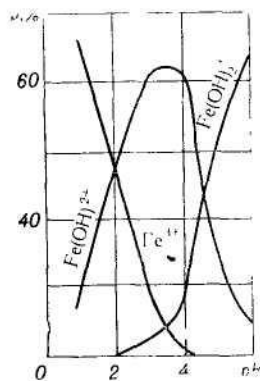
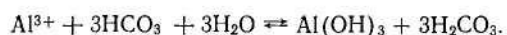


Рис. IV.2. Процентное распределение  $p$  продуктов гидролиза железа (III) в зависимости от рН воды.

гидролиза сульфата алюминия при наличии ионов  $\text{HCO}_3^-$  можно представить уравнением



Ионы  $\text{HCO}_3^-$  вместе с растворенной в воде угольной кислотой образуют буферную систему с рН, близким к нейтральному.

Добавление небольших количеств кислоты или щелочи к такой системе не изменяет заметно величину ее рН до тех пор, пока не будет исчерпана емкость буферной системы, определяющаяся количеством карбонатов в воде. Благодаря такой буферной системе возможен полный гидролиз коагулянта и образование коллоидного раствора гидроксида металла. При больших концентрациях коагулянта величина щелочности природной воды может оказаться недостаточной для связывания водорода, что необходимо для успешного протекания гидролиза коагулянта. Поэтому воду перед добавлением коагулянта *подщелачивают* введением извести, соды и т. п. В первом случае эффект подщелачивания объясняется связыванием ионов  $\text{H}^+$  гидроксильными ионами извести, во втором случае — связывание ионов  $\text{H}^+$  в ионы  $\text{HCO}_3^-$ . Применение кальцинированной соды возможно только для воды, используемой для технических нужд.

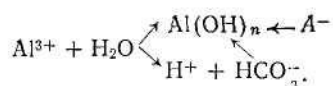
Зная щелочность обрабатываемой воды и дозу введенного коагулянта, можно подсчитать количество извести или соды, необходимое для гидролиза и обеспечения резервной остаточной щелочности, равной 1 мг-экв:

$$x = D(6/342) - \text{Щ} + 1 = 0,0175D - \text{Щ} + 1,$$

где  $x$  — доза щелочи, обеспечивающая нормальное протекание гидролиза, мг-экв/л;  $D$  — доза сульфата алюминия, мг/л;  $\text{Щ}$  — щелочность исходной воды, мг-экв/л.

Чтобы выразить  $x$  в миллиграммах на литр, его умножают на 28 (миллиграмм-эквивалент извести) или на 53 (миллиграмм-эквивалент соды).

Таким образом, весь комплекс реакций, протекающих при гидролизе солей-коагулянтов, можно представить на примере соли алюминия следующей схемой:



Кроме собственно гидролиза схема включает три реакции: нейтрализацию катионов водорода ( $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ); образование гидроксид-гидрокарбонатных соединений алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_n + \text{HCO}_3^-$ ) и основных солей алюминия с другими анионами воды ( $\text{Al}(\text{OH})_n + \text{A}^-$ ). Для определенных условий очистки воды в системе этих реакций существует динамическое равновесие.

При низких температурах воды (0—5° С) гидролиз алюминиевого коагулянта значительно замедляется, хлопьеобразование часто не успевает закончиться на очистных сооружениях. Такое явление характерно для очистки высокоцветных маломутных вод в зимний период.

Образующиеся легкие хлопья гидроксида алюминия практически не оседают в отстойниках, поэтому основная нагрузка приходится на фильтры, которые в этих условиях не обеспечивают требуемую степень очистки воды. В это время более пригодны железные коагулянты.

В домовых водопроводных сетях, а также в емкостях со стоячей водой температура воды обычно повышается и создаются благоприятные условия для коагулирования и выпадения в осадок гидроксида алюминия. Это явление, носящее название «отлежки» коагулянта, наблюдается при содержании в обрабатываемой воде более 0,4 мг/л остаточного алюминия. Содержание иона алюминия в очищенной воде качественно характеризует протекание коагулирования и является важным показателем при оценке глубины ее очистки.

### § 3. ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОАГУЛИРОВАНИИ ВОДЫ

Следует различать два типа структур дисперсной фазы: первичные и вторичные. *Первичная структура* — это структура отдельных частиц золь и суспензий. С ней связаны электрические и молекулярно-кинетические свойства частиц, их гидратация. *Вторичная структура* возникает вследствие взаимодействия отдельных частиц, ее также называют *сверхмицеллярной*. От вторичной структуры зависит объем и механические свойства осадков.

Структура выделяющихся из раствора частиц зависит от скорости двух одновременно протекающих процессов: скорости упорядочения (ориентации) и скорости агрегирования молекул. Если быстрее протекает второй процесс, то возникает аморфная фаза. Если, наоборот, скорость первого процесса больше, то могут образоваться кристаллические частички. При большом пересыщении главную роль играет скорость агрегации.

Скорость ориентации гидроксидов металлов понижается с увеличением числа гидроксильных ионов, связанных с атомами металла. Поэтому гидроксиды двухвалентных металлов получают кристаллической формы, а гидроксиды трехвалентных металлов — алюминия и железа — выделяются главным образом в аморфном виде.

Выделение твердой фазы гидроксида металла является первой ступенью образования коллоидных частиц.

Частицы гидроксидов металлов имеют сильно развитую поверхность и обладают большой адсорбционной способностью, что дает возможность им поглощать из раствора те или иные ионы. Общие правила адсорбции ионов твердой фазой из водного раствора сохраняются и в данном случае: из воды адсорбируются преимущественно те ионы, которые сильнее уменьшают свободную энергию поверхности твердой фазы и, кроме того, входят в состав вещества

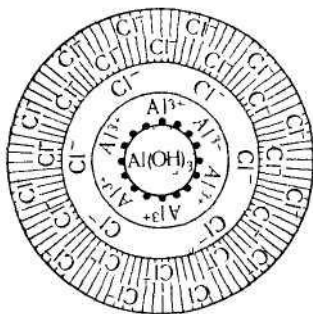
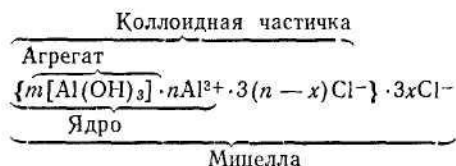


Рис IV 3. Схематическое изображение мицеллы гидроксида алюминия.

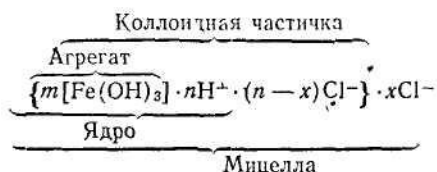
На рис. IV.3 схематически изображена мицелла гидроксида алю-

миния, полученного в результате гидролиза хлорида алюминия. Как видим, коллоидная частичка золя гидроксида алюминия состоит из ядра, образованного гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (агрегат) и адсорбционно связанных с ним потенциалообразующих ионов алюминия  $n\text{Al}^{3+}$ , и некоторого количества ионов хлора  $3(n-x)\text{Cl}^-$ , меньшего, чем число ионов  $\text{Al}^{3+}$ , в результате чего коллоидная частичка имеет положительный заряд. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  и входящие в состав частички противоионы  $\text{Cl}^-$  образуют штерновский слой. Остальные ионы хлора  $3x\text{Cl}^-$  образуют диффузный слой:

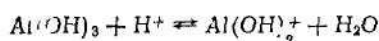


При гидролизе сульфата алюминия потенциалообразующими ионами и противоионами будут ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Формула мицеллы золя гидроксида железа в случае гидролиза хлорида железа следующая:



pH воды очень сильно влияет на величину и знак заряда частичек гидрозоля  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , являющегося амфотерным соединением. В слабокислой среде (pH = 4,5—6,5) избыток ионов  $\text{H}^+$  вызывает ионизацию гидроксида алюминия по кислотному типу, и он ведет себя как основание:



Потенциалопределяющим ионом будет  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  и частичка заряжается положительно. В средах с pH < 4,5 потенциалообразующими ионами являются катионы алюминия:



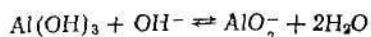
При этом величина положительного заряда возрастает.

В слабощелочной среде ионизация по основному типу невозможна из-за избытка ионов  $\text{OH}^-$ :



Потенциалопределяющим ионом будет  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^-$ , и частичка приобретает отрицательный заряд.

При более высоких значениях pH



Значения pH изоэлектрической точки гидроксида алюминия в воде, не содержащей посторонних ионов, составляют 7,6—8,2, а при нали-

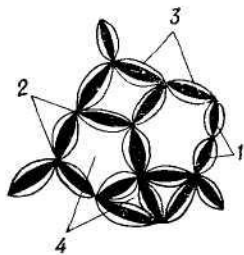


Рис. IV.4 Схема коагуляционной структуры:

1 — частицы дисперсной фазы; 2 — астабилизированные участки поверхности; 3 — участки поверхности, сохранившие устойчивость; 4 — полости, заполненные водой.

чий анионов уменьшаются на 1 — 1,5. Изoeлектрическая точка гидроксида железа соответствует значению pH немного выше 6,5.

Возникающие в результате взаимодействия отдельных частиц вторичные структуры разделяются на *конденсационно-кристаллизационные* и *коагуляционные*. К первому типу принадлежат структуры, у которых связи между частичками образованы за счет химических сил: образование прочных химических связей между частичками приводит к возникновению конденсационных структур, сращивание кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы — к образованию кристаллизационных структур.

К коагуляционным относятся структуры, обычно возникающие в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсных систем. При неполной астабилизации системы фактор устойчивости бывает снят только с некоторых участков поверхности частичек (иногда не полностью), и в результате этого частички, слипаясь по таким местам, образуют пространственную сетку, в петлях которой находится дисперсионная среда (рис. IV. 4).

Структурообразование в гидрозолях алюминия и железа рассматривается как процесс возникновения сплошной пространственной сетки с последующим разрывом ее под влиянием гидродинамических воздействий. В результате разрыва образуются микрохлопья, укрупняющиеся в ходе последующего объединения.

На скорость структурообразования большое влияние оказывают размер и форма исходных частичек.

Размеры выделяющихся при гидролизе коагулянтов частичек гидроксидов зависят, главным образом, от степени пересыщения раствора.

Процесс образования твердой фазы в пересыщенном растворе начинается с образования зародышей, на которых происходит накопление выделяющегося из раствора вещества. При незначительном пересыщении раствора зародышей образуется мало и они медленно растут до частичек крупного размера.

С увеличением степени пересыщения число зародышей возрастает, но величина частичек уменьшается в связи с распределением вещества между большим количеством центров. При большом пересыщении вещество может выделиться в виде чрезвычайно мелких первичных частичек.

В процессе водоподготовки гидролиз солей-коагулянтов протекает в разбавленных растворах, что создает условия слабого пересыщения, благоприятного для образования крупных частичек при условии обеспечения необходимого времени для их формирования. Плавное перемешивание и повышение температуры способствует ускорению образования структур.

Свойства структур во многом зависят от степени астабилизации частичек, поскольку эти частички взаимодействуют участками, на которых устранены причины их агрегативной устойчивости. При неполной астабилизации структуры образуются рыхлые с заполненными

водой внутренними полостями. Образованию рыхлой структуры способствуют также высокая дисперсность и анизодиаметрия частиц. Рыхлые коагуляционные структуры образуют  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , суспензии глины с удлинёнными частичками — чешуйками. Если лиофобные участки занимают значительную часть поверхности частиц, формируются относительно компактные структуры.

Коагуляционные структуры, формирующиеся из продуктов гидролиза солей алюминия и железа, имеют развитую высокопористую поверхность.

Водонасыщенность продуктов гидролиза коагулянтов зависит от их состава и структуры. Катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , благодаря большому заряду и относительно малому радиусу, сильно гидратированы. Присоединённые к катионам гидроксильные группы также связывают большие количества воды. Особенно большие количества воды гидроксиды алюминия и железа включают в начальный момент структурообразования, когда к химической гидратации прибавляется механический захват воды.

Водонасыщенность структур зависит от скорости их формирования: чем ниже скорость, тем меньше воды заключает структура.

Плотность хлопьев, образующихся при разрыве структуры, выражают величиной их объёмной массы — 1,0012—1,028 г/см<sup>3</sup>.

Коагуляционные структуры гидроксидов алюминия и железа обладают высокой способностью восстанавливать связи после их механического разрушения (*тиксотропия*). Повышение температуры и медленное перемешивание способствуют тиксотропному восстановлению. При этом строение хлопьев упорядочивается, их плотность и прочность возрастают.

Прочность структур не зависит от прочности первичных частиц гидроксидов алюминия и железа, а определяется прочностью контактов между ними и числом контактов в единице объёма структуры. Число контактов и их распределение в объёме структурной сетки зависят от размеров и формы первичных частиц и их ориентации. Прочность же каждого контакта определяется в основном силами адгезии. Установлено, что гидроксид железа имеет лучшие адгезионные свойства, чем гидроксид алюминия.

Частички золя и геля малорастворимых продуктов гидролиза алюминия и железа обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к ряду веществ, например красителей, гумусовых веществ. Так, 1 мг-экв  $\text{Al}(\text{OH})_3$  снижает цветность воды на 30—100 град.

#### § 4. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИХ С КОЛЛОИДАМИ И ВЗВЕСЯМИ ВОДЫ

Изучение условий коагуляции, т. е. слипания сталкивающихся в растворе коллоидных частиц и следующего за коагуляцией выпадения образовавшихся агрегатов в осадок, как известно, тесно связано с выяснением причин, определяющих устойчивость коллоидных растворов. В этой связи важно выяснить степень лиофильности (или лиофобности) коллоидов и взвесей, присутствующих в природных водах и образующихся при обработке их коагулянтами.

Большинство веществ, обуславливающих мутность и цветность природных вод, являются гидрофобными или слабо гидрофильными дисперсными системами. Гидрофобны или слабо гидрофильны также системы, которые образуются в процессе очистки воды в результате гидролиза вводимых в воду коагулянтов. Поэтому полное представление о поведении таких систем в процессе очистки природных вод возможно лишь при учете факторов устойчивости как гидрофобных, так и гидрофильных систем.

**Признаки гидрофобности систем коллоидной степени дисперсности.** Рассмотренный процесс образования двойного электрического слоя золей гидроксидов алюминия и железа показал, что вид потенциалобразующих ионов, а следовательно, и стабильность зелей тесно связана с рН обрабатываемой воды. Действительно, зависимость эффекта обработки воды коагулянтами от рН общеизвестна.

Рассмотрим происхождение заряда наиболее распространенных коллоидов природных вод — глинистой и почвенной мути, состоящей из алюмосиликатов и гуминовых веществ.

Глинистые и почвенные взвеси состоят главным образом из гидроалюмосиликатов общей формулы  $x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$ . Вода, входящая в состав глины, по современным представлениям не является кристаллизационной; молекула глины является молекулой алюмосиликатной кислоты, в которой кислород воды входит в состав аниона, а водород представляет собой катион. Простейшая формула гидроалюмосиликата  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выглядит в этом случае так:  $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ .

Анионы алюмосиликата образуют основу отрицательно заряженной глинистой частички, окруженной сферой положительных компенсирующих ионов водорода. Величина заряда глинистой частички и его знак зависят от рН воды, в которой суспендирована глина. Так, при повышении концентрации ионов водорода уменьшается диссоциация алюмосиликатной кислоты и в связи с этим снижается заряд глинистых частичек, что способствует их коагуляции. Технологический опыт действительно показывает, что глинистые взвеси значительно скорее коагулируют при подкислении воды.

Гуминовые вещества также имеют кислотный характер. В природных водах они встречаются в виде стойких высокодисперсных отрицательно заряженных зелей. Основу частичек составляют анионы гуминовых кислот; ионы водорода или катионы металлов составляют внешнюю оболочку двойного слоя. Явно выраженный кислотный характер гуминовых солей значительно упрощает выяснение условий их стабильности и коагуляции. Повышение рН должно увеличить диссоциацию гуминовых солей, способствуя повышению заряда частичек и их диспергированию. С этой точки зрения повышение рН воды окажет неблагоприятное действие на коагулирование гуминовых мягких вод.

При подкислении гуминовых вод образуются слабодиссоциированные гуминовые кислоты, заряд их частичек понижается, что способствует слипанию частичек. В результате возникают низкодисперсные малоустойчивые золи, легко коагулирующие. При использовании подкисления нельзя однако доводить рН до величины, при которой может начаться самопроизвольная коагуляция гуминов, так как вода в этом случае приобретает большую коррозионную активность, для устрани-

ния которой требуется последующее подщелачивание. Все же в щелочных водах с большим содержанием гуминовых веществ применение кислоты для понижения щелочного резерва и pH уменьшает устойчивость гуминовых золь, что должно способствовать эффекту коагуляции.

Таким образом, концентрация водородных ионов является важным фактором, от которого зависит степень устойчивости коллоидных и взвешенных примесей воды, а также коллоидов, образующихся при гидролизе коагулянтов.

Другим важным фактором, влияющим на устойчивость примесей воды, является обмен ионов. Поскольку природная вода — сложная система, то изучение обмена ионов представляет интерес для практики водообработки. Так как золи гидроксидов алюминия и железа несут положительный заряд, коагулирующими ионами для них являются анионы.

Наиболее распространенные анионы большинства природных вод:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрация этих анионов, обеспечивающая максимальную скорость коагуляции гидроксидов алюминия и железа, для  $\text{SO}_4^{2-}$  равна 0,001—0,002 н., для  $\text{Cl}^-$  — 0,07 н. и для  $\text{HCO}_3^-$  — 0,005 н. В природных водах концентрации этих анионов обычно ниже, следовательно, коагуляция гидроксидов протекает с меньшей скоростью.

Чтобы установить влияние изменения соотношения этих ионов в воде на скорость коагуляции, пользуются методом треугольных диаграмм.

Основой построения треугольной диаграммы является геометрическая теорема, согласно которой сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки, лежащей внутри равностороннего треугольника, равна его высоте. Если из вершин равностороннего треугольника  $ABC$  (рис. IV.5), отвечающих чистым компонентам тройной смеси, опустить на соответствующие стороны три высоты (на рисунке не показано) и каждую разделить на несколько равных частей, а затем через полученные отрезки провести линии, параллельные сторонам треугольника, то деления сторон дадут состав двойных смесей, а точки сетки внутри треугольника — состав тройных смесей. Так, точка, приведенная на рисунке, соответствует составу: 20 % компонента  $A$ , 40 % компонента  $B$  и 40 % компонента  $C$ . В качестве модели природной воды при построении треугольных диаграмм пользуются дистиллированной водой, в которую вводятся определенные количества электролитов.

На рис. IV. 6 и IV. 7 изображены треугольные диаграммы, иллюстрирующие влияние анионного состава воды на процесс коагулирования при введении различных доз коагулянтов

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$ .

Суммарная концентрация электролитов в исследуемых с помощью диаграмм водах принята 10 мг-экв/л.

Таким образом, вершины треугольников диаграмм соответствуют содержанию в исходном растворе

10 мг-экв/л ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Точки на диаграмме, отвечающие одинаковой длительности процесса хлопьеобразования и осаждения, соединяются линиями (так называемыми изолиниями).

Из рис. IV.6 и IV.7 видим, что с увеличением дозы коагулянта от 50 до 150 мг/л зона, в

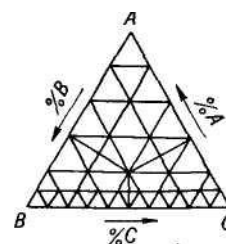


Рис. IV.5. Принцип построения треугольной диаграммы.

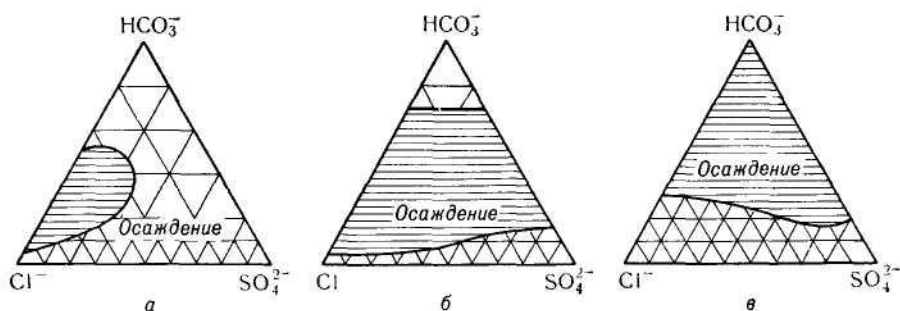


Рис. IV.6. Влияние анионного состава воды на коагуляцию различных количеств  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ :  
а — 50 мг/л; б — 100 мг/л; в — 150 мг/л. Заштрихована зона, в которой процесс коагуляции заканчивается за 3 ч.

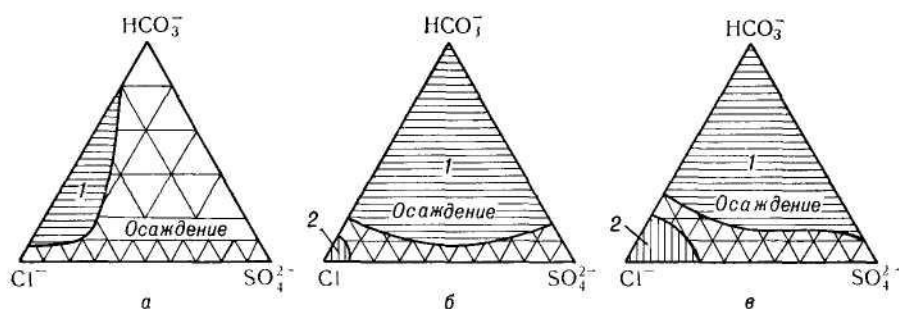


Рис. IV.7. Влияние анионного состава воды на коагуляцию различных количеств  $\text{FeCl}_3$ :  
а — 50 мг/л; б — 100 мг/л; в — 150 мг/л; 1 — зона, в которой процесс коагуляции заканчивается в течение 3 ч; 2 — стабильная зона.

которой процесс коагулирования заканчивается в течение 3 ч, расширяется. Характерно, что для хлорида железа оптимальная зона процесса распространяется на большую площадь треугольника, чем в случае сульфата алюминия. Это свидетельствует о меньшем влиянии анионного состава при очистке воды хлоридом железа.

Значительную роль в процессе образования хлопьев играет анион соли, из которой образуется гидроксид.

Максимальная скорость коагуляции для золь, образовавшихся из  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , наблюдается в верхней части диаграммы (рис. IV. 8)

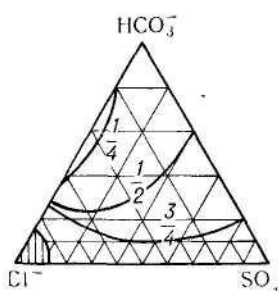
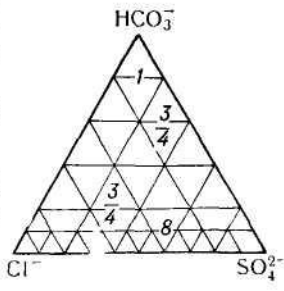


Рис. IV.8. Влияние анионного состава воды на процесс хлопьеобразования при введении  $\text{FeCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$ .  
Цифры на кривых обозначают время хлопьеобразования; стабильная зона заштрихована.

Рис. IV.9. Влияние анионного состава воды на процесс хлопьеобразования при введении  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .  
Обозначения те же, что и на рис. IV.8.



вдоль стороны  $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^-$ . Для золь, образовавшихся из  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , хлопьеобразование скорее всего наступает в центральной части диаграммы (рис. IV.9). По форме зоны коагуляции золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , образовавшихся из соответствующих хлоридов, очень похожи друг на друга и резко отличаются от зон коагуляции этих золь, полученных гидролизом сульфатов.

Оптимальные условия для образования хлопьев наблюдаются при определенном соотношении в растворе ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . При больших концентрациях хлоридов и низких pH на диаграммах для  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  появляется стабильная зона, в которой коагуляция не наступает.

Отрицательно сказывается на процессе хлопьеобразования повышение содержания в растворе ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Причиной этого являются резкое снижение устойчивости частичек и образование большого количества центров коагуляции, одновременное существование которых решает росту каждого из них. Поэтому в растворе появляется большое количество очень мелких, трудно осаждаемых хлопьев.

Применение смеси сульфата алюминия и хлорида железа (так называемого *смешанного коагулянта*) заметно снижает чувствительность процесса коагуляции к солевого составу воды. Оптимальные зоны коагуляции в этом случае значительно шире соответствующих зон для отдельных коагулянтов (рис. IV. 10). Хорошие результаты получают также при использовании флокулянта (см. дальше) активной кремниевой кислоты, которая ускоряет и улучшает осветление и обесцвечивание воды в широком интервале изменения pH воды.

Изменение зон хлопьеобразования отдельных коагулянтов и их смесей, как правило, вызывает аналогичное изменение зон осаждения. Это свидетельствует о том, что основным фактором скорости в процессе очистки воды коагулированием является формирование хлопьев гидроксидов.

Влияние катионов на коагуляцию  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  значительно слабее, так как их заряд по знаку совпадает со знаком заряда этих золь, и объясняется в основном изменением pH.

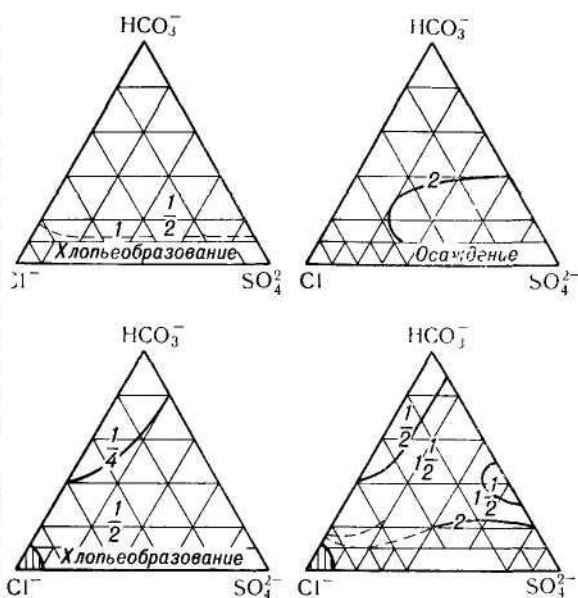


Рис. IV.10. Влияние анионного состава воды на процесс коагуляции при очистке воды смесью  $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Молярное отношение 3 : 1 (верхние треугольники) и 1 : 3 (нижние треугольники). Обозначения те же, что и на рис. IV.8

Наряду с коагуляцией золью гидроксидов алюминия и железа ионами растворенных в воде солей определенную роль играет процесс взаимной коагуляции отрицательных коллоидов, являющихся примесями воды, положительными золью гидроксидов железа или алюминия. Это характерно для случаев, когда примесями воды являются высокодисперсные глинистые частички и другие гидрофобные, отрицательно заряженные коллоиды. Суть происходящих процессов заключается в адсорбции частичек одного золью поверхностью другого. Необходимым условием взаимной коагуляции золью является равенство их противоположных по знаку зарядов, поэтому процесс может протекать лишь в узкой зоне соотношений концентраций золью. В связи с этим возникает необходимость в подборе дозы коагулянта для каждого конкретного случая очистки воды и в частом контроле выбранных соотношений, особенно при колебаниях состава воды и величины ее pH, отражающихся на  $\xi$ -потенциале коллоидов. Шаблонное поддержание раз установленной дозы коагулянта будет отрицательно сказываться на качестве осветления воды.

**Признаки гидрофильности коллоидов.** Большинство коллоидов и взвесей природных вод не являются типичными гидрофобами, а представляют собой переходные системы от гидрофобных к гидрофильным. Гидрофобность их проявляется в относительно легкой коагуляции, протекающей с выпадением осадка, во влиянии на коагуляцию валентности коагулирующих ионов, свидетельствующем о большой роли  $\xi$ -потенциала в устойчивости этих систем, в применимости к ним представлений о взаимной коагуляции коллоидов и т. д.

На гидрофильность этих примесей природных вод указывает наличие трех факторов:

- 1) органические коллоиды природных вод малочувствительны к содержанию электролитов;
- 2) их скоагулированные осадки удерживают значительное количество воды;
- 3) для некоторых из них, особенно для продуктов разложения белков и для гуминов, характерно проявление защитного действия по отношению к глинистым и почвенным суспензиям, коллоидной кремниевой кислоте, а также к образующимся при внесении в воду коагулянтов золью гидроксидов алюминия или железа.

*Защита гидрофобных коллоидов* с точки зрения технологии очистки воды очень нежелательна, так как она вызывает образование стойких взвесей и значительно замедляет осаждение хлопьев гидроксидов.

Чтобы устранить защитное действие коллоидов, необходимо разрушить их, т. е. удалить коллоиды, окружающие защищенную частичку, либо гидрофобизировать их поверхность, например, уменьшив химической обработкой количество полярных групп в их молекулах.

На водоочистных станциях такого эффекта добиваются проведением хлорирования воды перед добавлением коагулянта. Хлор, окисляя и разрушая растительные и животные осадки и почвенно-гуминовые комплексы, облегчает и ускоряет коагуляцию неорганических коллоидов и суспензий.

При очистке природных вод от коллоидных и высокомолекулярных загрязнений может происходить не только коагуляция этих коллоидов

электролитами, но и адсорбция их поверхностью гидроксидов алюминия и железа.

Особенно большую роль играет адсорбция при очистке нейтральных и слабощелочных гуминовых вод. Дело в том, что уменьшение концентрации водородных ионов сопровождается в мягких водах быстрым возрастанием дисперсности гуминовых зольей, их  $\xi$ -потенциала, а следовательно, и устойчивости. В таком случае коагуляция гуминов может наступить лишь при довольно больших концентрациях многовалентных катионов, т. е. в трудно осуществимых на практике водоочистки условиях.

Введение солей-коагулянтов не приводит (в щелочной среде) к накоплению многовалентных катионов, поскольку они сразу связываются в малорастворимый гидроксид. Однако общеизвестно, что нейтральные и слабощелочные окрашенные воды обесцвечиваются в процессе очистки их коагулянтами практически столь же хорошо, как и кислые. Это происходит в результате адсорбции органических веществ на сильно развитой поверхности коллоидных частичек гидроксидов алюминия и железа.

**Осветление природных вод.** Этот процесс во многом определяется свойствами взвешенных и коллоидных примесей, придающих воде мутность.

При наличии крупных частичек вода осветляется в результате их оседания под влиянием гравитационных сил. При наличии частичек высокой степени дисперсности большое значение приобретает *обменная адсорбция катионов*, т. е. способность обменивать одновалентные катионы  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , образующие диффузную атмосферу противоионов, на двух- или трехвалентные катионы. В результате этого устойчивость частичек уменьшается.

При обработке воды солями алюминия и железа одновременно с образованием гидроксидов происходит адсорбция катионов алюминия или железа коллоидными и взвешенными примесями воды. В условиях водообработки невозможно полностью исключить протекание одного из процессов, но, по всей вероятности, более высокие значения pH будут способствовать образованию гидроксидов, более низкие — адсорбции.

Адсорбция катионов частичками взвеси приводит к снижению их устойчивости, в результате чего становится возможным взаимное слипание частичек. Однако силы, способствующие слипанию, по-видимому, недостаточно велики по сравнению с массой частичек и другими факторами, обеспечивающими их устойчивость, потому что образующиеся агрегаты не обладают прочностью, достаточной для получения крупных и тяжелых хлопьев.

Установлено, что продукты гидролиза алюминия и железа более эффективны в отношении астабилизации глинистых частичек, чем катионы  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

При наличии коагулирующего гидроксида взвешенные частички соединяются друг с другом не непосредственно: гидроксид сорбируется поверхностью взвешенных частичек и как бы «сшивает» их между собой с помощью «мостиков» в прочные агрегаты (рис. IV.11). Поэтому обработку мутных вод целесообразно проводить в условиях, по-

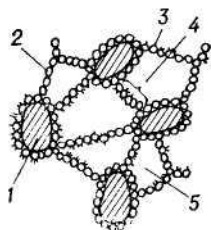


Рис. IV.11. Структура хлопьев, образующихся при обработке природных вод алюминиевым коагулянтом:

1 — частички взвеси; 2 — частички гидроксида алюминия; 3 — гуминовые вещества; 4 — клеевые мостики; 5 — «захваченная» вода.

давливающих процессы обменной адсорбции и способствующих наиболее полному протеканию процесса гидролиза, т. е. при  $pH > 7$ . Так, наилучшее осветление воды при обработке ее сульфатом алюминия происходит при  $pH = 7,5—8,5$ , т. е. в зоне изоэлектрической точки гидроксида алюминия.

**Обесцвечивание воды.** Обработкой воды коагулянтами можно устранить до 80—90 % веществ, обуславливающих ее цветность. Механизм этого процесса еще не вполне ясен. Согласно одной гипотезе, обесцвечивание наступает в результате сорбции окрашивающих веществ на поверхности продуктов гидролиза коагулянта. Другая точка зрения состоит в объяснении обесцвечивания как процесса взаимной коагуляции противоположно заряженных коллоидов цветности и продуктов гидролиза

коагулянтов. Заслуживает внимания и предположение о наличии химического взаимодействия между продуктами гидролиза катионов металлов и карбоксильными группами анионных окрашивающих веществ, приводящего к образованию комплексов.

Практика обработки окрашенных вод и научные исследования дают возможность сформулировать некоторые характерные закономерности протекания процесса обесцвечивания. Обесцвечивание воды завершается в первые минуты после введения коагулянта в воду. Дальнейшие процессы хлопьеобразования, отстаивания и фильтрования не приводят к дополнительному снижению цветности. Максимальная степень обесцвечивания имеет место при снижении  $\xi$ -потенциала практически до нуля. Следует отметить, что эффекты, достигаемые при снижении  $\xi$ -потенциала за счет добавления кислоты и благодаря наличию катионов коагулянта, не равноценны. Область оптимальных значений  $pH$ , соответствующих наилучшему обесцвечиванию, узкая и определяется видом коагулянта, щелочностью воды, концентрацией и свойствами окрашивающих веществ. Оптимальные значения  $pH$  для сульфата алюминия — 4,5—6,2, для хлорида железа — 3,5—5,0. Они совпадают с наиболее благоприятными условиями формирования высокозаряженных гидроксокомплексов.

Дубильные вещества и фульвокислоты удаляются хуже, чем гуминовые вещества, и требуют более низких значений  $pH$ .

Таким образом, процесс обесцвечивания воды можно представить так. При добавлении к очищаемой воде раствора коагулянта в первый момент проходит гидролиз добавленной соли и образуются коллоидные гидроксиды алюминия или железа с огромной активной поверхностью, на которой адсорбируются коллоидные примеси воды.

При адсорбции следует различать два процесса: собственно адсорбцию и фиксацию (закрепление) адсорбированных коллоидов на поверхности. В адсорбции главную роль играют силы межмолекулярного воздействия. Адсорбция коллоидных частичек зависит от их дисперсности: она тем больше, чем выше дисперсность и чем меньше

устойчивость коллоидных частичек. Причины фиксации различны в каждом конкретном случае. Наиболее часто необратимость процесса адсорбции гуминовых и других коллоидных загрязнений воды на гидроксиде алюминия вызывается образованием особого рода поверхностных соединений — *лаков*.

Значительную роль в процессе фиксации адсорбированных коллоидов может играть их коагуляция вследствие разноименности зарядов адсорбированных частичек и поверхности адсорбента.

Коагуляция частичек гидроксидов алюминия и железа и связанное с этим выпадение их из воды вместе с адсорбированными на их поверхности коллоидными примесями происходит под действием растворенных в воде электролитов. Этим объясняется лучшая очистка вод с повышенным содержанием, чем мягких, бедных солями.

#### **§ 5. ПРОЦЕСС ХЛОПЬЕОБРАЗОВАНИЯ И СПОСОБЫ УДАЛЕНИЯ ИЗ ВОДЫ ОБРАЗОВАВШЕЙСЯ ВЗВЕСИ**

Укрупнение коллоидных частичек, образующихся в процессе гидролиза коагулянтов, происходит постепенно в течение длительного времени. Вначале в результате броуновского движения образуются агрегаты с массой, недостаточной для выпадения из раствора. Это так называемая стадия *скрытой коагуляции*. Когда же укрупнение достигает предела, при котором образуются хлопья, легко видимые невооруженным глазом и оседающие под действием гравитационных сил, наступает стадия седиментации (*осаждения*).

**Хлопьеобразование.** Появлению видимых хлопьев предшествует (см. эту главу, § 3) стадия образования сверхмицеллярных структур, т. е. наблюдается возникновение рыхлой сетки, включающей большое количество дисперсионной среды (воды). С течением времени сетка разрывается на отдельные оседающие хлопья.

На структурообразование оказывает влияние солевой состав воды. Увеличение концентрации хлоридов и гидрокарбонатов повышает устойчивость возникающих структур, наоборот, сульфаты понижают ее. Поэтому в первом случае образуются крупные рыхлые хлопья, во втором — мелкие.

рН воды также оказывает большое влияние на структуру и размер образующихся хлопьев. Например, продукты гидролиза солей алюминия в кислой среде образуют крупные, но более рыхлые хлопья, чем в щелочной, где структурные свойства определяются присутствующими в больших количествах  $\text{OH}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ -ионами. Значения рН, при которых формируются наиболее плотные, быстро осаждающиеся хлопья, для продуктов гидролиза сульфата алюминия находятся в пределах 5,5—7,5, для продуктов гидролиза солей железа — в пределах 6—7 и 8—9,5.

Регулируя рН и солевой состав воды, можно изменять плотность, оптимизировать условия образования и осаждения хлопьев.

Процесс коагулирования визуально характеризуется несколькими стадиями. После смешения раствора коагулянта с водой в первое время никаких изменений не происходит. Затем появляется *опалесценция*, и вслед за этим вода мутнеет от образования огромного количества

мельчайших хлопьев — до 5 000 в 1 мл (начало образования хлопьев). Образовавшиеся хлопья агрегируются в более крупные, число частиц в единице объема уменьшается, и после того, как достигнет 5—10 в 1 мл (конец хлопьеобразования), начинается процесс их оседания. Для интенсивного осветления и обесцвечивания воды обычно стремятся к получению легкооседающих крупных хлопьев с сильно развитой поверхностью. Одновременно стремятся к сокращению времени формирования хлопьев. Обычно размер хлопьев лежит в пределах 0,5—3 мм. Меньшие значения характерны для обработки окрашенных вод.

Процесс образования достаточно крупных хлопьев определяется вероятностью столкновения и сцепления мельчайших агрегатов — обломков сверхмицеллярных структур. Вероятность столкновения зависит от их концентрации, подвижности и упорядоченности движения.

Концентрация мельчайших агрегатов в осветляемой воде определяется в основном дозой вводимого коагулянта. *Оптимальную дозу коагулянта*, обеспечивающую достижение необходимого эффекта осветления, устанавливают в результате *пробного коагулирования*, которое является одним из элементов технологического анализа. При недостатке коагулянта плохие результаты очистки воды обычно объясняются неполной астабилизацией частиц загрязнений, при избытке — рестабилизацией (новой стабилизацией) частиц вследствие их перезарядки. В обоих случаях коагулирование протекает вяло, обработанная вода опалесцирует, содержит в заметных количествах остаточные алюминий и железо. Оптимизация процесса коагулирования является важнейшей технологической задачей.

Нередко при проектировании очистных сооружений данными технологического анализа не располагают. Поэтому дозы коагулянтов выбираются ориентировочно. Так, при обесцвечивании воды доза рассчитывается по формуле

$$D_k = 4\sqrt{C},$$

где  $D_k$  — доза коагулянта в расчете на безводный продукт, мг/л;  $C$  — цветность исходной воды в градусах платино-кобальтовой шкалы.

Для выражения дозы коагулянта в пересчете на  $Al_2O_3$  вводится коэффициент 0,298, в пересчете на водный продукт — 1,95. При осветлении мутных вод дозу коагулянта назначают в зависимости от мутности исходной воды (СНиП II—31—74):

Содержание в воде взвешенных веществ, мг/л	Доза безводного сульфата алюминия или хлорида железа, мг/л
До 100	25—35
101—200	30—45
201—400	40—60
401—600	45—70
601—800	55—80
801—1000	60—90
1001—1400	65—105
1401—1800	75—115
1801—2200	80—125
2201—2500	90—130

При необходимости одновременного осветления и обесцвечивания воды принимают наибольшую дозу коагулянта (из рассчитанной по формуле и определенной выше).

Подвижность частичек зависит от температуры и перемешивания. Практика показала, что скорость образования хлопьев сильно замедляется при низкой температуре, а их размер и структура получаются неудовлетворительными. В настоящее время установлено, что замедление при низких температурах гидролиза солей-коагулянтов не может быть причиной уменьшения скорости хлопьеобразования, так как время протекания гидролиза, как правило, не превышает 1 мин. Более вероятной причиной является повышенная гидратация частичек. В результате этого увеличивается размер частичек и снижается их подвижность, что приводит к уменьшению количества столкновений. Кроме того, благодаря повышенной гидратации, не каждое столкновение частичек является эффективным, и система становится более стабильной.

Перемешивание в значительной степени компенсирует неблагоприятное влияние низкой температуры. При этом ускоряется рост частичек в результате их учащенного взаимного столкновения и усиливается связь между частичками, т. е. хлопья образуются более прочные.

Установлено, что в интервале температур 3—18 °С на образование хлопьев затрачивается при перемешивании лишь 2—7 % времени, необходимого для достижения того же эффекта без перемешивания. Однако перемешивание влияет на хлопьеобразование только в том случае, если величина частичек золя достигла некоторого предела.

Улучшает хлопьеобразование и качественные показатели обрабатываемой воды также раздельная обработка воды коагулянтном. Сущность метода заключается в том, что поток поступающей на обработку воды делится на две части. В одну часть вводится коагулянт, необходимый для обработки всей воды, а в другую не вводится. После окончания гидролиза и появления хлопьев оба потока смешиваются. Повышение начальной концентрации коагулянта создает оптимальные условия хлопьеобразования. Этот метод целесообразно применять в водах с сравнительно малой мутностью.

Установлено также влияние цветности воды на скорость хлопьеобразования: при небольшой цветности (30—40 град) коагуляция продуктов гидролиза алюминия несколько ускоряется, а при большой (250 град) — замедляется.

Ускорения хлопьеобразования можно достигнуть совместной обработкой воды флокулянтами и минеральными коагулянтами (см. дальше). Интенсификации процесса способствует также упорядочение хаотического движения частичек путем введения искусственных центров коагуляции, наложения электрического поля и др.

Эксплуатационные данные показывают, что в мутных водах хлопья образуются быстрее и лучше, чем в прозрачных. Поэтому иногда для ускорения хлопьеобразования в камеры реакции специально вводят суспензию глины, частички которой являются своеобразными центрами агрегации (см. § 6).

На очистных станциях хлопьеобразование осуществляется в специальных камерах реакции, называемых также камерами хлопьеобразования.

**Сепарация (выделение) коагулированной взвеси из воды.** Этот процесс происходит в специальных сооружениях, работа которых основана

главным образом на двух принципах — гравитационном осаждении и адгезии к поверхности фильтрующих насадок. Для отделения коагулированной взвеси центробежные силы используются редко.

Осаждение взвеси осуществляется при горизонтальном или вертикальном потоке воды (в горизонтальных или вертикальных отстойниках). Отделение взвеси в процессе фильтрации происходит при движении воды сверху вниз или снизу вверх через стационарный слой зернистого материала (фильтры и контактные осветлители) или взвешенный слой осадка коагулированной взвеси (осветлители).

Прохождение воды через отстойники обеспечивает удаление из нее основной массы взвешенных веществ.

В отстойниках возможно как свободное, так и сопряженное осаждение. Поскольку концентрация взвеси в воде даже при обработке воды коагулянтами мала, в верхних слоях имеет место режим свободного осаждения, при котором исключается влияние частичек друг на друга. В нижних слоях, где концентрация взвеси увеличивается за счет частичек, оседающих из верхних слоев, наблюдается сопряженное осаждение, при котором одни частички увлекают другие, содействуя процессу осаждения. В образующемся «облаке» хлопьев размеры частичек колеблются от очень крупных до чрезвычайно мелких. При достаточном сгущении такое «облако» действует почти как фильтр.

Скорость осаждения частичек взвеси зависит от их размера и формы, состояния поверхности, разности плотностей твердой фазы и воды, от вязкости воды.

Скорость осаждения мелкой частички шарообразной формы, не меняющей своего размера при осаждении, выражается формулой Стокса:

$$u = (d^2/18\mu)g(\gamma_t - \gamma_{ж}),$$

где  $u$  — скорость осаждения частички, см/с;  $d$  — диаметр частички, см;  $\mu$  — вязкость среды, Па·с;  $\gamma_t$  и  $\gamma_{ж}$  — плотности твердой частички и жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения, равное 9,81 см/с<sup>2</sup>.

Поскольку вязкость и плотность воды с повышением температуры уменьшаются, скорость осаждения при этом увеличивается. Доминирующее значение при увеличении скорости осаждения, связанное с изменением температуры, имеет вязкость, так как при повышении температуры воды от 5 до 30 °С вязкость ее уменьшается вдвое, в то время как плотность уменьшается лишь на 2 %.

Взвесь, образующаяся при обработке природных вод коагулянтами, неоднородна по форме, величине и плотности. Характер выпадения такой взвеси можно установить только опытным путем на основании данных графика, где на оси абсцисс откладывается время осаждения, а на оси ординат — величины, характеризующие массу выпавшей взвеси (рис. IV.12). Проводя касательные к отдельным точкам кривой и продолжая их до пересечения с осью ординат, получают массу полностью осевших к данному времени фракций. Общую массу всей взвеси определяют высотой перпендикуляра  $AB$ , опускаемого на ось абсцисс. Кривые выпадения взвеси характеризуют ее состав и поведение при отстаивании. Чем круче начальный участок кривой, тем больше крупность и неоднородность взвеси и тем скорее она осаждается. При более пологом характере кривой взвесь более однородна и осаждается медленнее.

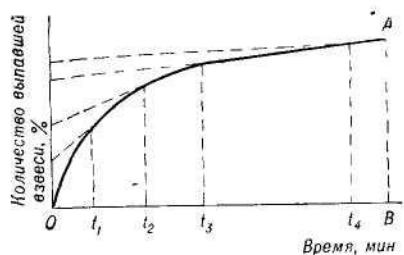


Рис. IV.12. График осаждения частиц полидисперсной системы.

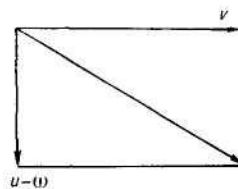


Рис. IV.13. Скорость движения частицы, осаждающейся в горизонтальном отстойнике.

В горизонтальном отстойнике величина и направление скорости движения осаждающихся хлопьев определяется путем векторного сложения трех составляющих (рис. IV.13): горизонтальной скорости потока  $v$ , вертикальной скорости осаждения  $u$ , а также взвешивающей скорости  $\omega$ , обусловленной турбулентными пульсациями. При числах Рейнольдса, характерных для горизонтальных отстойников, 300—1900 обычно  $\omega \sim 0,035v$ . При расчете  $u$  необходимо помнить о возможном включении в хлопья газовых пузырьков<sup>9</sup>.

Для агрегативно-устойчивой взвеси существует прямая пропорциональная зависимость между высотой слоя жидкости  $h$  и длительностью осаждения частицы  $t$ :

$$h_1/h_2 = t_1/t_2.$$

Эффект осветления воды, содержащей такую взвесь, практически не зависит от высоты осаждения.

Для коагулированной взвеси, агрегирующей в процессе осаждения, с увеличением высоты слоя воды эффект осветления возрастает. В этом случае для достижения одинакового эффекта осветления воды при осаждении взвеси из слоев разной высоты требуется разное время, связанное с  $h$  соотношением:

$$t_1/t_2 = (h_1/h_2)^n.$$

Показатель степени  $n < 1$  отражает влияние агрегации хлопьев в процессе осаждения. Его величину рекомендуется принимать в зависимости от размера хлопьев до осаждения в пределах 0,2—0,5. Для крупных, хорошо сформированных хлопьев  $n = 0,5$ .

Кроме длительности отстаивания, эффект задержания взвеси зависит от мутности исходной воды. Чем выше концентрация взвешенных веществ (в том числе и продуктов гидролиза коагулянтов), тем выше процент выпадения взвеси. Однако остаточная мутность обычно возрастает.

Осаждение приводит к накоплению на дне отстойников осадка. Структура и объем образовавшегося осадка зависят от характера взвеси, солевого состава воды, вида применяемого коагулянта, температурных условий и других факторов. С течением времени объем осадка скоагулировавших взвесей уменьшается, что связано с выделением ранее адсорбированных электролитов в раствор и выделением воды, поглощенной поверхностью частиц. При этом происходит старение

гелей гидроксидов металлов, сопровождающееся уплотнением их структур.

Значительное влияние на результаты отстаивания воды оказывает равномерность распределения и сбора воды в отстойниках, изменение характера потока вблизи колонн, выступов, накопление осадка, перепад температур и др. Улучшение гидравлических условий отстаивания (устройство продольных и дырчатых поперечных перегородок, отжимных щитов, рассредоточение отбора отстойной воды, своевременное удаление осадка и т. п.) способствует повышению эффекта осветления.

Одной из серьезных причин ухудшения работы отстойников является разбивание хлопьев на входе воды, что можно значительно уменьшить, если оборудовать отстойники встроенными камерами хлопьеобразования.

Одним из интересных способов усовершенствования сепарации коагулированной взвеси является тонкослойное отстаивание воды в наклонных каналах или трубках. В результате уменьшения глубины слоя осветляемой воды, улучшения гидравлических условий отстаивания и удаления осадка значительно сокращается длительность пребывания воды в таких отстойниках.

Сущность процесса осветления воды во взвешенном слое осадка состоит в том, что обрабатываемая вода пропускается через слой ранее сформированной коагулированной взвеси или осадка, получающегося в результате реагентного умягчения воды. Роль взвешенного слоя осадка двояка: с одной стороны, он ускоряет процесс хлопьеобразования за счет каталитического влияния ранее сформированной взвеси и одновременно служит фильтром, способствуя лучшему осветлению воды; с другой стороны, при таком методе увеличивается использование адсорбционной емкости хлопьев, что значительно улучшает процесс обесцвечивания и снижает расход коагулянта. На практике этот процесс осуществляется в переоборудованных вертикальных отстойниках или в специальных сооружениях — осветлителях.

Эффективность осветления и обесцвечивания воды в осветлителях примерно в 1,5—2 раза больше, чем в отстойниках. Недостатком осветлителей является гидродинамическая неустойчивость взвешенного в восходящем потоке воды шлама. Для стабилизации взвешенного слоя при небольшой мутности очищаемой воды и интенсификации процесса в воду добавляют флокулянты (см. дальше), мелкий кварцевый песок ( $d \approx 120$  мкм), дробленый магнетит и др. Осветлители со взвешенным слоем применяются в двухступенчатой схеме очистки воды с обязательным последующим фильтрованием.

Одним из методов освобождения воды от коагулированной взвеси является фильтрование ее через слой зернистого материала. Фильтровальные сооружения могут применяться в качестве второй ступени осветления в схемах с отстойниками или осветлителями и как самостоятельные сооружения в схемах безотстойного фильтрования. Они работают по принципу скорого фильтрования: без образования осадка на поверхности зернистой загрузки, с задержанием взвеси в ее толще.

Процесс осветления фильтруемой суспензии — результат двух противоположно направленных процессов: адгезии частичек взвеси к поверхности зерен фильтрующего материала и отрыва ранее прилипших

частицек (или их агрегатов) под влиянием гидродинамических сил потока. Оторвавшиеся агрегаты могут задерживаться в последующих слоях фильтра. В каждом элементарном слое загрузки в начале фильтрования преобладает процесс адгезии — происходит осветление воды; по мере накопления осадка в порах загрузки возрастают гидродинамические силы потока и усиливается отрыв ранее сформировавшихся отложений; с течением времени между этими двумя процессами устанавливается динамическое равновесие — осветление фильтруемой воды прекращается. Эти представления положены в основу современной теории фильтрования малоцентрированных водных суспензий. Теория дает возможность, используя метод технологического моделирования, рассчитать продолжительность защитного действия определенной загрузки фильтра  $t_3$  при очистке конкретной суспензии до заданной степени осветления при различных скоростях фильтрования  $v$ :

$$t_3 = (1/K) [x/v^{1.7} d^{0.7} - X'_0 d/v],$$

где  $x$  — толщина зернистого слоя;  $d$  — диаметр зерен загрузки;  $X'_0$  и  $K'$  — константы, зависящие только от заданной степени осветления  $c/c_0$  (здесь  $c$  — концентрация взвеси в фильтрате;  $c_0$  — концентрация взвеси в исходной воде).

Из формулы следует, что продолжительность защитного действия загрузки возрастает с увеличением толщины ее слоя и уменьшается с увеличением скорости фильтрования и размера зерен загрузки.

Накопление отложений в межпоровом пространстве приводит к увеличению сопротивления загрузки и повышению потерь напора в фильтре. Предельная величина потери напора обычно определяется конструкцией фильтра. Продолжительность работы фильтра  $t_n$  до момента достижения предельной потери напора  $H_{пр}$  определяется по формуле

$$t_n = [(H_{пр} - H_0)/H_0 F(A)] (b/a) x.$$

Здесь  $H_0$  — потеря напора в чистой загрузке;  $F(A) = (h/t) (b/a i_0)$ , где  $h = H_{пр} - H_0$ ;  $h/t$  — темп прироста потери напора в фильтре;  $i_0$  — гидравлический уклон в чистой загрузке;  $a$  и  $b$  — параметры процесса фильтрования:

$$a = \alpha(v/d); \quad b = \beta(1/v^{0.7} d^{1.7}),$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты, учитывающие совокупное влияние физических и физико-химических свойств воды и взвеси.

Определив методом технологического моделирования процесса фильтрования величины  $b$  и  $a$ , можно подобрать величины  $v$ ,  $d$  и  $x$  так, чтобы процесс протекал в условиях оптимального режима.

Критерием оптимальности процесса служит определенное соотношение между величинами  $t_3$  и  $t_n$ . В технологическом и экономическом отношении наилучшим режимом является такой, при котором  $t_n = t_3$ . Однако с точки зрения санитарной надежности величина  $t_3$  должна быть несколько больше  $t_n$ .

В качестве зернистых фильтрующих материалов помимо широко распространенных — кварцевого песка, антрацита, керамзита — все

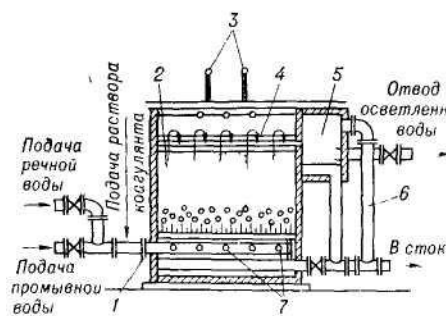


Рис. IV.14 Схема контактного осветлителя:

1 — смесительная шайба; 2 — зернистая загрузка; 3 — воздушная труба; 4 — желоба; 5 — сборный карман; 6 — переливная труба; 7 — распределительная сеть из дырчатых труб.

большее применение находят и новые материалы естественного происхождения (горелые породы, доменные и вулканические шлаки, гранит, пирролизит, магнетит, аглопорит, шунгизит, ильменит) и искусственные (графит, капрон, полистирол, поливиниловая и полиамидная смолы). Иногда материалы естественного происхождения подвергают специальной обработке (силиконом, смолами, электролитами и полиэлектролитами).

В последние годы широко применяется метод осветления

воды, основанный на явлении контактной коагуляции.

*Контактная коагуляция* в отличие от коагуляции, происходящей в камерах хлопьеобразования (коагуляция в объеме), протекает на поверхности сорбента. При контактной коагуляции коллоидные и взвешенные примеси воды сближаются с поверхностью зерен сорбента или ранее осевших на них частичек примесей и фиксируются на этой поверхности под действием молекулярных сил адгезии. Интенсивность прилипания во много раз выше взаимного сцепления частичек, происходящего в объеме, и зависит от площади поверхности зерен в единице объема материала.

Коллоидные частички в результате перехода стабилизатора (двойного электрического слоя или гидратной оболочки) с поверхности частички на поверхность сорбента теряют агрегативную устойчивость и образуют вокруг каждого зерна скопления геля с сетчатой структурой.

Коагуляция в контакте с посторонней твердой поверхностью имеет ряд преимуществ по сравнению с коагуляцией в объеме: протекает быстрее и полнее, требует меньших доз коагулянта, температура воды не оказывает большого влияния на ход процесса, протекает удовлетворительно даже при малой мутности и низком щелочном резерве исходной воды.

Метод контактной коагуляции осуществляется в контактном фильтре или контактном осветлителе (рис. IV. 14) при фильтровании воды через зернистый слой в направлении убывающей крупности загрузки. При этом смешение коагулянта с обрабатываемой водой производится непосредственно перед поступлением воды в загрузку.

Важным преимуществом метода контактной коагуляции является возможность осветления воды в одном сооружении. Контактные осветлители рекомендуется применять при содержании взвешенных веществ в исходной воде не более 150 мг/л и цветности не выше 150 град.

## § 6. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КОАГУЛИРОВАНИЯ ВОДЫ

Основными свойствами, определяющими полноту и скорость выделения коагулированной взвеси в осадок, при всех методах сепарации является структурная прочность и плотность хлопьев, их адгезионная активность и тиксотропная обратимость.

Нередко возникает необходимость улучшения этих параметров, особенно при очистке маломутных холодных вод. В практике водоочистки для этой цели применяют методы, которые дают возможность улучшить технологические свойства взвесей и ускорить их формирование — интенсифицировать процесс коагулирования.

Методы интенсификации делятся на реагентные и безреагентные.

К первой группе относятся методы, при которых вода обрабатывается дополнительными реагентами: флокулянтами, окислителями, регуляторами величины рН воды, минеральными замутнителями.

Вторую группу составляют методы, осуществляемые без использования дополнительных реагентов: различные способы перемешивания воды, обработанной коагулянтом; рациональные способы добавления коагулянтов к воде; возврат части отработанного осадка в зону ввода новых порций коагулянта; совмещение обработки воды коагулянтами с физическими методами воздействия — магнитным и электрическим полями, ультразвуком и т. д.

Среди реагентных методов *обработка воды флокулянтами* по эффективности и распространенности занимает особое место и ей будет посвящен отдельный параграф.

*Обработка воды окислителями* (хлором, озоном и др.) наряду с обеззараживанием приводит к окислению и разрушению органических примесей воды. Разрушение при этом гумусовых веществ, стабилизирующих неорганические суспензии (глинистые частички, продукты гидролиза солей алюминия и железа) и препятствующих их агрегации и осаждению, способствует улучшению процесса коагулирования воды.

О необходимости *корректировки величины рН* в ходе обработки воды коагулянтами мы отмечали в § 1—5. Для этой цели используют различные щелочные и кислотные реагенты.

Из щелочных реагентов наиболее распространена известь, которую чаще всего используют в гашеном виде (известь — пушонка содержит до 67 %  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ). Из-за малой растворимости гашеную известь обычно дозируют в виде известкового молока, содержащего до 15 %  $\text{CaO}$ . Известковое молоко, содержащее большое количество твердой фазы, особенно эффективно при очистке маломутных вод, когда добавление дисперсных материалов содействует ускорению коагулирования воды. Кроме гашеной извести применяют измельченный карбонат кальция, негашеную известь, кальцинированную соду, едкий натр, гидрокарбонат натрия и др. Если нужно создать в воде дополнительный щелочной резерв и улучшить коагулирование за счет механических добавок, подщелачивающие реагенты вводят перед коагулянтом.

Из кислотных реагентов для корректировки величины рН применяют практически только серную кислоту, реже — соляную и угольную кислоты. Подкисление особенно целесообразно при обработке окра-

шенных вод, так как обеспечивает значительное повышение эффекта обесцвечивания и экономию коагулянта.

Внесение в воду *минеральных замутнителей*, частички которых играют роль дополнительных центров конденсации продуктов гидролиза, ускоряет их коагуляцию при очистке маломутных вод. Кроме того, при замутнении воды происходит утяжеление и увеличение гидравлической крупности хлопьев коагулированной взвеси. Нередко замутняющие вещества сорбируют растворенные примеси, способствуя увеличению глубины очистки воды и ионы, определяющие степень устойчивости зольей, что облегчает условия коагуляции.

Наиболее распространенным замутнителем являются глины: монтмориллонит, палыгорскит и др. Оптимальные дозы глин составляют от нескольких десятков до нескольких сот миллиграммов на литр воды. Второй по значению замутнитель — карбонат кальция улучшает хлопьеобразование не только за счет создания центров конденсации твердой фазы, но и в результате повышения величины pH, что особенно важно для маломинерализованных вод. В качестве замутнителей рекомендуются также оксиды алюминия, хрома и железа, мелкий кварцевый песок, металлическая пыль, молотый антрацит и т. п.

Влияние *перемешивания воды* как безреагентного метода интенсификации и улучшения процесса коагулирования уже рассматривалось в §5.

Выбор наиболее рациональных способов добавления коагулянтов в обрабатываемую воду основывается на максимальном использовании концентрационных и каталитических эффектов, а также лучших гидродинамических условий перемешивания. Различают фракционированное, концентрированное и прерывистое коагулирование.

Сущность *фракционированного коагулирования* состоит в том, что расчетное количество коагулянта добавляется к воде не одной, а двумя или несколькими последовательными порциями. Достижимый при этом технологический эффект объясняют образованием в результате гидролиза первых порций коагулянта твердой фазы, частички которой являются центрами хлопьеобразования при гидролизе последующих порций коагулянта. Применение фракционированного коагулирования повышает эффект осветления, снижает дозу коагулянта, увеличивает плотность хлопьев коагулированной взвеси.

Ускоренное хлопьеобразование, повышение качества очистки воды наблюдается при раздельном методе обработки воды коагулянтам (*концентрированное коагулирование*). С этим методом мы познакомились в предыдущем параграфе.

*Прерывистым* (периодическим) *коагулированием* достигается более полное использование свойств продуктов гидролиза коагулянта при их избытке. Метод заключается в чередовании периодов подачи в обрабатываемую воду увеличенных доз коагулянта с периодами полного прекращения ввода коагулянта. Применение метода значительно (до 30—50 %) сокращает потребность в коагулянте, увеличивает длительность фильтроцикла на скорых фильтрах и контактных осветлителях. Длительность периода дозировки коагулянта обычно составляет 1—3 ч, а соотношение продолжительности введения коагулянта и времени, когда его подача прекращается, колеблется от 3 : 1 до 0,3 : 1.

Следует иметь в виду, что при увеличении цветности обрабатываемой воды эффективность метода понижается.

Предложен способ улучшения и интенсификации процесса коагулирования, основанный на использовании для обработки воды *концентрированных растворов коагулянтов*: вместо обычно используемых рабочих 0,25—10 %-х растворов применяют 25—26 %-й раствор сульфата алюминия и 11—13 %-й раствор сульфата железа (III). Способ позволяет в 1,5—2,5 раза снизить мутность и в 2—3 раза уменьшить цветность обработанной воды, на 25—35 % сократить расход коагулянта.

Обработка воды коагулянтами *с возвратом части отработанного осадка* в зону ввода новых порций коагулянта в ряде случаев приводит к значительной экономии (до 30 %) коагулянта и ускорению осаждения коагулированной взвеси в отстойниках и осветлителях. Достигаемый эффект объясняют более полным использованием свойств продуктов гидролиза и ускоренным формированием хлопьев в контакте с ранее выделенным осадком. Обычно применяется для интенсификации коагулирования маломутных вод.

Следует отметить, что использование физических воздействий на процесс обработки воды коагулянтами не всегда дает положительные результаты.

При *наложении электрического поля* на дисперсную систему, коагулирующую под влиянием электролитов, бывает трудно отличить наблюдаемые эффекты от побочных процессов, сопровождающих электролиз (анодного растворения металла, выделения газов и др.). Тем не менее воздействие электрического поля ускоряет коагуляцию дисперсных примесей воды и продуктов гидролиза коагулянтов. В поле постоянного тока ускоряются, например, процессы хлопьеобразования и осаждения коагулированной взвеси, полученной при обработке сульфатом алюминия мутных вод; повышается степень очистки воды от органических и неорганических примесей фильтрованием.

*Магнитная обработка* в процессе коагулирования воды гидролизующимися коагулянтами изменяет свойства продуктов гидролиза: уменьшается структурно-механическая гидратация и  $\zeta$ -потенциал частиц; на 30—40 % возрастает сорбционная емкость продуктов гидролиза коагулянтов по отношению к гуминовым веществам. При очистке вод, содержащих минеральные взвеси, увеличивается плотность и гидравлическая крупность хлопьев коагулированной взвеси, повышается производительность отстойников и осветлителей со взвешенным осадком, несколько снижается мутность осветленной воды. Магнитная обработка окрашенной воды увеличивает плотность коагулированной взвеси, а также интенсифицирует коагуляцию.

Хорошие результаты дает использование одновременно с коагулянтами *низкочастотных (50 Гц) механических колебаний*: седиментация частичек каолиновой суспензии ускоряется примерно в 2 раза.

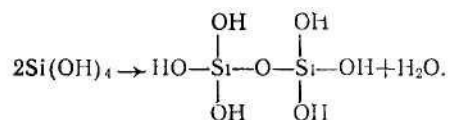
В результате разрушающего действия *ультразвука* погибают некоторые бактерии, зоопланктон и водоросли, разрушаются фенолы. Это содействует успешной коагуляции. Предложенные способы практического использования ультразвука на водоочистных сооружениях предусматривают обработку воды после добавления коагулянта.

В современной технологии осветления и обесцвечивания воды все шире используются вещества, интенсифицирующие и улучшающие процесс коагулирования, — *флокулянты*. Их действие состоит в ускорении и повышении эффективности агрегации частичек. Это проявляется в образовании крупных, быстрооседающих в отстойниках хлопьев и улучшении работы фильтров за счет уменьшения количества взвеси, выносимой из сооружений первой ступени (отстойники, осветлители), а также большей прочности и плотности самих хлопьев. К флокулянтам относятся вещества минерального происхождения (активная кремниевая кислота) и органические (природные и синтетические) высокомолекулярные соединения.

**Активная кремниевая кислота (АК).** Высокая эффективность, дешевое и недефицитное сырье, полная безвредность препарата для здоровья человека обеспечивают ему особое место среди флокулянтов, используемых при подготовке воды. Активная кремниевая кислота представляет собой коллоидные растворы кремниевой кислоты либо ее труднорастворимых солей. Исходными продуктами для получения золь АК служит силикат натрия («жидкое стекло») и активирующий реагент.

Процесс активирования силиката натрия заключается в его разложении, частичной или полной нейтрализации щелочности и получении свободной кремниевой кислоты или ее труднорастворимых солей. В качестве активирующих реагентов применяются неорганические кислоты, их ангидриды, хлор, кислые соли, а также соли, гидролиз которых протекает с образованием кислот и др. Наиболее перспективными активирующими реагентами считаются хлор, серная кислота, сульфат алюминия, кремнефторид натрия.

Из силикатов натрия для получения АК наиболее пригодны силикаты с пониженным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  (отношение масс  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ ; молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \approx 3,4$ ). Процессы, приводящие к образованию золь АК, очень сложны и недостаточно изучены, однако считают, что  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  гидролизуетсся с образованием  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , которая конденсируется с образованием силоксановых связей:



Скорость конденсации зависит от pH и температуры среды, концентрации раствора по  $\text{SiO}_2$  и других факторов. В результате этих процессов возникают агрегаты — тетраэдры, образующие линейные или разветвленные цепочки, либо плотные ядра, представляющие собой отрицательно заряженные (при  $\text{pH} > 2$ ) коллоидные частички золь АК. Постепенно золь АК застудневает, желатинируется и теряет свои активные свойства. Для предотвращения этого золь АК следует своевременно стабилизировать разбавлением водой.

Время созревания оказывает большое влияние на активность получаемого раствора кремниевой кислоты. Наибольшей активностью

раствор кремниевой кислоты обладает в момент, непосредственно предшествующий образованию геля (0,5—2 ч). Обычно при активации применяют 1,5—2 %-й (считая на  $\text{SiO}_2$ ) раствор силиката натрия, степень нейтрализации щелочности — от 80 до 95 %.

АК приготавливают на водоочистных станциях непосредственно перед использованием. На практике обычно пользуются 0,3—0,75 %-м раствором АК (считая на  $\text{SiO}_2$ ).

Интенсифицирующее влияние АК на процессы флокуляции, седиментации и фильтрования чаще всего объясняют взаимной коагуляцией противоположно заряженных коллоидных частичек оксида кремния (IV) и продуктов гидролиза коагулянтов. Серьезным возражением против этого объяснения является тот факт, что ускорение хлопьеобразования имеет место в широком интервале соотношений реагентов. Поэтому более вероятным является предположение о влиянии АК на свойства сверхмицеллярной структуры, образующейся при обработке воды коагулянтom. Действительно, исследования структурно-механических свойств системы при добавках АК к сульфату алюминия показало, что АК обеспечивает гораздо большую прочность возникающей структуры, ускорение хлопьеобразования, увеличение размеров и плотности хлопьев.

К преимуществам АК, которые выдвигают ее на одно из первых мест среди флокулянтов, относится способность АК значительно расширять область эффективных доз коагулянтов и область pH, в которой коагулирование протекает успешно.

Особенно эффективно действие АК в условиях низких температур, когда даже при значительных дозах коагулянта замедляется процесс хлопьеобразования, вследствие чего обработанная вода имеет низкие показатели, наблюдается явление отлежки. Введение АК снижает дозу коагулянта и одновременно ускоряет хлопьеобразование, а также улучшает структуру хлопьев.

Обработка воды АК благотворно влияет на работу осветлителей, взвешенный слой которых очень чувствителен к малейшим колебаниям температуры и скорости протекания воды. АК стабилизирует режим работы осветлителей, способствует повышению концентрации дисперсной фазы во взвешенном слое и, следовательно, более глубокой очистке воды.

Хлопья, образованные с добавками АК, значительно лучше удерживаются фильтром, что приводит к увеличению фильтроцикла и повышению грязеемкости загрузки. В связи с этим возможно применение для загрузки более крупнозернистых материалов и увеличение скорости фильтрования. Кроме того, использование АК способствует освобождению воды от многих примесей: нефтепродуктов, органических соединений, вызывающих запахи и привкусы, марганца, магния, железа, радиоактивных веществ и др. Оптимальные дозы АК обычно не превышают 10 % от дозы используемого коагулянта.

**Высокомолекулярные органические флокулянты.** Это водорастворимые линейные полимеры с молекулярной массой до 1 000 000 и степенью полимеризации — 1 000—4 500. Молекулы флокулянтов представляют собой вытянутые цепочки длиной до 0,8—1 мкм и толщиной 0,0003—0,0007 мкм. Флокулянты находятся в воде в неионизирован-

ном состоянии (поливиниловый спирт, полиакрилонитрил) либо диссоциируют на ионы. Поскольку флокулянты, диссоциирующие на ионы, обладают свойствами как полимеров, так и электролитов, их называют *полиэлектролитами*.

Диссоциация полиэлектролитов происходит с образованием высокомолекулярного поливалентного иона и многих простых маловалентных ионов. В зависимости от знака заряда сложного иона различают катионные и анионные полиэлектролиты. К первым относятся полиэтиленимин, полиметиламиноэтилметакрилат-гидроацетат, поливинилбутилпиридинбромид и др., ко вторым — полиакрилат натрия, карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия и др. Существуют и амфотерные полиэлектролиты, характер диссоциации которых и знак заряда поливалентного иона зависят от pH раствора. К ним относятся белки, гидролизанный полиакриламид и т. д.

Важным шагом в распространении флокулянтов явилось получение синтетических полимеров с большой молекулярной массой. В настоящее время синтетические флокулянты выпускаются американскими, японскими, немецкими, голландскими, французскими и другими фирмами в виде твердых порошков или 8—10 %-х гелей. В США для очистки природных вод разрешено применение флокулянтов более 78 наименований.

Наиболее детально изучено флокулирующее действие полиакриламида — сополимера акриламида и солей акриловой кислоты. Промышленное производство полиакриламида осуществлено и в Советском Союзе.

Механизм флокулирующего действия высокомолекулярных веществ в достаточной степени еще не выяснен. В настоящее время причину этого явления видят в адсорбции молекул полимеров поверхностью взвешенных частичек. Поскольку молекулы полиэлектролитов имеют вытянутую форму, происходит адсорбция отдельных участков цепочки полимера несколькими взвешенными частичками, в результате чего эти частички оказываются связанными в один агрегат. С этой точки зрения наиболее желательна вытянутая форма молекул, так как каждое звено цепочки может быть адсорбировано твердой частичкой. Поскольку часть способных к адсорбции звеньев экранируется соседними группами или вступает во внутримолекулярные ассоциации, извитые формы молекул флокулируют хуже (рис. IV. 15).

Как правило, полиэлектролиты применяются вместе с минеральными коагулянтами. Исключение составляют некоторые флокулянты

катионного типа, которые в отличие от анионных полиэлектролитов могут связывать частички не только в результате адсорбции, но и вследствие уменьшения их агрегативной устойчивости. Флокулянты анионного типа находят самостоятельное применение для удаления частичек значительных размеров (промышлен-

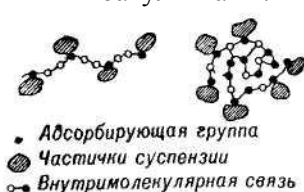


Рис. IV.15. Адсорбция частичек суспензии молекулами органических флокулянтов: слева — вытянутая молекула; справа — свернутая молекула.

Эффективность действия полиэлектролитов зависит от соотношения между концентрациями флокулянта и взвешенных веществ. Напри-

мер, доза полиакриламида должна составлять 0,05—1,5 % от количества взвешенных веществ, что соответствует 0,01—2 мг/л. Для других видов флокулянтов оптимальные дозы составляют 0,1 — 1 % от массы твердой фазы (0,1—5 мг/л). Оптимальную дозу флокулянтов для каждого конкретного случая устанавливают в процессе пробной коагуляции.

В последнее время в нашей стране синтезированы новые флокулянты катионного типа (ВА-2, ВА-3), которые используются для обработки воды без применения минерального коагулянта. Препарат ВПК-Ю1 (ВА-2) разрешен для использования в технологии очистки воды. Предельно допустимая концентрация его в питьевой воде — 0,5 мг/л.

## § 8. ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИЯ

Электрокоагуляция является методом безреагентного коагулирования, в основе которого лежит процесс анодного растворения металлов под влиянием постоянного электрического тока. Перешедшие в раствор катионы  $Al^{3+}$  или  $Fe^{2+}$  гидролизуются, а затем коагулируют, обеспечивая очистку воды. Процесс осуществляется в электрокоагуляторе; основной его элемент — набор железных или алюминиевых пластин, в зазорах между которыми протекает обрабатываемая вода. Подключение пластин электродного пакета к источнику тока большой силы и низкого напряжения может быть параллельным или последовательным. В первом случае все электроды действуют как монополярные, во втором — промежуточные пластины работают биполярно (рис. IV. 16).

Количество железа, растворяющегося в единицу времени, пропорционально силе рабочего тока и составляет до 95—98 % от количества, рассчитанного в соответствии с законами Фарадея. Выход алюминия может превышать расчетную величину, что нередко объясняют дополнительным растворением катода за счет высоких концентраций щелочи в прикатодном слое. Один грамм растворенного алюминия эквивалентен 6,35 г безводного сульфата алюминия, а один грамм железа — 1,93 г безводного хлорида железа.

Оптимальные дозы растворенного алюминия и железа колеблются в широких пределах. Например, при очистке природных вод бывает достаточной доза 30—60 мг/л железа.

При электрокоагуляции происходит некоторое повышение pH воды (в отличие от обработки воды солями алюминия и железа), благодаря чему в ряде случаев отпадает необходимость в дополнительном подщелачивании воды. При обработке природных вод, содержащих большие количества органических веществ, электрокоагуляция более эффективна, чем коагулирование воды солями алюминия и железа, что объясняется большей вероятностью образования металлоорганических ком-

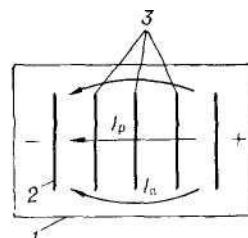


Рис. IV.16. Распределение электрического тока в ваннах с биполярными электродами:

1 — корпус ванны; 2 — монополярные электроды; 3 — биполярные электроды;  $I_p$  — рабочий ток;  $I_п$  — «паразитный» ток.

плексов. К недостаткам электрокоагуляции относится выделение значительных количеств газов (водорода на катоде и кислорода на аноде), пузырьки которых могут вызвать флотацию хлопьев. Флотация, замедляющая осаждение хлопьев в отстойниках или осветлителях, уменьшается с увеличением содержания в воде взвешенных веществ. Электрокоагуляция дает хороший эффект при удалении фульвокис-лот, позволяет достигать глубокого обесцвечивания воды и снижения окисляемости. Методом электрокоагуляции хорошо удаляются эмульгированные вещества, растворенные газы (кислород, сероводород, хлор), кремниевая кислота, фенолы, радиоактивные и поверхностно-активные вещества. Компактность и простота эксплуатации электрокоагуляторов делают данный метод особенно пригодным для очистки небольших объемов воды, например, для автономных объектов.

### Глава IV.3

## ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ

Удаление из воды примесей биологического происхождения производится реагентными и безреагентными методами.

Среди *реагентных методов обеззараживания* широко используется обработка воды хлором и другими окислителями. В отличие от процесса коагулирования, приводящего к выделению микроорганизмов в осадок, окислительные методы только прекращают их жизнедеятельность и дальнейшее развитие. Одновременно происходит окисление гумусовых веществ, молекулярных органических соединений, ионов металлов с переменной валентностью и т. д. Из этого следует, что окислительные методы могут использоваться при удалении из воды веществ, относящихся ко всем IV группам примесей.

Хлорирование является наиболее распространенным методом обеззараживания воды на водопроводах как в Советском Союзе, так и за рубежом. Оно проводится во всех случаях забора воды из поверхностных водоемов (после обязательной предварительной очистки), а также при получении воды из подземных источников, бактериальные показатели которой не соответствуют ГОСТ 2874—73 «Вода питьевая».

Хлорирование воды проводится газообразным хлором или веществами, содержащими активный хлор: хлорной известью, гипохлоритами, хлораминами, оксидом хлора (IV) и др. Под «активным хлором» хлорсодержащих соединений условно понимают количество газообразного хлора, соответствующее количеству кислорода, выделяемому этими соединениями при введении их в воду.

Наиболее распространены в практике обеззараживания воды газообразный хлор, хлорная известь (на станциях производительностью до 3 тыс. м<sup>3</sup>/сутки), гипохлориты и хлорамины.

### § 1. ДЕЙСТВИЕ ХЛОРА НА БАКТЕРИИ, МИНЕРАЛЬНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ ВОДЫ

Сущность обеззараживающего действия хлора заключается в окислении и хлорировании веществ, входящих в состав цитоплазмы клеток бактерий, вследствие чего бактерии гибнут. Возбудители брюшного

тифа, паратифов, дизентерии, холеры очень чувствительны к хлору. Даже сильно зараженная бактериями вода в значительной мере дезинфицируется сравнительно небольшими дозами хлора. Однако при хлорировании полная стерилизация воды не происходит, в ней остаются единичные, сохраняющие жизнеспособность хлоррезистентные особи.

*Бактерицидный эффект*<sup>10</sup> хлора в значительной степени зависит от его начальной дозы и продолжительности контакта с водой. Обычно на разрушение бактериальных клеток расходуется лишь незначительная часть вводимого в воду хлора. Большая же часть хлора идет на реакции с разнообразными органическими и минеральными примесями, содержащимися в воде. К таким веществам относятся: гумус, продукты распада клетчатки и белков, соли двухвалентного железа, нитриты, аммиак и соли аммония, сероводород и др. Реакции хлора с этими соединениями протекают с различной скоростью и в зависимости от концентрации хлора, pH и температуры воды, а также других факторов могут останавливаться на той или иной стадии. Количество хлора, поглощенного в результате его взаимодействия с содержащимися в воде веществами, называется *хлоропоглощаемостью воды*.

Хлоропоглощаемость воды определяется количеством хлора (в мг/л), расходуемого при 30-минутном контакте его с исследуемой водой. Хлоропоглощаемость воды зависит от дозы вводимого хлора, а также содержания веществ, реагирующих с ним. Обычно хлоропоглощаемость речных и озерных вод составляет 2—2,5 мг/л СБ, в воде прудов и болот она повышается до 5 мг/л СБ. Резкое увеличение количества поглощенного хлора может свидетельствовать о загрязнении воды органическими веществами и ее санитарном неблагополучии.

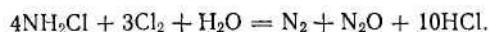
Для сравнения хлоропоглощаемости различных вод можно пользоваться *показателем хлорируемости воды*, представляющим собой условную дробь, числителем которой является 1, а знаменателем — доза хлора, обеспечивающая после 30-минутного контакта 0,5 мг/л остаточного хлора.

На практике при определении необходимой дозы хлора исходят из общей хлоропотребности воды, включающей хлоропоглощаемость ее и некоторый избыток хлора, обеспечивающий в течение определенного отрезка времени бактерицидный эффект. Избыток хлора необходим для предотвращения возможности вторичного бактериального загрязнения воды во время прохождения по сети. Содержание *остаточного активного хлора* в водопроводной воде как показатель эффективности хлорирования регламентируется ГОСТ 2874—73 и должно составлять не менее 0,3 и не более 0,5 мг/л после 30-минутного контакта хлора с водой. *Оптимальную дозу хлора*, необходимую для получения заданной величины остаточного хлора, устанавливают путем проведения пробного хлорирования, в результате которого строят *кривую хлоропоглощаемости* воды за 30 мин.

Кривая «введенный хлор — остаточный хлор» для значительного большинства вод имеет вид, характеризующийся первоначальным подъемом величины остаточного хлора с увеличением дозы введенно-

го, затем спадом и, наконец, вторичным подъемом, который характеризуется пропорциональным увеличением концентрации остаточного хлора в зависимости от дозы введенного. Л. А. Кульский и затем К. Кальверт указали на тесную связь дозы хлора, необходимой для достижения минимума на кривой, с концентрацией свободного и связанного аммиака, присутствующего в воде.

Исследования Л. А. Кульского и О. К. Лебединцевой по изучению влияния аммиака на процесс хлорирования воды показали, что в пределах pH от 5 до 9 и при количественных соотношениях  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$  не более чем 4,1 : 1 образуется исключительно монохлорамин. При соотношении  $\text{Cl}_2:\text{NH}_3=7,31:1$  монохлорамин полностью разлагается с образованием азота, его оксида и хлорид-иона по уравнению реакции



Обработка воды хлором в количествах, меньших дозы, соответствующей образованию минимума на кривой, называется *хлорированием до точки перелома*; обработка большими дозами называется *хлорированием за точкой перелома*. Хлорирование дозами, соответствующими минимуму на кривой, называется *хлорированием по точке перелома*.

Двукратное хлорирование не увеличивает ощутимо бактерицидный эффект по сравнению с введением суммарной дозы единовременно.

Изменение температуры от 10 до 40 °С при постоянной концентрации остаточного хлора оказывает сравнительно небольшое влияние на бактерицидный эффект хлорирования.

Наличие взвешенных в воде примесей органического и минерального происхождения значительно снижает бактерицидный эффект хлорирования: их поверхность, сорбируя на себе хлор, извлекает его из воды. Кроме того, бактерии, находящиеся внутри хлопьев или комочков взвесей, в меньшей степени подвергаются влиянию хлора.

Обеззараживание богатых примесями вод требует увеличенных доз хлора и продолжительного контакта его с водой. Гигиенические и вкусовые качества воды при этом обычно снижаются.

Хорошие результаты обеззараживания воды достигаются хлорированием повышенными дозами (перехлорирование) с последующим дехлорированием воды. Увеличение бактерицидного эффекта небольших доз хлора может быть достигнуто применением комбинированных МРТОДОВ хлорирования (прибавлением к хлорируемой воде перманганата калия или солей тяжелых металлов).

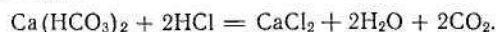
Хлор, как уже отмечалось, наряду с обеззараживанием окисляет и разрушает органические примеси воды, вследствие чего снижается цветность воды, ее привкусы, запахи, а также другие показатели, связанные с наличием в воде органических веществ (например, ее вспениваемость). Разрушение при хлорировании гуминовых веществ, стабилизирующих неорганические суспензии (гидроксид алюминия, гидроксид железа, глинистые частички) и препятствующих их слипанию и осаждению, способствует улучшению процессов очистки воды.

Известны однако случаи, когда хлорирование приводит к образованию сильно пахнущих продуктов. Особенно устойчивыми и неприятными являются хлорфенольные привкусы и запахи, возникающие

при хлорировании воды, загрязненной стоками, содержащими фенолы и другие ароматические соединения, относящиеся к третьей группе примесей. Методы, предотвращающие возникновение и устраняющие запахи, подробно изложены в главе IV.4.

Обычно хлорирование способствует освобождению воды от железа, марганца и некоторых отравляющих веществ.

При хлорировании воды большими дозами происходит переход части карбонатной жесткости в некарбонатную в результате образования при гидролизе хлора соляной кислоты и взаимодействия ее с гидрокарбонатами воды:



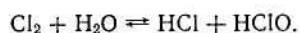
Таким образом, хлорирование воды, наряду с обеззараживанием, играет большую роль и как фактор, способствующий улучшению процессов коагулирования, отстаивания, фильтрования, дезодорации и др.

## § 2. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ

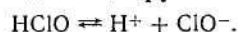
*Хлор* представляет собой газ желто-зеленого цвета с резким характерным запахом. Получают его электролизом концентрированного раствора хлорида натрия.

При насыщении воды хлором образуется *хлорная вода*, обладающая сильными окислительными свойствами.

Взаимодействие хлора с водой (гидролиз хлора) протекает по уравнению



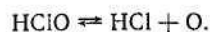
*Хлорноватистая кислота* диссоциирует на ионы:



Степень диссоциации очень слабой хлорноватистой кислоты зависит от pH воды. При  $\text{pH} < 4-5$  в растворе преимущественно находится свободный хлор, а при  $\text{pH} > 10$  — гипохлорит-ионы  $\text{ClO}^-$ . При pH, близком к 7, в недиссоциированном состоянии находится примерно 80% хлорноватистой кислоты. Бактерицидные свойства хлора уменьшаются с повышением pH. В связи с этим обработку воды хлором и хлорсодержащими реагентами целесообразно проводить при низких значениях pH до введения в воду щелочных реагентов.

Гидролиз хлора зависит также от давления, температуры, интенсивности перемешивания и других факторов. Продолжительность процесса гидролиза — примерно 2 мин.

Хлорноватистая кислота существует только в растворе. В сильно разбавленных растворах она бесцветна. Концентрированные растворы имеют желтый цвет и резкий запах. В нейтральной или щелочной среде на свету происходит фотохимическое разложение хлорноватистой кислоты с выделением кислорода (*фотолиз*):



Хлорноватистая кислота — сильный окислитель, который обесцвечивает лакмус и индиго.

Соли хлорноватистой кислоты — *гипохлориты* — получают при взаимодействии хлора с холодным раствором щелочи:

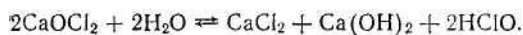


Осуществляется эта реакция либо при пропускании газообразного хлора через раствор щелочи, либо при электролизе растворов хлоридов щелочных металлов в условиях, обеспечивающих перемешивание продуктов электролиза.

Растворы солей хлорноватистой кислоты всегда гидролизуются. Разложение их с выделением кислорода идет лучше при освещении, особенно при  $\text{pH}=7$ .

При взаимодействии хлора с гашеной известью получается *хлорная известь*  $\text{CaOCl}_2$ . Ее окисляющие свойства целиком зависят от имеющегося в ней аниона хлорноватистой кислоты. В заводских условиях хлорную известь получают с содержанием активного хлора 32—36 %.

Хлорная известь гигроскопична и малостойка из-за реакции гидролиза и распада под влиянием света и угольной кислоты. Поэтому при хранении ее в сырости и на свету она теряет активный хлор. Разложение извести может идти с выделением свободного хлора, но в нейтральной или щелочной среде, характерной для природной воды, реакция протекает в основном с выделением хлорноватистой кислоты. Реакция разложения хлорной извести водой в этом случае отвечает уравнению



Таким образом, в результате гидролиза хлорной извести непосредственно образуется свободная хлорноватистая кислота. Образование  $\text{HClO}$  при использовании хлорной извести идет медленнее, чем в водном растворе хлора. Но дальнейшее поведение хлорноватистой кислоты такое же, как и при растворении в воде газообразного хлора.

Аналогично гидролизу хлорной извести осуществляется процесс гидролиза калиевых и натриевых солей хлорноватистой кислоты (гипохлоритов).

Известный интерес в практике обеззараживания воды представляют хлориты и оксид хлора (IV).

Среди *хлоритов* особое место занимает  $\text{NaClO}_2$  как исходный продукт для получения оксида хлора (IV). Хлорит натрия является сильным окислителем. Растворимость хлорита натрия в воде составляет при температуре 5 °С 340 г/л, при 60 °С — 550 г/л. В водных растворах хлорит натрия разлагается. Реакция разложения зависит от pH. Общеизвестно, что при  $\text{pH}=2$  разложение хлорита натрия в воде протекает с образованием  $\text{ClO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Скорость разложения заметно уменьшается при  $\text{pH}=4$  и вовсе прекращается при  $\text{pH}\approx 7$ . В щелочных растворах хлорит натрия устойчив и может сохраняться значительное время без изменений, если его не подвергать действию солнечного света.

*Оксид хлора (IV)* представляет собой зеленовато-желтый ядовитый газ, с запахом значительно более интенсивным, чем запах хлора.

Окислительный потенциал  $\text{ClO}_2$  в кислых средах составляет 1,5 В. Оксид хлора (IV) легко растворяется в воде, не гидролизуясь. Растворимость его в воде при температуре 25 °С составляет 81,06 г/л, при 40 °С — 51,40 г/л.

Оксид хлора (IV) имеет перед хлором то преимущество, что при обработке вод, содержащих фенолы, не возникают хлорфенольные запахи, так как фенол практически окисляется  $\text{ClO}_2$  до хинона и малеиновой кислоты, которые в малых концентрациях не придают воде запаха и привкуса. Поэтому использование оксида хлора (IV) может быть рекомендовано для повышения эффективности обеззараживания и предупреждения возникновения специфических запахов в воде.

При очистке воды в полевых условиях большое значение имеют органические и неорганические *хлорамины*.

Органическими хлораминами называются производные  $\text{NH}_3$ , у которых один атом водорода замещен на органический радикал, а второй или даже оба оставшихся водородных атома замещены на хлор (типа  $\text{RNHCl}$  или  $\text{RNCI}_2$ ). Хлорамины обладают ярко выраженными окислительными свойствами и могут использоваться как хлорирующие агенты в тех случаях, когда желательно избежать побочных реакций, протекающих при хлорировании газообразным хлором.

Интенсивность бактерицидных свойств хлорсодержащих соединений увеличивается в ряду хлорамин — хлорная известь — хлор — оксид хлора (IV).

### § 3. МЕТОДЫ ХЛОРИРОВАНИЯ ВОДЫ

Хлорирование воды является мероприятием, постоянно осуществляемым на коммунальных водопроводах и на станциях по обработке бытовых и некоторых категорий производственных сточных вод. Кроме того, хлорирование проводится как кратковременное или периодическое мероприятие, необходимое для дезинфекции вводимых в эксплуатацию участков водопроводной сети, фильтров, резервуаров чистой воды и т. п.

При уточнении методики хлорирования необходимо учитывать целевое назначение этого процесса, наличие загрязнений, имеющихся в воде, и их характер, возможные колебания в составе примесей воды и специфические особенности очистных сооружений.

Исходя из различных целей хлорирования, существующие методы обработки воды хлором и веществами, содержащими активный хлор, можно объединить в две основные группы: постхлорирование и прехлорирование.

**Постхлорирование** — это процесс обеззараживания воды, который проводится после всех других способов ее обработки и является, таким образом, завершающим этапом очистки воды. Если вода не подвергается другой обработке, кроме обеззараживания, то и в таком случае это будет постхлорирование.

Постхлорирование может проводиться как небольшими (нормальное хлорирование), так и повышенными дозами (перехлорирование). Применяется оно и совместно с другими обеззараживающими веществами (комбинированное хлорирование).

*Нормальное хлорирование* применяется для обеззараживания воды, забираемой из надежных в санитарном отношении источников и обладающей хорошими физико-химическими показателями. Дозы хлора должны обеспечивать необходимый бактерицидный эффект без ухудшения органолептических показателей качества воды. Количество остаточного хлора после 30-минутного контакта воды с хлором допускается не выше 0,5 мг/л, так как в противном случае вода приобретает специфический привкус и запах.

*Перехлорирование* применяется в тех случаях, когда наблюдаются резкие колебания бактериального загрязнения воды и когда нормальное хлорирование не дает должного бактерицидного эффекта или приводит к ухудшению органолептических показателей качества воды (например, при наличии в воде фенолов). Перехлорирование устраняет многие неприятные привкусы, запахи и в некоторых случаях может применяться для очистки воды от токсических веществ.

Доза остаточного хлора при перехлорировании обычно устанавливается в пределах 1—10 мг/л. Известны случаи, когда перехлорирование проводилось очень высокими дозами — до 100 мг/л (*суперхлорирование*). Большие дозы хлора дают быстрый и надежный эффект.

Излишек хлора, превышающий допустимую в воде концентрацию, удаляется *дехлорированием*. При небольшом избытке хлор можно удалить аэрированием, а при высоких концентрациях остаточного хлора применяются химические методы. Из них наиболее распространены в практике дехлорирования обработка воды тиосульфатом (гипосульфитом), сульфитом натрия, аммиаком, сернистым газом (оксид серы (IV)) и активным углем.

Некоторые преимущества по сравнению с описанными способами имеет дехлорирование воды путем фильтрования ее через фильтры, заполненные гранулированным активным углем. В этом случае в воду не вводятся никакие посторонние вещества, в то же время углем поглощается не только избыточный хлор, но и многие другие примеси, ухудшающие органолептические свойства воды. Процесс дехлорирования протекает автоматически, и контроль за ним не сложен.

Регенерация угольных фильтров достигается промывкой их подогретым раствором щелочи, а затем водой.

*Комбинированные методы хлорирования*, т. е. обработка воды хлором совместно с другими бактерицидными препаратами может применяться для усиления действия хлора или фиксации его в воде на более длительный срок. К комбинированным методам относятся: хлорирование с манганированием, хлорсеребряный и хлормедный способы, а также хлорирование с аммонизацией.

Комбинированные методы используются не только для обработки больших количеств воды на стационарных водопроводах, но и как индивидуальные средства обеззараживания воды.

*Хлорирование с манганированием* (добавление  $\text{KMnO}_4$ ) применяется при обработке вод с неприятными запахами и привкусами, вызванными наличием органических веществ, водорослей, актиномицетов и др. В некоторых случаях такая смесь действует более эффективно, чем перехлорирование. Введение перманганата калия может проводиться до хлорирования или после него, а доза зависит от места ввода его в обрабатываемую воду по ходу технологического процесса.

В тех случаях, когда обработке подвергается вода перед отстойниками, доза  $\text{KMnO}_4$  может доходить до 1 мг/л, так как избыточный, израсходованный на окисление перманганат калия восстанавливается в воде до оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , который задерживается на фильтрах. Если перманганат калия вводится в очищенную воду, т. е. после фильтров, то концентрация его во избежание выпадения осадков  $\text{MnO}_2$  не должна превышать 0,08 мг/л.

Комбинированные *хлорсеребряный* и *хлормедный* способы осуществляются путем одновременного введения в воду хлора и ионов серебра и меди. Усиление бактерицидного действия хлорирования находится в пределах суммарного обеззараживающего действия хлора и ионов серебра или меди. Благодаря тому, что бактерицидность серебра увеличивается при нагревании, бактерицидный эффект хлорсеребряного способа возрастает в теплое время года.

Хлорсеребряный способ может использоваться не только для обеззараживания питьевых вод, но и для предотвращения их повторного бактериального заражения, т. е. для *консервирования воды*.

Получение необходимой концентрации ионов серебра достигается введением нитрата серебра или серебряной воды (см. далее).

Одним из наиболее распространенных способов фиксации активного хлора в воде является *хлорирование с аммонизацией*. Аммонизация осуществляется введением в обеззараживаемую воду аммиака или солей аммония. В зависимости от целевого назначения аммонизация должна производиться непосредственно перед хлорированием (*преаммонизация*) или после него (*постаммонизация*).

Длительность бактерицидного действия при хлорировании с аммонизацией зависит от соотношения масс хлора и аммиака. Наиболее длительное действие достигается при соотношении хлора и аммиака, отвечающего образованию монохлорамина, окислительный потенциал которого ниже, чем у свободного хлора. В связи с этим на процессы окисления присутствующих в воде органических веществ, а также на процессы коррозии расходуется меньше монохлорамина. Поэтому особенно большой эффект при комбинировании хлорирования с аммонизацией наблюдается при обеззараживании вод, богатых органическими веществами, легко окисляющимися хлором. При обеззараживании вод с малой хлоропоглощаемостью может наблюдаться обратное явление: концентрация активного хлора при хлорировании с аммонизацией уменьшается более интенсивно, чем при обычном хлорировании. Это явление объясняется окислением и разложением монохлорамина, которое особенно интенсивно протекает при избытке активного хлора. Максимальная скорость окисления наблюдается при  $\text{pH} = 7\text{—}9$ . Разложение монохлорамина особенно интенсивно протекает при  $\text{pH} = 5\text{—}7$ .

Скорость процесса обеззараживания воды хлораминами меньше скорости обеззараживания хлором, поэтому контакт воды с хлором при преаммонизации должен быть более длительным (не меньше 2 ч).

Расход активного хлора в случае применения раствора хлорамина не меньше, чем при использовании растворов свободного хлора. Поэтому проведение хлорирования с аммонизацией является эффективным при содержании в воде большого количества органических при-

месей. В этом случае потери хлора за счет разложения хлорамина уже не могут играть существенную роль, так как они будут меньше того количества хлора, которое при отсутствии аммиака пошло бы на окисление органических примесей воды.

Прехлорирование воды можно использовать в качестве средства, улучшающего некоторые процессы очистки воды (например, коагулирование и обезжелезивание), а также как эффективный способ обезвреживания некоторых токсических веществ.

Прехлорирование, как правило, осуществляется большими дозами хлора, но в отличие от перехлорирования оно не требует последующего дехлорирования воды, так как избыточное количество хлора обычно полностью удаляется при дальнейших процессах ее обработки. Избыточный хлор расходуется на окисление различных примесей воды, сорбируется хлопьями коагулянта, окисляет организмы, развивающиеся на поверхности и в толще загрузки фильтров и т. д.

Практическое использование процесса хлорирования воды в основном охватывается пре- и постхлорированием. В практике очистки вод применяется также двойное хлорирование (пре- и постхлорирование). В таком случае к каждому из этих процессов предъявляют различные требования: первичное хлорирование проводят для того, чтобы подготовить воду к последующим этапам очистки (хлор вводится во всасывающие водоводы); от конечного хлорирования требуется обеспечение необходимой концентрации остаточного хлора в воде, гарантирующей ее надлежащее санитарное качество (хлор вводится после фильтров). Двойное хлорирование используется при высокой цветности исходной воды, при повышенном содержании в ней органических веществ.

Для обработки воды газообразным хлором используют специальные установки (*хлораторы*), в которых последовательно осуществляется испарение хлора, механическая очистка, дозирование и растворение в воде. Хлорирование производится выходящей из хлоратора хлорной водой или газообразным хлором, который смешивается с обрабатываемой водой в специальных устройствах — диффузорах. Хлораторы механизированы и компактны; они бывают различных типов, мощностей и имеют различное назначение.

#### § 4. ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДЫ

Перспективным методом обеззараживания воды является обработка ее озоном. Как известно, озон является аллотропической модификацией кислорода: молекулы его в отличие от молекул кислорода состоят не из двух, а из трех атомов кислорода.

При нормальной температуре и давлении озон представляет собой газ бледно-голубого цвета с плотностью 1,678 (относительно воздуха). Он обладает характерным запахом, ощутимым уже при разбавлении в воздухе 1 : 500 000. Растворимое количество озона при температуре 0 °С и давлении 0,1 МПа составляет 980 мг/л. В воде озон быстро разлагается. Так, концентрация озона 2,5 мг/л через 20 мин уменьшается до 1,5 мг/л, а через 45 мин до 1 мг/л.

Обеззараживающее действие озона основано на его высокой окислительной способности, объясняющейся легкостью отдачи им активного атома кислорода  $O_3 = O_2 + O$ .

Благодаря высокому окислительному потенциалу озон энергично вступает во взаимодействие со многими минеральными и органическими веществами, в том числе и с цитоплазмой бактериальных клеток, разрушая их. Озон, как обеззараживающий реагент, действует быстрее хлора примерно в 15—20 раз, при этом расход его значительно меньше. Так, при введении 0,45 мг/л озона вирус полиомиелита погибает через 2 мин, а при добавлении 2 мг/л хлора — только через 3 ч.

Доза озона, необходимая для обеззараживания воды, обычно составляет 0,5—5 мг/л в зависимости от содержания в воде способных к окислению веществ. При этом содержание остаточного озона после озонирующей установки должно быть 0,1—0,3 мг/л.

Температура воды, pH, мутность и другие свойства оказывают гораздо меньшее влияние на эффект озонирования воды, чем на хлорирование, что облегчает дозирование реагента и контроль за эффективностью обеззараживания воды.

Важным преимуществом озонирования является то, что вода при обработке не обогащается дополнительными примесями. Остаточный, неиспользованный озон через короткий промежуток времени распадается и превращается в кислород. Дозирование озона поэтому не требует такой тщательности, как дозирование хлора.

Озонирование воды приводит не только к ее быстрому обеззараживанию, но и способствует устранению запахов и привкусов как естественного, так и промышленного происхождения, а также обесцвечиванию природной воды за счет окисления и разложения органических примесей воды (при озонировании цветных вод 1 мг/л озона снижает цветность на 5—8 град).

В настоящее время органические примеси воды, как правило, удаляются следующими методами: для обесцвечивания воды применяется процесс коагулирования; улучшение вкусовых качеств достигается обработкой активным углем; обеззараживание производится хлором. Одновременное проведение этих мероприятий усложняет технологический процесс обработки воды, требует громоздких сооружений и не во всех случаях обеспечивает необходимый эффект. В то же время с

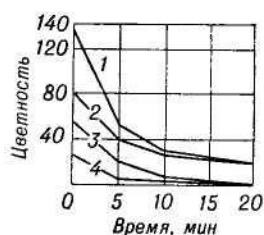


Рис. IV.17. Влияние времени контакта озона с водой на цветность воды:  
1 — апрель — май; 2 — декабрь; 3 — июнь;  
4 — октябрь.

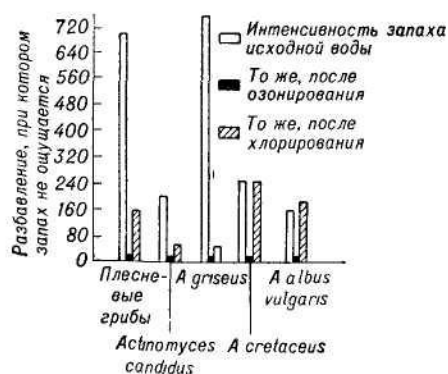


Рис. IV.18. Сравнительные данные по снижению интенсивности запаха после озонирования и после хлорирования воды.

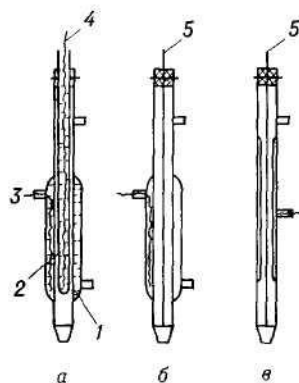


Рис. IV.19. Разрядные трубки тихого (а), полукоронного (б) и коронного (в) разрядов:

1 и 2 — растворы электролитов, служащие электродами; 3 и 4 — металлические проволоки, соединенные с источником тока; 5 — металлическая проволока, служащая внутренним электродом.

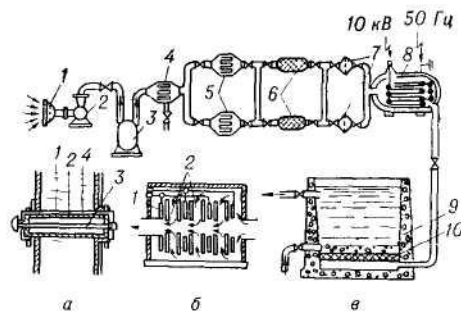


Рис. IV.20. Озонаторные устройства:

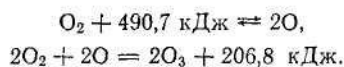
а — трубчатый озонатор: 1 — стеклянная трубка-электрод, 2 — металлическая трубка-электрод; 3 — стержень, удерживающий металлический электрод; 4 — кольцевое пространство, где происходит электрический разряд; б — пластинчатый озонатор: 1 — металлические пустотелые электроды; 2 — стеклянные пластины; в — схема озонаторной установки: 1 — фильтр; 2 — воздуходувка; 3 — ресивер; 4 — холодильная установка; 5 — рефрижератор; 6 — химический осушитель; 7 — фильтр; 8 — озонатор; 9 — смеситель; 10 — фильтровые пластины.

помощью одного озонирования в ряде случаев получали такие же результаты, как и при использовании всех перечисленных процессов.

Так, опыты с днепровской водой, обладающей высокой цветностью, привкусами и запахами биологического происхождения, показали, что при дозе озона до 20 мг/л после 10—20-минутного контакта достигается глубокое обесцвечивание воды (рис. IV. 17), а доза 1—2 мг/л при контакте 10 мин практически полностью дезодорирует воду (рис. IV. 18).

Эффективность озонирования определяется природой и свойствами органических веществ, находящихся в воде. Согласно опубликованным данным, расход озона на обесцвечивание в зависимости от качества воды колеблется от 0,5 до 20 г/м<sup>3</sup> и выше. Озон является также наиболее активным деканцерогенизирующим агентом, способным снизить концентрацию 3, 4-бензпирена в десятки раз.

В основе промышленного получения озона лежит реакция расщепления молекулы кислорода на атомы с последующим присоединением к молекуле одного атома кислорода под действием тихого, полукоронного или коронного разрядов:



Принципиальные схемы разрядных трубок представлены на рис. IV. 19. Получение озона осуществляется в озонаторах, в которых освобожденный от пыли и влаги воздух с определенной скоростью пропускается между двумя проводящими током поверхностями. Образующаяся при этом озоновоздушная смесь контактирует с водой в специальных смесителях.

В практике водообработки применяются озонаторы двух типов: трубчатые и пластинчатые (рис. IV. 20, а и б). Необходимыми мероприятиями для обеспечения нормальной работы озонаторов являются подготовка воздуха, его очистка и осушка. Использование озона в технике водоподготовки требует рациональной организации

процесса смешения озонозооной смеси с обрабатываемой водой. В современных установках для этого применяют барботирование или смешение в струйных насосах. Наиболее общая схема установки для озонирования, оснащенная бассейнами для барботирования озонозооной смеси через воду, представлена на рис. IV. 20, в.

## § 5. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ ИОНАМИ СЕРЕБРА

Ионы серебра, даже в самых малых концентрациях, обладают свойством уничтожать микроорганизмы, что объясняется их способностью разрушать и денатурировать цитоплазму клеток.

Степень активности ионов тем больше, чем выше их концентрация в растворе. Примеси, которые содержатся в воде, отрицательно влияют только в том случае, если они связывают ионы серебра в малодиссоциированные или труднорастворимые соединения, выпадающие в осадок, либо восстанавливают их до металла.

Повышение температуры вызывает значительное усиление бактерицидного действия ионов серебра (рис. IV.21).

Обогащение воды ионами серебра достигается несколькими методами: методом контактирования воды с развитой поверхностью металла (посеребренные кольца Рашига, бусы и песок Г. Краузе, С. В. Мойсеева, а также окисленные посеребренные препараты В. А. Углова), методом непосредственного растворения в воде препаратов серебра (аммарген П. Е. Ермолаева, олигодин и др.) и электролитическим (метод Л. А. Кульского).

Наибольшую практическую ценность представляет электролитический метод, основанный на анодном растворении серебра. Этот метод, обеспечивая возможность быстрого получения желаемых концентраций ионов серебра в растворе, дает возможность осуществлять при помощи электроизмерительных приборов точную дозировку серебра и регулирование процесса.

Приготавливаемая электролитическим растворением «серебряная вода» обладает высокими бактерицидными свойствами и с успехом может быть применена для очистки воды от вредных микроорганизмов, дезинфекции и консервирования воды и продуктов питания, для лечебных целей и пр.

Электролитическая серебряная вода по своим бактерицидным свойствам стоит выше таких сильных дезинфицирующих средств, как хлор, карболовая кислота (фенол) и т. д. (рис. IV.22), и в то же время благодаря ничтожным дозам, применяемым на практике, она совершенно безвредна.

Зараженная кишечной палочкой, бактериями Флекснера (дизентерии), Эберта (брюшного тифа), стафилококками, стрептококками и другими микробами речная вода полностью обеззараживается через 1—2 ч после

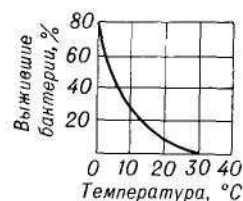


Рис. IV.21. Влияние температуры на бактерицидные свойства ионов серебра.

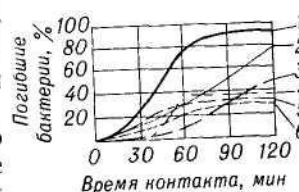


Рис. IV.22. Сравнение бактерицидного действия различных препаратов: 1 — серебро, электролитически растворенное в дистиллированной воде; 2 — серебро, электролитически растворенное в природной воде; 3 — аммарген; 4 — фенол; 5 — хлор газообразный; 6 — активный хлор хлорной извести.

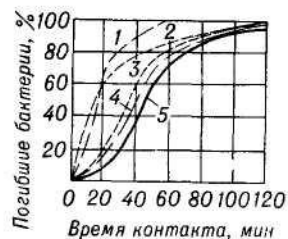


Рис. IV.23. Действие серебряной воды на различные виды бактерий в зависимости от времени контакта:

1 — стафилококки; 2 — стрептококки; 3 — бактерии брюшного тифа; 4 — бактерии дизентерии; 5 — бактерии коли.

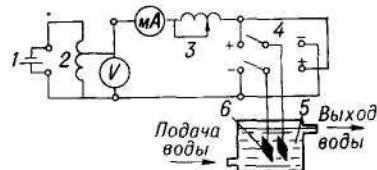


Рис. IV.24. Принципиальная схема получения серебряной воды методом электролиза:

1 — батарея питания ионатора; 2 — потенциометр для установки напряжения; 3 — реостат для регулирования силы тока; 4 — переключатель электродов; 5 — резервуар для обработки воды; 6 — серебряные электроды.

добавления 1 мг/л серебра и сохраняется такой в течение длительного времени. Вводимые в дальнейшем в эту воду бактерии погибают.

Опыты показали, что по эффективности действия электролитической серебряной воды на различные виды бактерий последние располагаются в ряд: бактерии коли < бактерии Флекснера < бактерии Эберта < стрептококки < стафилококки. Бактерии коли являются наиболее стойкими в отношении действия серебряной воды, поэтому дозы серебра, уничтожающие их, оказываются еще более эффективными в отношении других бактерий приведенного ряда (рис. IV. 23).

На рис. IV. 24 показана принципиальная схема получения серебряной воды методом электролиза.

В природных водах, которые содержат различные неорганические вещества в ионном и коллоидном состояниях и имеют разное значение pH, бактерицидный эффект ионов серебра может значительно изменяться. Это объясняется образованием комплексов и малорастворимых соединений, изменением условий адсорбируемости серебра взвесями и коллоидами воды, а также другими процессами, снижающими концентрацию ионов в растворе или ухудшающими условия контакта.

Оптимальными бактерицидными дозами серебра для обеззараживания большинства прозрачных вод, не содержащих большого количества хлоридов (до 25 мг/л), являются дозы 0,05—0,20 мг/л. Для получения требуемого эффекта в водах с более высоким содержанием хлоридов дозу серебра приходится повышать. Применять серебро для обработки мутных вод вообще нецелесообразно, так как обеззараживание воды в этом случае происходит крайне медленно, а эффект получается низким вследствие сорбции частичками мути ионов серебра.

Промышленное использование процесса обеззараживания воды ионами серебра требует экспериментального подбора необходимой дозы серебра и продолжительности контакта его с водой. Особенно эффективен метод обеззараживания воды ионами серебра при необходимости ее длительного хранения, так как бактерицидное действие даже небольших доз серебра сохраняется на протяжении многих месяцев.

Интерес к методу обеззараживания воды электролитическими растворами серебра в настоящее время значительно возрос. Его рекомендуется применять для обеззараживания воды на небольших водопроводах, в тех местах, где применение хлора нежелательно и требуется длительное хранение питьевой воды (например, на кораблях). Кроме того, серебро используют для дезинфекции небольших количеств воды (до 2 л/с) в санаториях, больницах и других учреждениях, а также для обеззараживания воды в плавательных бассейнах.

## § 6. ИОДИРОВАНИЕ ВОДЫ

Из галогенов, кроме хлора, для обеззараживания воды применяются еще иод и бром. Однако в практику водоснабжения вошло лишь иодирование воды. Иодирование имеет ряд преимуществ перед хлорированием:

- 1) меньшая длительность контакта с водой;
- 2) более высокий бактерицидный эффект;
- 3) расширение диапазона бактерицидного действия;
- 4) иод не является элементом, чуждым человеческому организму;
- 5) концентрация иода в обработанной воде нередко не превышает фоновых значений исходной воды.

## § 7. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ ЛУЧАМИ

Отрицательное действие света на развитие большинства бактерий было замечено давно и приписывалось солнечному спектру. Однако при более тщательном изучении этого явления оказалось, что бактерицидным действием обладает в основном коротковолновая часть спектра (длина волн 200—295 нм), причем максимально эффективными оказались ультрафиолетовые лучи с длиной волны около 260 нм.

Вода под действием ультрафиолетовых лучей в течение относительно непродолжительного времени полностью обеззараживается, не меняя физических и химических свойств, и, следовательно, оставаясь совершенно безвредной.

Обеззараживанию ультрафиолетовыми лучами лучше всего подвергать очищенную прозрачную воду, цветностью не выше 35 град и мутностью не более 3 мг/л, так как взвешенные и коллоидные примеси рассеивают свет и препятствуют проникновению ультрафиолетовых лучей.

Источниками ультрафиолетовых лучей служат ртутные лампы, изготовляемые из кварцевого стекла (обычное стекло не пропускает ультрафиолетовые лучи).

Существует два основных вида аппаратов для облучения: аппараты с погруженными и непогруженными источниками ультрафиолетовых лучей.

Аппараты с погруженными источниками отличаются высоким коэффициентом использования мощности радиации, но конструктивно они сложны, особенно при большой производительности (рис. IV.25).

Аппараты с непогруженными источниками в конструктивном отношении оформляются относительно просто (рис. IV.26), однако в них непроизводительно теряется часть бактерицидной мощности вследст-

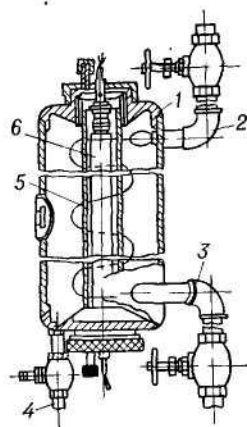
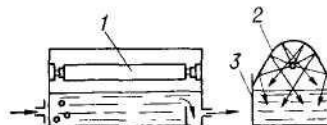


Рис. IV.25. Конструкция установки с одной погруженной бактерицидной лампой:

1 — корпус установки; 2 — входной патрубок; 3 — выходной патрубок; 4 — выпускной кран; 5 — кварцевый чехол; 6 — бактерицидная лампа.

Рис. IV.26. Схема установки лоткового типа для обеззараживания воды ультрафиолетовыми лучами с непогруженным источником излучения:

1 — бактерицидная лампа; 2 — алюминиевый рефлектор; 3 — корпус.



вие рассеивания лучей, поглощения их отражательными поверхностями и т. д.

Обеззараживание облучением осуществляется без введения в воду химических реагентов, не изменяет физико-химических свойств примесей и не оказывает влияния на вкусовые качества воды. Однако применение метода ограничивается высокой стоимостью обработки воды и отсутствием последствия. Последнее исключает использование метода, если существует опасность повторного заражения воды.

## § 8. ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ УЛЬТРАЗВУКОВЫМИ ВОЛНАМИ

Ультразвуком называют механические колебания, частота которых выше порога слышимости человеческого уха, т. е. более 20 000 колебаний в секунду (20 кГц и более).

Биологическое действие ультразвуковых волн известно давно. Было замечено, что вблизи источников ультразвука мелкие рыбы и лягушки погибают; крупные клетки, особенно нитеобразной формы, разрываются, у мелких клеток разрушается цитоплазма и хлоропласт; дрожжевые клетки утрачивают способность размножаться. Молоко становится стерильным.

При помощи ультразвука можно получать стойкие эмульсии, активизировать процессы окисления, вызывать коагуляцию коллоидов и глубокие молекулярные изменения веществ.

Наиболее вероятна гипотеза, объясняющая действие ультразвука на находящиеся в воде бактерии, взвешенные и коллоидные вещества явлением ультразвуковой кавитации, т. е. образованием в жидкости полостей или пузырьков, мгновенное «захлопывание» которых создает местные повышения давления до десятков тысяч атмосфер. Ультразвуковые колебания получают пьезоэлектрическим или магнитострикционным способом.

Первый способ основан на способности пластинок из горного хрусталя или кварца, обладающих свойством утолщаться и утончаться под действием переменного тока, генерировать ультразвук той же частоты, что и частота переменного поля.

Магнитострикционный способ основан на свойстве металлического стержня (никелевого или стального), быстро намагничиваемого и размагничиваемого, периодически удлиняться или укорачиваться, издавая при этом звук определенной частоты. Магнитострикционный способ дешевле пьезоэлектрического, но менее эффективен.

Биологическое действие ультразвука может быть использовано для обеззараживания питьевых и сточных вод, а также для борьбы с водорослями и биологическими обрастаниями на очистных сооружениях.

Физико-химическое действие ультразвука можно применить для активизации процесса коагуляции коллоидов и взвешенных веществ, дегазации и дезодорации воды, интенсификации отстаивания суспензий, активизации окисления и распада неорганических и органических веществ, а также адсорбции, для приготовления растворов реагентов и смешения их с обрабатываемой водой.

## **§ 9. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ**

Термический метод обычно применяется для обеззараживания небольших количеств воды. Этим методом пользуются в бытовых условиях, в санаториях, больницах, на пароходах, в поездах и т. д. Обеззараживание воды достигается 5—10-минутным кипячением.

Термический метод обеззараживания воды не нашел применения даже на малых водопроводах, что объясняется большим расходом топлива и малой пропускной способностью аппаратов.

## **Глава IV.4 УСТРАНЕНИЕ ЗАПАХОВ И ПРИВКУСОВ ВОДЫ**

Наличие в воде привкусов и запахов обуславливается особенностями ее минерального и органического состава.

Источником органических веществ естественного происхождения являются атмосферные осадки, наземные растения, высшая водная растительность, актиномицеты, фитопланктон и т. д.

Вещества, продуцируемые высшей водной растительностью (роголистником, стрелолистом, ряской трехдольной, камышом и др.), обуславливают появление болотного и рыбного запаха, а также запаха свежей и разложившейся зелени, мокрой соломы и т. д.

Причиной появления в воде затхлого, землистого запаха являются в основном актиномицеты (род лучистых грибов).

При развитии в воде бактерий наблюдаются гнилостные, землистые, затхлые, приятные ароматические запахи, кислые, сходные с запахом бензина, спирта, аммиака и т. п.

Наибольшее ухудшение органолептических показателей качества воды наблюдается при массовом развитии в ней водорослей — «цветении» воды. Интенсивность и характеристика возникающих при этом запахов определяются видом водорослей, количеством клеток в 1 мл и их качеством.

Привкусы и запахи появляются также при попадании в природные воды ряда органических веществ с производственными стоками, а также в результате смыва их с полей, обрабатываемых химикатами.

Большое влияние на органолептические показатели качества воды оказывают фенолы, нефтепродукты и поверхностно-активные вещества.

Фенолы присутствуют в сточных водах многих предприятий (коксохимических заводов, газогенераторных станций, фабрик по производству киноплёнки и др.), но основным источником являются сточные воды, образующиеся при термической переработке твердого топлива. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенолов (образующих в воде хлорфенолы), установленная на основании органолептических показателей вредности, равняется 0,001 мг/л.

По распространённости и влиянию на водоемы после фенола идут нефть и нефтепродукты. Они растворяются в воде, но устойчивы к биохимическому окислению, что очень усиливает опасность загрязнения ими природных вод. Большие концентрации нефти (400—500 мг/л) придают воде сильный запах, повышают цветность, окисляемость, снижают содержание растворенного кислорода. Реальные в условиях загрязняемых водоемов количества нефти (5—20 мг/л), не влияя заметно на химический состав воды, изменяют ее органолептические показатели.

Пороговые концентрации по запаху для нефти и нефтепродуктов, находящихся в эмульгированном и растворенном состоянии, составляют в большинстве случаев 0,2—0,3 мг/л.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) в последнее время широко применяются в целом ряде производств. ПДК неионогенных СПАВ в воде по органолептическому признаку составляют 0,45—1,8 мг/л, а для анионо-активных СПАВ — 0,5 мг/л. При наличии в воде СПАВ в количестве 0,2 мг/л и выше отмечается появление мыльного, керосинового, рыбного запахов и горького привкуса, которые усиливаются при хлорировании.

Серьезную опасность для водоемов представляют широко используемые в настоящее время пестициды. Попадая в водоемы, пестициды ухудшают органолептические свойства воды как непосредственно из-за привкусов и запахов, вызываемых самими веществами, так и косвенно, являясь причиной гибели рыб. ПДК пестицидов в воде по органолептическому признаку составляет от 0,003 до 0,2 мг/л. Поскольку быстрого обезвреживания пестицидов в самих водоемах не происходит и нет возможности управлять количеством пестицидов, поступающих в воду, возникает необходимость разработки надежных методов очистки воды непосредственно на водопроводных станциях.

В ряде случаев снижение органолептических показателей воды может явиться следствием нарушения технологического процесса обработки воды. Например, при обеззараживании воды увеличенные дозы хлора обуславливают появление в воде хлорного запаха, а пониженные — могут привести к образованию промежуточных продуктов хлорирования, обладающих специфическими запахами.

Методы устранения запахов и привкусов зависят от характера веществ, вызывающих их появление, и состояния, в котором они находятся (ионные и молекулярные растворы, коллоиды, взвеси).

Как уже указывалось, некоторые методы обработки воды способствуют удалению из нее неприятных запахов и привкусов. Так, продуцирующие запахи и привкусы вещества, находящиеся во взвешенном или коллоидном состоянии, устраняются из воды коагулированием. Привкусы и запахи, обусловленные повышенным содержанием неорганических веществ, находящихся в ионном или молекулярном состоянии, удаляются методами корректирования минерального состава воды (обессоливанием, обезжелезиванием, дегазацией и др.). Привкусы и запахи биологического происхождения, а также обусловленные органическими соединениями, вносимыми с производственными стоками, удаляются в основном с помощью окислителей, адсорбентов, а также аэрированием.

Достижению необходимых вкусовых качеств воды способствует также соблюдение оптимального технологического режима обработки воды и правил эксплуатации очистных сооружений. Однако очень часто удаление привкусов и запахов требует осуществления специальных мероприятий.

Поскольку устранение запахов и привкусов (дезодорация воды) довольно сложно, большое значение приобретает профилактика их появления, заключающаяся в защите водоемов от загрязнения сточными водами и проведении предупреждающих мер.

Надежными профилактическими методами борьбы с привкусами и запахами воды являются охрана прибрежной полосы от загрязнений, очистка дна и берегов реки от илистой загнивающей растительности, а также очистка и дезинфекция очистных сооружений, обеспечивающая уничтожение сине-зеленых водорослей и других организмов, вызывающих появление привкусов и запахов.

К наиболее распространенным методам борьбы с ухудшением органолептических показателей воды, вызванных массовым развитием водорослей в водоемах, следует отнести купоросование. Медный купорос не устраняет привкусы и запахи, но задерживает размножение водорослей или уничтожает их, снижая тем самым возможность появления в воде пахнущих веществ. Эффективной дозой медного купороса для большинства типов водорослей является 1—4 мг/л. В настоящее время испытываются новые альгициды — вещества, уничтожающие водоросли.

Одним из первых и в течение нескольких десятилетий единственным методом устранения из природных вод привкусов и запахов служил процесс аэрирования воды, основанный на летучести вызывающих их соединений.

В ряде случаев при удалении запахов и привкусов биологического происхождения аэрирование обеспечивает достаточную полную дезодорацию воды. Однако аэрированием трудно или совсем не устраняются стойкие привкусы и запахи, вызванные разложением водной растительности и имеющие незначительную летучесть, а также загрязнением природных вод производственными стоками. Поэтому, как правило, этот способ применяется в комбинировании с другими методами

дезодорации воды. Процесс осуществляется в специальных установках — аэраторах разбрызгивающего, каскадного или барботажного типов.

Несмотря на появление более совершенных методов улучшения органолептических качеств воды, аэрирование и в настоящее время применяется на многих зарубежных водопроводах.

Окислительный метод устранения из воды запахов и привкусов основан на применении сильных окислителей: хлора, оксида хлора (IV), озона, перманганата калия и др.

Как уже указывалось, при хлорировании воды наличие фенола в количествах, превышающих 0,001 мг/л, приводит к появлению стойких хлорфенольных запахов. Характер взаимодействия хлора с фенолами зависит от величины pH, соотношения между количествами хлора и фенола, от вида фенола<sup>1</sup>.

Взаимодействие одноатомных фенолов (карболовой кислоты) с небольшими количествами хлора приводит к образованию моно-, ди- и трихлорпроизводных, обладающих неприятным запахом. При избытке хлора эти продукты преобразуются в почти лишенный запаха 2,6-дихлорбензохинон, при дальнейшем хлорировании которого разрушается бензольное ядро и образуется малеиновая кислота и другие непахнущие продукты окисления. Поэтому такие воды обрабатывают повышенными дозами хлора — 6—9 мг на 1 мг фенола при достаточном контакте хлора с водой (от 1 до 4 ч). Перед подачей такой воды потребителю необходимо провести ее дехлорирование (см. главу IV.3, §3).

При обеззараживании хлором воды, содержащей двух- и трехатомные фенолы, неприятные запахи не появляются, но процесс сопровождается повышением цветности воды на 5—10 град. В результате этого увеличивается расход хлора на обеззараживание и расход реагентов для дополнительного обесцвечивания воды.

В качестве профилактической меры борьбы с хлорфенольным запахом применяется хлорирование с аммонизацией.

*Хлорирование с аммонизацией* не устраняет хлорфенольного запаха, а предупреждает его возникновение, так как хлор гораздо энергичнее реагирует с аммиаком, чем с фенолом, образуя хлорамины. Вследствие этого при введении в воду вначале аммиака или его соли, а затем хлора не образуются хлорфенольные соединения, являющиеся причиной ухудшения органолептических показателей воды. Однако это возможно лишь при небольших концентрациях фенола в воде — до 0,1 мг/л. При больших количествах фенола предварительная аммонизация неэффективна. Иногда при концентрациях фенолов до 0,5 (реже 1,0 мг/л) возможно предупреждение возникновения запахов за счет введения больших количеств аммиака, однако и это не помогает при содержании фенолов более 1,0 мг/л. На практике чаще всего принимают соотношение количества хлора и аммиака 3 : 1 или 4 : 1.

Обработка воды *оксидом хлора* (IV) с целью дезодорации является одним из сравнительно новых методов. Обработка фенолсодержащей воды оксидом хлора (IV) эффективна лишь в том случае, когда она проводится дозами более 1 мг на 1 мг фенола.

Для достижения равного эффекта в улучшении вкуса и запаха во-

ды, загрязненной одноатомными фенолами, оксида хлора (IV) требуется в 8—10 раз меньше, чем хлора. Одной из причин этого является, по-видимому, способность оксида хлора (IV) избирательно реагировать с органическими примесями воды. Для окисления двухатомных и трехатомных фенолов требуются небольшие количества оксида хлора (IV), что является положительным фактором, так как в результате эту при дезодорации воды, содержащей одноатомные фенолы, оксид хлора (IV) не будет в больших количествах расходоваться на окисление соединений, не обуславливающих запахов.

Наличие аммиака в воде, содержащей фенолы, не требует увеличения количества оксида хлора (IV) для дезодорации.

Ни хлор, ни оксид хлора (IV) неприменимы для дезодорации вод, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

При дезодорации воды действие хлора можно усилить введением *перманганата калия* до или после хлорирования, а также самостоятельно. Обычные дозы перманганата калия составляют 0,1—0,25 мг/л.

В практике водообработки в последнее время начали применять *озон*, который является весьма перспективным реагентом. Благодаря высокому окислительному потенциалу озон окисляет и те, обуславливающие наличие привкусов и запахов вещества, которые обычно не поддаются окислению другими реагентами. Время контакта озона с водой не превышает 10—15 мин; дополнительные соединения при этом не образуются. Поскольку озон поступает в воду с большим количеством воздуха, одновременно происходит и аэрирование воды, в результате чего вода приобретает освежающий привкус и запах. Таким образом, озонирование является единственным методом обработки воды, при котором одновременно улучшаются бактериологические и физические показатели качества воды. Однако в связи с небольшой растворимостью и невозможностью создать необходимые для полноты реакции концентрации озона применение его ограничивается очисткой малозагрязненных вод.

В настоящее время из наиболее распространенных способов дезодорации воды является обработка ее **а к т и в н ы м у г л е м**. Объясняется это высокой эффективностью угля, его универсальностью, возможностью успешного применения в любой технологической схеме обработки воды, отсутствием денатурации воды, улучшением технологических показателей обработки воды другими реагентами и т. п.

Активные угли отличаются развитой пористостью и обладают вследствие этого огромной внутренней поверхностью. На такой поверхности возникают интенсивные силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван дер Ваальса), благодаря которым удерживаются молекулы газов, паров или растворенных веществ. В результате этого концентрация молекул в газах или растворах уменьшается.

Из числа активных углей, производимых в Советском Союзе, для дезодорации наиболее часто применяют угли марок БАУ, КАД, ОУ-А щелочной, активированный антрацит.

На водоочистных сооружениях уголь применяют в виде угольного порошка (углевание воды) либо в виде гранул, служащих для загрузки фильтров.

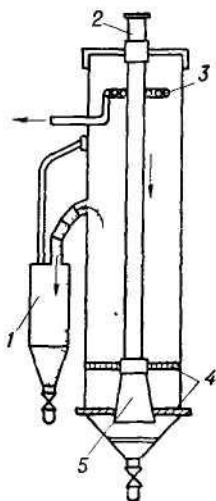


Рис. IV.27. Адсорбер со взвешенным слоем активного угля  
1 — выносной углеуплотнитель с принудительным отсосом адсорбента, 2 — центральная труба для подачи смеси воды и адсорбента, 3 — кольцевая дырчатая труба для отвода очищенной воды, 4 — распределительные решетки, 5 — диффузор для подачи смеси воды и адсорбента

Угольные фильтры располагают обычно после осветлительных, чтобы предотвратить снижение адсорбционной емкости угля за счет поглощения веществ, придающих воде цветность. Для этой же цели хлорирование воды также следует проводить после того, как она пройдет угольные фильтры. Эксплуатация фильтров показывает, что уголь полностью устраняет привкусы и запахи воды и значительно снижает ее цветность и окисляемость. При этом повышается эффективность использования активного угля. Однако применение фильтров связано с большими капитальными затратами, необходимостью тщательного осветления воды, созданием громоздкого реагентного хозяйства для регенерации угля, большим расходом воды на промывку фильтров.

Разработан также метод применения активного угля в *адсорберах со взвешенным* (кипящим), непрерывно обновляющимся *слоем адсорбента* (рис. IV.27). Применение принципа взвешенного слоя для адсорбции органических веществ дает возможность решить задачу непрерывной смены адсорбента в установке, упрощает регенерацию отработанного активного угля, позволяет избежать заиливания слоя адсорбента, а также применять мелкие фракции активного угля, что значительно сокращает время достижения адсорбционного равновесия.

Адсорбция может осуществляться как в одном адсорбере, так и в блоке, состоящем из двух или трех последовательно включенных установок. В этом случае активный уголь переводится из одного адсорбера в другой навстречу движению воды. Это движение осуществляется при помощи углеуплотнителей, из которых концентрированная суспензия угля транспортируется потоком воды, поступающей в предыдущий по ходу процесса адсорбер. Уголь, выгруженный из углеуплотнителя первого (по движению воды) адсорбера, подвергается термической регенерации паром.

Вместо блока адсорберов может применяться двухъярусный противоточный адсорбер.

В качестве адсорбентов можно использовать любые активные угли с размером частичек 0,2—0,5 мм. Особенно пригоден для этого активный антрацит, который отличается механической прочностью, достаточной для предотвращения существенного истирания его частичек во взвешенном слое.

Преимуществом *углевания воды* являются небольшие капитальные затраты на организацию процесса, к числу недостатков относится непроизводительный расход угля и сложные условия эксплуатации установок из-за пыления порошкообразного угля.

Из отечественных марок углей рационально использовать порошкообразный осветляющий древесный уголь марки А — уголь осветляющий сухой — щелочной (ОУ-А сухой — щелочной), обеспечиваю-

щий быстрое достижение адсорбционного равновесия и обладающий относительно высокой адсорбционной емкостью по отношению к большинству органических веществ, ухудшающих вкусовые показатели воды. Расход активного угля зависит от степени его активности и интенсивности загрязнения воды. Наиболее употребительная доза угля на зарубежных водопроводах 3—4 мг/л. По данным отечественных исследований снижение концентрации фенола от 0,1 мг/л до нуля обеспечивается при дозе угля ОУ-А сухой — щелочной до 10 мг/л. Дезодорация воды, загрязненной нефтью до 100 мг/л, требует обычно расхода угля 10—15 мг/л при условии предварительного коагулирования воды. Практически полное устранение привкусов и запахов биологического происхождения достигается при расходе угля марки ОУ-А сухой — щелочной 10—12 мг/л.

Место ввода угля в схему обработки воды должно обеспечивать максимальную диффузию сорбируемых веществ к поверхности угля и требуемое время контакта. Уголь обычно добавляют за 10—15 мин до введения других реагентов. Поэтому целесообразными местами ввода являются ковши и станции первого подъема.

При использовании активного угля и хлора порядок их ввода определяется следующим: если хлор переводит вещества, обуславливающие вкус и запах воды, в более трудноадсорбируемую форму, то уголь вводят до хлора; если же обработка воды хлором улучшает вкус и запах — после хлора.

Широкому использованию углей для улучшения вкусовых качеств воды препятствует отсутствие специальных сортов активных углей, обладающих высокой адсорбционной емкостью в отношении веществ, обуславливающих привкусы и запахи. Применение производимых нашей промышленностью, предназначенных для других целей, сортов углей, приводит к увеличению доз и удорожанию процесса очистки. В связи с этим разработка высокоэффективных отечественных углей для дезодорации воды является одной из актуальных исследовательских задач.

## Глава IV.5

### СТАБИЛИЗАЦИЯ И ДЕГАЗАЦИЯ ВОДЫ

#### § 1. СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

*Стабильность* является одним из основных показателей качества воды. Согласно ГОСТ 3313—46 «Методы технологического анализа. Определение стабильности воды», стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадок карбоната кальция.

Качество воды, прошедшей очистные сооружения, нельзя считать удовлетворительным, если она при прохождении по сети приобретает окраску или дает осадок.

Стабильность воды может нарушаться из-за наличия агрессивной угольной кислоты или кислорода, низким рН, перенасыщенностью воды карбонатом кальция или гидроксидом магния, повышенной концентрацией сульфатов или хлоридов.

Стабильность воды в соответствии с ГОСТ 3313—46 характеризуется *показателем стабильности*  $S$ . Существуют два метода определения этого показателя: основной и вспомогательный. При определении основным методом показатель стабильности  $S_o$  находят по формуле:

$$S_o = \text{Щ}_{\text{факт}} / \text{Щ}_{\text{нас}},$$

где  $\text{Щ}_{\text{факт}}$  — фактическая щелочность исследуемой воды, мг-экв/л;  $\text{Щ}_{\text{нас}}$  — щелочность воды после встряхивания ее с карбонатом кальция, мг-экв/л.

При взбалтывании воды, содержащей агрессивную угольную кислоту, с карбонатом кальция он растворяется, переходя в гидрокарбонат кальция, в результате чего щелочность и рН воды повышаются. Если же вода пересыщена карбонатом кальция, то происходит его отложение на зернах введенного в воду карбоната кальция; рН и щелочность воды при этом понижаются.

Таким образом, если отношение  $\text{Щ}_{\text{факт}} / \text{Щ}_{\text{нас}} < 1$ , то вода агрессивна, если же отношение  $\text{Щ}_{\text{факт}} / \text{Щ}_{\text{нас}} > 1$ , то вода склонна к отложению карбоната кальция. Стабильная вода характеризуется  $\text{Щ}_{\text{факт}} / \text{Щ}_{\text{нас}} = 1$ .

При определении вспомогательным методом показатель стабильности  $S_v$  находят по формуле:

$$S_v = \text{pH}_{\text{факт}} / \text{pH}_{\text{нас}},$$

где  $\text{pH}_{\text{факт}}$  — фактическое значение рН исследуемой воды;  $\text{pH}_{\text{нас}}$  — рН воды, соответствующее предельному насыщению ее карбонатом кальция.

Показатель стабильности, подсчитанный по этой формуле (так же, как и по предыдущей) и равный единице, указывает на стабильность воды.

При отсутствии данных технологических анализов степень стабильности воды можно установить по значению индекса стабильности  $J$  согласно уравнению:

$$J = \text{pH}_{\text{факт}} - \text{pH}_{\text{нас}}.$$

Величина  $\text{pH}_{\text{нас}}$  определяется расчетным путем на основании данных о температуре воды  $f_1(t)$ , концентрации ионов кальция  $f_2(\text{Ca}^{2+})$ , щелочности  $f_3(\text{Щ})$  и общего содержания солей в воде  $f_4(P)$ :

$$\text{pH}_{\text{нас}} = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(P).$$

Все необходимые величины определяются по графику, приведенному на рис. IV.28. Если  $J=0$ , вода стабильна; при отрицательном значении  $J$  вода склонна к коррозии, при положительном — к отложениям.

В практике водообработки стабилизация воды проводится для устранения углекислотной агрессивности, а также для предотвращения выпадения солей из воды.

Для устранения углекислотной агрессивности воды применяются *реагентный метод* и *фильтрационный* (фильтрова-

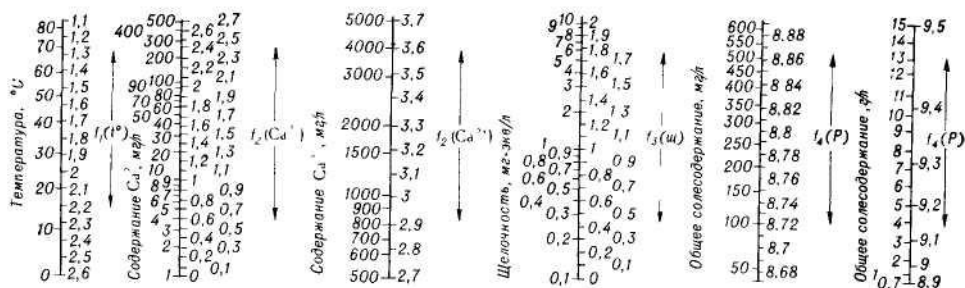
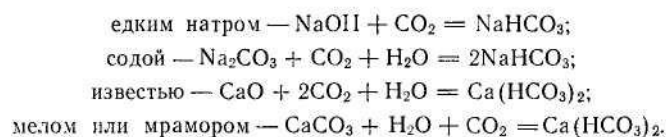


Рис. IV.28. График для определения pH равновесного насыщения воды карбонатом кальция.

ние воды через зернистые материалы, связывающие угольную кислоту). В качестве реагентов и материалов фильтрующих загрузок используются едкий натр, сода, известь, мел или мрамор, доломит и магно-масса. Стабилизация состава воды сводится к связыванию угольной кислоты согласно приведенным ниже уравнениям следующими веще-ствами:



Доза реагента, необходимая для поддержания заданной величины pH, определяется по формуле:

$$R = \frac{Щ[\text{CO}_2](10^{\Delta\text{pH}} - 1)}{2Щ \cdot 10^{\Delta\text{pH}} + [\text{CO}_2]},$$

где  $R$  — доза реагента, мг-экв/л;  $Щ$  — щелочность исходной воды, мг-экв/л;  $[\text{CO}_2]$  — содержание свободной угольной кислоты в обрабаты-ваемой воде, мг-экв/л;  $\Delta\text{pH}$  — желаемое изменение pH воды.

При стабилизации состава воды едким натром, содой и известью приготовленные растворы реагентов дозируют в обрабатываемую во-ду. При использовании для стабилизации воды извести пригото-вление известкового молока осуществляется в гасителях различных кон-струкций. Известкованием не только повышается pH, но и увеличива-ется жесткость обрабатываемой воды. Если последнее нежелательно, воду подщелачивают 3—5 %-м раствором соды или едкого натра, ко-торые вводят в обрабатываемую воду обычно прсле фильтров.

Применение для снижения агрессивных свойств воды едкого натра, соды и извести сопряжено с рядом трудностей. Неточная дозировка этих реагентов приводит к резкому колебанию pH воды. Введение в избытке едкого натра, соды и извести может привести к умягчению воды в результате взаимодействия их с солями жесткости. Кроме то-го, использование едкого натра и соды в практике весьма ограничено из-за их сравнительно высокой стоимости.

Эти недостатки во многом устраняются при использовании карбонатных пород кальция (мела или мрамора); при этом не происходит умягчение воды и резкое изменение ее pH в случае колебания дозировок, что значительно упрощает контроль за ходом стабилизации. При стабилизации воды в процессе очистки пользуются суспензией мела, которую приготавливают в баках, снабженных мешалками. Предельная концентрация суспензии определяется удобством ее дозирования. Чтобы избежать повышения цветности воды за счет усиления окраски гуминовых веществ при повышении pH, суспензию вводят в воду, в основном уже освобожденную от органических соединений (в конец отстойника, между отстойником и фильтром или непосредственно на фильтр). Взаимодействие мела и  $\text{CO}_2$  протекает достаточно быстро. При использовании в схеме очистки осветлителей снижения агрессивности воды можно достигнуть во взвешенном алюмосилово-меловом слое.

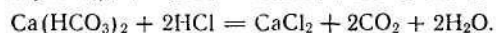
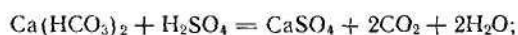
В случае стабилизации состава очищенной воды целесообразно применять мраморно-песчаные фильтры, которые выполняют функцию осветления воды и одновременно связывания находящейся в ней агрессивной угольной кислоты. Это достигается загрузкой обычных скорых фильтров песком и мраморной крошкой. Эксплуатация фильтров в производственных условиях подтвердила эффективность их действия.

В некоторых случаях агрессивную угольную кислоту из очищенной воды удаляют методами дегазации, которые описаны далее в § 2.

Нестабильность воды, как известно, может обуславливаться и перенасыщенностью воды карбонатом кальция. Последнее наблюдается во многих природных водах (например, ключевых) и особенно часто в производственных оборотных водах, идущих на охлаждение.

Использование воды для охлаждения приводит к ее нагреву, в результате чего происходит распад гидрокарбонатов и выпадение карбоната кальция. Для борьбы с неустойчивостью воды, приводящей к отложениям солей на поверхности трубопроводов и аппаратуры, применяют подкисление ее, карбонизацию дымовыми газами (рекарбонизацию), фосфатирование и гуматирование.

*Подкисление воды* достигается обычно введением серной или соляной кислоты:



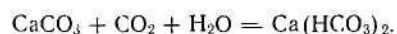
Дозу кислоты определяют в соответствии со СНиП II—31—74 по формуле:

$$D_k = \alpha \text{Щ} e (100/C_k),$$

где  $D_k$  — доза кислоты, мг/л;  $\alpha$  — вспомогательный коэффициент, определяемый по графику (рис. IV.29);  $\text{Щ}$  — щелочность воды до стабилизационной обработки, мг-экв/л;  $e$  — эквивалентная масса кислоты, мг/мг-экв (для серной кислоты — 49, для соляной — 36,5);  $C_k$  — содержание активной части в товарной кислоте, %.

Метод подкисления не требует громоздкого реагентного хозяйства, но тщательный контроль за добавкой кислоты обязателен.

Для борьбы с пересыщенностью воды карбонатом кальция применяют также *рекарбонизацию* — введение в воду углекислого газа:



Вода насыщается угольной кислотой при барботировании газа через воду, орошении газа водой в специальных скрубберах (в установках производительностью до 100 м³/ч) или смешиванием газа с водой при помощи эжектора (в установках производительностью свыше 100 м³/ч).

Одним из способов борьбы с отложениями карбоната кальция в воде, применяющейся для охлаждения теплообменной аппаратуры, в частности конденсаторов турбин, является *фосфатирование воды* (Обработка воды гексаметафосфатом натрия или ортофосфатом натрия).

Гексаметафосфат натрия ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> вследствие своих поверхностно-активных свойств адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция. Изолируя частички  $\text{CaCO}_3$ , пленка ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> препятствует росту зародышей микрокристаллов и их выпадению.

Применение ортофосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  основано на его свойстве переводить накипь в шлам. Ортофосфат натрия образует малорастворимый в воде ортофосфат кальция, который откладывается на гранях кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , изменяет их форму и препятствует соединению в более крупные кристаллические агрегаты. В результате этого вместо накипи выпадает рыхлый, легко удаляемый шлам.

В качестве одного из средств, предотвращающих выпадение карбоната кальция в воде оборотного водоснабжения, используется *гуматирование*. Оно основано на адсорбции кристалликами карбоната кальция некоторых органических соединений (гуминов и др.), что препятствует их росту и выпадению. Гуматирование осуществляется обработкой воды торфяной вытяжкой. В некоторых случаях целесообразна комбинированная обработка воды; например, при обработке вод с большой карбонатной жесткостью применяется сочетание подкисления с фосфатированием.

Обработка воды для борьбы с кислородной агрессивностью осуществляется физическими и химическими методами, описанными далее в §2.

При наличии сульфатной и хлоридной агрессивности воды следует применять, в случае контакта ее с бетонными сооружениями, специальные меры к защите их от разрушительного действия агрессивной воды.

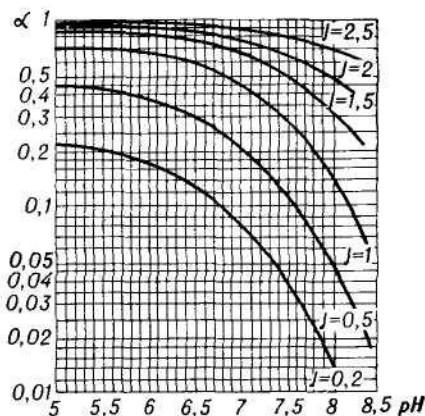


Рис. IV.29. График для определения вспомогательного коэффициента  $\alpha$  при расчете дозы кислоты.

Удаление из воды растворенных газов называется *дегазацией воды*. Наибольшее значение в технологии обработки воды имеют кислород, аммиак, сероводород и углекислый газ.

Чаще всего приходится удалять из воды коррозионно-активные угольную кислоту, кислород и сероводород, обуславливающие или усиливающие коррозию металлов, а также бетона (угольная кислота). Наличие этих газов в воде отрицательно влияет во многих случаях на качество продукции и сохранность оборудования. Кроме того, сероводород придает воде неприятный запах.

Содержание перечисленных газов в больших количествах в природных водах, как правило, маловероятно, за исключением некоторых подземных вод. Обычно вода насыщается ими в результате специальных методов обработки. Например, при обезжелезивании, катионитовом умягчении или ионитовом обессоливании возникает необходимость удаления из воды образовавшейся угольной кислоты.

Существующие методы дегазации воды делятся на физические и химические.

**Физические методы** основаны на свойстве растворенных в воде газов выделяться при увеличении поверхности контакта воды с воздухом или создании условий, обеспечивающих минимальную растворимость газов в воде (понижение парциального давления газа над раствором, повышение температуры).

Первый способ — *аэрирование* — приемлем для газов, парциальное давление которых в воздухе близко к нулю (свободная угольная кислота и сероводород). Кислород ввиду значительного парциального давления в воздухе аэрированием удалить невозможно.

Аэрирование воды осуществляется дождеванием, фонтанированием, барботажем воздуха через слой воды, пропусканием через градирни, разбрызгиванием в вакууме.

Дождевание воды достигается с помощью специальных приспособлений, а в простейшем случае — деревянных ящиков с отверстиями в днище, помещенных над приемными резервуарами. Высота падения воды 2—3 м.

Фонтанирование воды проводится в железобетонных или бетонных бассейнах, над которыми на высоте около 1,5 м расположена сеть распределительных труб с установленными на них разбрызгивающими насадками. Скорость истечения воды из насадок должна быть такой, чтобы обеспечить наибольшее время пребывания ее в воздухе и наилучший эффект разбрызгивания.

Уменьшение парциального давления удаляемых газов в воздухе над водой достигается усиленной вентиляцией помещения, в котором проводится разбрызгивание.

Для дегазации воды используют также пленочные градирни с различными насадками, работающие без принудительной подачи воздуха и с подачей его вентилятором, а также струйно-пленочные контактные градирни.

Особенно эффективно аэрирование при удалении сероводорода. Оптимальные условия аэрирования характеризуются определенным

соотношением воздуха и воды. Избыточное количество воздуха не увеличивает эффективности освобождения воды от сероводорода. При аэрировании удаляется сероводород, находящийся в молекулярной форме, и частично происходит окисление  $\text{HS}^-$ .

Полное удаление  $\text{H}_2\text{S}$  аэрированием возможно лишь при подкислении воды до  $\text{pH} < 5$ . В этих условиях высокая концентрация водородных ионов подавляет диссоциацию сероводорода, поэтому большая часть его будет находиться в молекулярной форме, которая легко удаляется аэрированием.

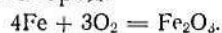
Аэрацию без подкисления целесообразно проводить при  $\text{pH}$  воды не более 7 и содержании сероводорода до 2—3 мг/л.

Для удаления газов (особенно тех, парциальное давление которых в воздухе достаточно высоко) используют второй способ, состоящий в том, что воду доводят до кипения, в результате чего растворимость всех находящихся в ней газов падает до нуля. Для этого применяют либо нагревание воды (*термические деаэраторы*) либо понижение давления до величины, при которой вода кипит без дополнительного подогрева (*вакуумные дегазаторы*).

Химические методы дегазации основаны на химическом связывании растворенных газов определенными веществами.

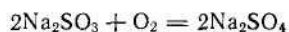
Для удаления кислорода применяются *фильтрование воды через окисляющие вещества* (например, через стальные стружки), а также обработка воды сульфитом натрия или сернистым газом).

При использовании стальных стружек их обеззараживают и загружают в специальный фильтр. Содержание марганца в стали не должно превышать 0,3 % по массе. В процессе фильтрования железо, окисляясь, связывает кислород:

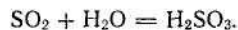


Образовавшиеся в результате коррозии стружек оксид и гидроксид железа удаляют обратной промывкой. Продолжительность контакта воды со стружками зависит от температуры воды. При возращении температуры с 20 до 80 °С она снижается от 25 до 8 мин.

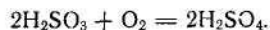
Чаще применяют *обработку воды сульфитом натрия*



или *сернистым газом*



Образующаяся сернистая кислота окисляется кислородом, содержащимся в воде, до серной:



В качестве катализатора применяется медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в концентрации 2,5 мг/л. Для удаления 1 мг кислорода расходуется 4 мг  $\text{SO}_2$  или 7,9 мг  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Для удаления кислорода применяют также *обработку воды гидразином*  $\text{N}_2\text{H}_4$  — сильным восстановителем.

Гидразин является лучшим обескислороживающим реагентом. Реакция его с кислородом протекает по уравнению:



Скорость этой реакции значительно выше, чем скорость реакции окисления сульфита натрия. Катализаторами реакции являются металлическая медь, стекло и активный уголь. Гидразин не увеличивает массы сухого остатка питательной воды и не дает вредных летучих продуктов распада, что используется при обработке воды, идущей для питания прямоточных котлов. Недостатком метода является высокая стоимость гидразина.

Для удаления из воды сероводорода химическими методами его окисляют кислородом воздуха или хлором; кроме того, может быть использовано взаимодействие сероводорода с гидроксидом железа (III).

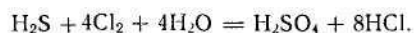
*Окисление сероводорода хлором* в зависимости от дозы хлора происходит до свободной серы или до серной кислоты.

Малые дозы хлора (до 2 мг хлора на 1 мг  $\text{H}_2\text{S}$ ) окисляют  $\text{H}_2\text{S}$  до коллоидной серы



которую затем необходимо удалять, что является недостатком метода.

Большие дозы хлора (8,24 мг хлора на 1 мг  $\text{H}_2\text{S}$ ) окисляют  $\text{H}_2\text{S}$  до серной кислоты:

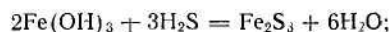


Реакция протекает довольно медленно и имеет практическое значение лишь при окислении небольших количеств сероводорода. Поэтому она применяется для удаления остаточного сероводорода, например, после аэрирования.

Д. П. Козыревым был предложен метод удаления сероводорода с помощью гидроксида железа (III) с последующей регенерацией образующегося сульфида железа.

В основу метода положены реакции:

а) в щелочной среде



б) в нейтральной среде

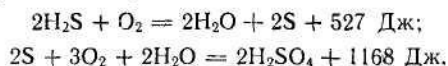


Экспериментальные исследования показали, что свободный  $\text{H}_2\text{S}$  можно полностью удалить добавкой  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Вода при этом теряет специфический запах сероводорода и коррозионные свойства. Обработанная вода после 2—3 ч отстаивания считается пригодной для технических целей. Для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд после предварительной добавки извести около 60 мг/л (100 %  $\text{CaO}$ ) необходимо фильтрование для осветления воды.

Кроме химических методов окисления сероводорода может быть использован и биохимический метод, который в настоящее время достаточно хорошо изучен.

Известно, что большое участие в окислении сульфидных вод принимают серобактерии. По данным С. Н. Виноградского, серобакте-

рии окисляют сероводород в два этапа: вначале до серы, затем сера окисляется в серную кислоту:



Необходимая концентрация кислорода достигается аэрированием воды.

Для интенсивной деятельности серобактерий необходимо нейтрализовать образующуюся серную кислоту. Для этого вода должна содержать достаточно карбонатов. Таким образом, удаление сероводорода происходит частично в результате аэрации и частично за счет биохимического окисления сероводорода серобактериями.

Другие способы удаления сероводорода (с помощью пиролизита, отсосом под вакуумом, нагреванием и т. д.) не нашли достаточного применения из-за значительных экономических затрат при эксплуатации и сложности технического оформления.

Удаление угольной кислоты описано ранее при рассмотрении процесса стабилизации воды.

## Глава IV.6

### УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

*Умягчением воды* называется процесс, приводящий к снижению жесткости, т. е. уменьшению концентрации кальциевых и магниевых солей.

Существует несколько методов умягчения воды. Выбор того или иного из них определяется главным образом необходимой глубиной умягчения (предельной величиной остаточной жесткости), качеством исходной воды и экономическими соображениями.

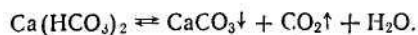
Для умягчения воды применяют:

- 1) термические методы, основанные на нагревании воды до кипения;
- 2) реагентные методы, при которых находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  связываются определенными реагентами в практически не растворимые соединения;
- 3) метод ионного обмена, основанный на фильтровании воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащиеся в воде;
- 4) комбинированные методы, представляющие собой различные сочетания описанных методов (термохимические, реагентно-катионитовые).

Термические и термохимические методы умягчения воды применяются в основном в теплоэнергетике.

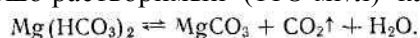
#### § 1. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ НАГРЕВАНИЯ

Умягчение воды методом нагревания до кипения основано на сдвиге уголекислотного равновесия в сторону образования карбоната кальция:

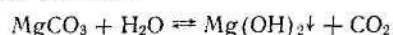


Смещение равновесия происходит в результате уменьшения растворимости углекислого газа при повышении температуры. Кипячением можно полностью удалить газ и, следовательно, намного снизить карбонатную кальциевую жесткость, однако полностью ее устранить не удастся, так как карбонат кальция, хотя и незначительно (13 мг/л при температуре 18 °С), все же растворим в воде.

При наличии в воде гидрокарбоната магния процесс перехода в осадок происходит следующим образом: вначале образуется сравнительно хорошо растворимый (110 мг/л) карбонат магния:



Эта соль при продолжительном кипячении подвергается гидролизу, в результате которого выпадает осадок малорастворимого (8,4 мг/л) гидроксида магния:



Таким образом, при кипячении воды жесткость, обусловленная гидрокарбонатом кальция и магния, значительно снижается.

При кипячении растворимость сульфата кальция падает до 0,65 мг/л, что также способствует умягчению воды.

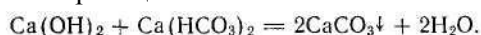
Описанный метод применяется для удаления из воды преимущественно карбонатной жесткости и используется для умягчения воды, идущей для питания котлов низкого и среднего давления, а также в качестве вспомогательного метода при реагентных способах умягчения.

## § 2. РЕАГЕНТНОЕ УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

При реагентном умягчении вода обрабатывается веществами, связывающими находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в практически нерастворимые соединения. В качестве реагентов применяют известь, кальцинированную соду, едкий натр, ортофосфат натрия, гидроксид бария и другие вещества.

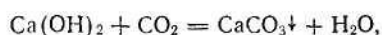
Известь является одним из наиболее дешевых реагентов. Поэтому умягчение воды с высокой карбонатной и небольшой некарбонатной жесткостью (или при отсутствии некарбонатной жесткости) целесообразно проводить известкованием.

Процесс умягчения воды *известкованием* (декарбонизация известкованием) основан на реакции:

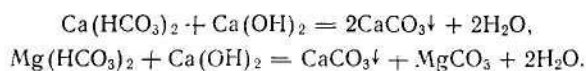


Для улучшения осаждения взвеси  $\text{CaCO}_3$  в воду кроме извести добавляют коагулянт (хлорид железа или железный купорос). Введение его освобождает воду от органических примесей, которые могут задерживать хлопьеобразование и выпадение солей жесткости в осадок.

Известково-содовый метод применяется для устранения карбонатной и некарбонатной жесткости. Он основан на следующих процессах. Гашеная известь реагирует с растворенным в воде углекислым газом:



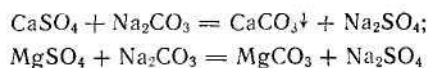
а также вступает в реакцию с гидрокарбонатами кальция и магния:



При избытке извести карбонат магния взаимодействует с ней, образуя гидроксид магния, который выпадает в осадок:



Удаление солей некарбонатной жесткости происходит следующим образом:

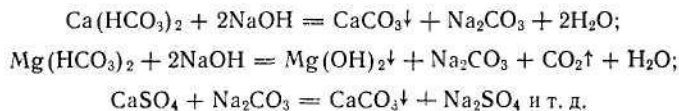


Затем  $\text{MgCO}_3$  реагирует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Полностью устранить жесткость этим методом не удастся из-за некоторой растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Поэтому он применяется для относительно неглубокого умягчения (до 1,4—1,8 мг-экв/л).

Степень умягчения зависит от температуры: при повышении температуры жесткость умягчаемой воды может значительно снижаться из-за ускорения реакции и увеличения полноты выделения солей в осадок. Для более полного умягчения воду предварительно подогревают до 70—80 °С, что приводит, однако, к значительному удорожанию процесса умягчения. Также благоприятно действует перемешивание или введение некоторого избытка реагентов (10—20 %). Все это дает возможность снизить жесткость воды до 0,35—1 мг-экв/л.

Известь можно заменить едким натром и осуществлять умягчение воды применением  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  (*содово-натровый метод*). Уравнения протекающих реакций следующие:



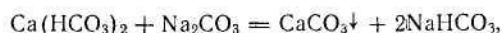
Ввиду того что сода образуется при реакции едкого натра с гидрокарбонатами, необходимая для добавки в воду доза ее значительно уменьшается.

При высокой концентрации гидрокарбонатов в воде и невысокой некарбонатной жесткости избыток  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  может остаться в умягченной воде, поэтому метод можно применять только при учете соотношений между карбонатной и некарбонатной жесткостью. Если карбонатная жесткость приблизительно равна некарбонатной, то соду можно совсем не прибавлять, так как необходимое количество ее для умягчения такой воды образуется в результате реакции гидрокарбонатов с едким натром. Доза кальцинированной соды возрастает по мере увеличения некарбонатной жесткости воды.

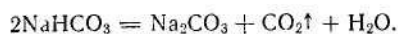
Содово-натровый метод обычно применяется для умягчения воды, в которой карбонатная жесткость несколько больше некарбонатной.

Для умягчения воды, идущей для питания паровых котлов низкого давления, может применяться *содово-регенеративный метод* умягчения воды. Особенность этого метода состоит в том, что сода возобновляется в процессе умягчения воды.

При реакции соды с гидрокарбонатом кальция образуется гидрокарбонат натрия:



который, попадая с умягченной водой в котел, разлагается под влиянием высокой температуры:



Образующаяся при разложении гидрокарбоната натрия сода вместе с избыточной содой, введенной вначале в водоумягчитель тут же в котле разлагается водой на NaOH и CO<sub>2</sub>. Едкий натр с продувочной водой поступает в водоумягчитель, где используется для удаления из умягчаемой воды гидрокарбонатов кальция и магния. Таким образом, при использовании этого метода расход соды уменьшается.

Недостатком метода является накопление в процессе умягчения большого количества CO<sub>2</sub>, в результате чего возникает опасность коррозии металла и увеличение сухого остатка котловой воды.

Умягчения воды можно достигнуть также, применяя гидроксид бария или известь и карбонат бария.

При применении *гидроксида бария* образуются практически нерастворимый сульфат бария и гидроксид кальция:



Гидроксид кальция, взаимодействуя с гидрокарбонатами кальция и магния, приводит к образованию карбоната кальция и гидроксида магния.

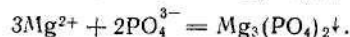
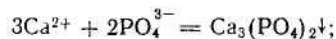
Карбонат бария реагирует аналогично соде:



Как видим из приведенных реакций, с помощью солей бария можно не только умягчить воду, но и удалить из нее сульфаты. Однако этот метод не нашел у нас широкого применения из-за высокой стоимости и ядовитости бариевых солей.

Наиболее полное умягчение воды происходит в результате применения в качестве реагента ортофосфата натрия, т. е. при *фосфатном методе умягчения*.

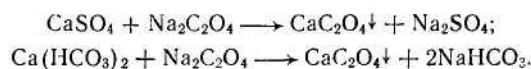
Ионы PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> связывают ионы Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в практически нерастворимые фосфаты:



Этот метод дает возможность снизить жесткость воды до 0,035—0,07 мг-экв/л и применяется в тех случаях, когда необходимо глу-

бокое умягчение. Из-за высокой стоимости реагента фосфатный метод используется для умягчения воды, жесткость которой снижена другими методами до 0,35—0,7 мг-экв/л. Обычно фосфатирование проводится при подогреве воды до температуры 120—150 °С после извлекательно-содового умягчения.

Удаление кальциевой жесткости при умягчении небольших количеств воды достигается при обработке воды *оксалатом натрия*. Метод основан на малой растворимости (6,8 мг/л) оксалата кальция:



Преимуществом метода является простота установки, недостатком — высокая стоимость оксалата натрия.

### § 3. КАТИОНИТОВЫЙ МЕТОД УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

При умягчении воды методом ионного обмена используются катиониты естественного и искусственного происхождения, обладающие способностью обменивать ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  на содержащиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

К *катионитам естественного происхождения* относится глауконит, который из-за низкой обменной способности (70—150 г-экв/м<sup>3</sup>), недостаточной стойкости в щелочной и кислой средах полностью вытеснен целым рядом новых катионитов.

К *катионитам искусственного происхождения* относятся сульфированные угли (сульфоугли), катиониты КУ-1, КУ-2, СБС, КБ-4, КБ-4П-2, КФУ, СГ-1 и др. (табл. IV. 4).

При использовании ионообменников для умягчения воды применяются методы Na-катионирования, H-катионирования и H- Na-катионирования.

При осуществлении Na-катионитового метода имеют место следующие реакции:

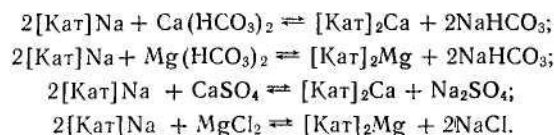
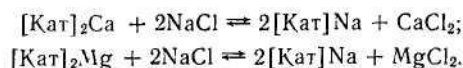


Схема работы Na-катионитового фильтра приведена на рис. IV.30. Регенерация фильтра после истощения его обменной способности производится 5—10 %-м раствором хлорида натрия:



Обычно расход соли составляет 195—225 г на 1 г-экв удаляемой жесткости. То, что в каждом конкретном случае принимается свой удельный расход соли, в значительной степени зависит от требований к жесткости умягченной воды. Жесткость фильтрата Na-катио-

Таблица IV.4. Основные свойства некоторых катионитов

Технологическая характеристика катионита	Сульфоголь	КУ-1	КУ-2	СБС	КБ-4	КФУ	СГ-1
Содержание влаги в товарном продукте, % (не более)	40	50	50	20	50	15	10
Размер гранул, мм	0,25—1,0	0,3—2,0	0,3—2,0	0,3—1,5	0,3—2,0	0,2—0,8	0,8—20
Насыпная масса товарного продукта, т/м³	0,7	0,7	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5
Удельный объем в набухшем состоянии, м³/т безводной смолы	2,3—2,8	3,0—3,5	2,5—3,5	2,0—2,5	—	—	—
Статическая обменная емкость, м-экв/г безводной смолы	0,8—1,0 2,5—3,0	1,6—2,3 4,0—5,0	4,2—4,5 4,5—4,8	2,3 3,0	8,9	6—7	8—9
Полная динамическая емкость по раствору CaCl₂ при полной регенерации, м-экв/г	1,2	2,6	5,2	2,8	—	—	—
Удельный объем в набухшем состоянии, м³/т	—	—	—	—	6,0 3,0	5,0 —COOH, —OH	—COOH
Основные активные группы	—SO₃H	—SO₃H, —OH	—SO₃H	—SO₃H	—COOH	—COOH, —OH	—COOH

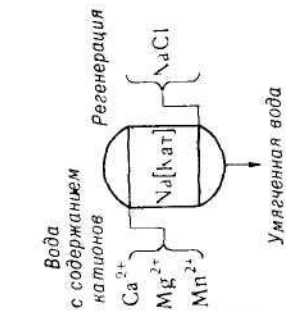


Рис IV.30 Схема работы Na-катионитового фильтра.

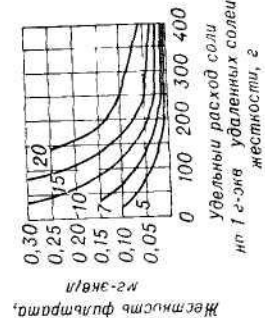


Рис IV.31 Номограмма для определения удельного расхода соли на регенерацию. Цифры на кривых обозначают концентрацию катионов в умягченной воде, мг-экв/л.

нитового фильтра определяется по уравнению:

$$Ж_{\Phi} = \frac{1}{800} \cdot \frac{1 - \alpha_a}{\alpha_a^2} \cdot M^2,$$

где  $Ж_{\Phi}$  — жесткость фильтрата, мг-экв/л;  $M$  — концентрация растворенных в умягчаемой воде солей, мг-экв/л;  $\alpha_a$  — коэффициент эффективности регенерации, равный отношению числа активных групп катионита, замещенных в нем натрием, к его полной обменной способности.

При прочих равных условиях  $\alpha_a$  зависит от удельного расхода регенерирующего вещества: с увеличением последнего возрастает  $\alpha_a$ . Однако рост  $\alpha_a$  при удельных расходах NaCl, превышающих 250 г на 1 г-экв обменной способности, очень незначителен. На основании этой зависимости и приведенного уравнения построена номограмма (рис. IV.31), с помощью которой можно определить удельный расход соли в зависимости от содержания катионов в исходной воде и требуемой жесткости фильтрата.

В ряде отраслей промышленности и коммунальном хозяйстве не требуется глубокое умягчение воды. В этом случае воду необходимой жесткости можно получать с помощью Na-катионитовых фильтров, регенерируемых с коэффициентом регенерации около 0,5, который достигается при расходе NaCl 75 г на 1 г-экв удаляемых солей жесткости. Такая регенерация Na-катионитовых фильтров называется «голодной». При указанных расходах соли катионитовый метод может конкурировать с умягчением воды известкованием.

В некоторых случаях (например, в теплоэнергетике) жесткость фильтрата должна быть очень незначительной — не выше 0,015 мг-экв/л. Согласно номограмме, удельный расход соли на регенерацию будет очень велик. С целью снижения расхода соли и получения более высокого и устойчивого эффекта умягчения применяют двухступенчатое Na-катионирование. В этом случае умягчаемая вода проходит последовательно через Na-катионитовые фильтры первой, а затем второй ступени. На фильтрах первой ступени жесткость исходной воды снижается на 70—90 %. Эти фильтры регенерируются пониженными расходами соли—125—150 г на 1 г-экв поглощенных катионов. Фильтры второй ступени регенерируются повышенными дозами соли — 250—340 г на 1 г-экв поглощенных катионов, что дает возможность получать глубоко умягченный фильтрат.

Экономия соли достигается тем, что фильтры первой ступени, задерживающие основную часть катионов жесткости, регенерируются при пониженных удельных расходах соли, а фильтры второй ступени, хотя и регенерируются при высоких расходах соли, но редко, так как нагрузка на них не превышает 10—30 % исходной жесткости.

Недостатком Na-катионирования является увеличение щелочности обрабатываемой воды в результате перехода карбонатной жесткости в эквивалентное количество гидрокарбоната натрия, разлагающегося при нагревании воды на NaOH и CO<sub>2</sub>. Высокая щелочность воды, идущей для питания паровых котлов, может вызвать вспенивание и броски котловой воды, а также каустическую хрупкость котельного металла. В этом случае для уменьшения щелочности



Рис. IV.32. Схема работы Н-катионитового фильтра.

умягченной воды проводят подкисление фильтрата серной кислотой, частичное умягчение известкованием с последующим Na-катионированием или же Н — Na-катионированием.

При использовании катионита в Н-форме (Н-катионирование) умягчение воды протекает в соответствии со следующими реакциями:

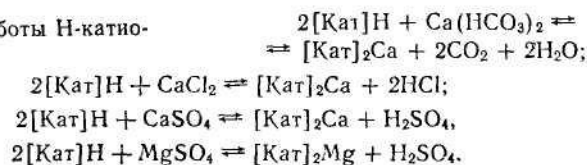


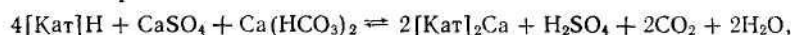
Схема работы Н-катионитового фильтра приведена на рис. IV.32. При Н-катионировании воды происходит значительное снижение величины ее рН вследствие образования кислот в фильтрате. По конструкции Н-катионитовые фильтры аналогичны Na-катионитовым, но внутренняя поверхность этих фильтров предохраняется специальными защитными покрытиями. Регенерация Н-катионитовых фильтров производится 1—2 %-м раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 5—6 %-м раствором HCl. Расход серной кислоты в пересчете на 100 %-ую составляет 72 г на 1 г-экв поглощенных катионов, расход соляной кислоты — 56 г на 1 г-экв.

Метод Н — Na-катионирования дает возможность получать умягченную воду с необходимым значением рН путем смешения фильтратов после Н- и Na-фильтров.

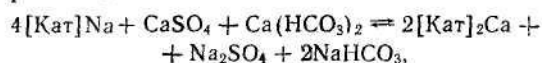
Применяют параллельное (а), последовательное (б) или совместное (в) Н — Na-катионирование (рис. IV.33).

При параллельном Н — Na-катионировании часть воды пропускается через Na-катионитовый фильтр, часть — через Н-катионитовый фильтр, затем обе части смешиваются. При этом происходят следующие реакции:

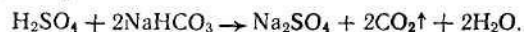
Н-катионирование



Na-катионирование



смешение фильтратов



Выделяющийся углекислый газ удаляется в дегазаторах.

Количество воды, направленной на Na- и Н-катионитовые фильтры, определяется по формулам:

$$Q_{\text{Na}} = Q \frac{Ж_{\text{H}} + Ш}{Ж_{\text{общ}}} \text{ и } Q_{\text{H}} = \frac{Ж_{\text{H}} - Ш}{Ж_{\text{общ}}}.$$

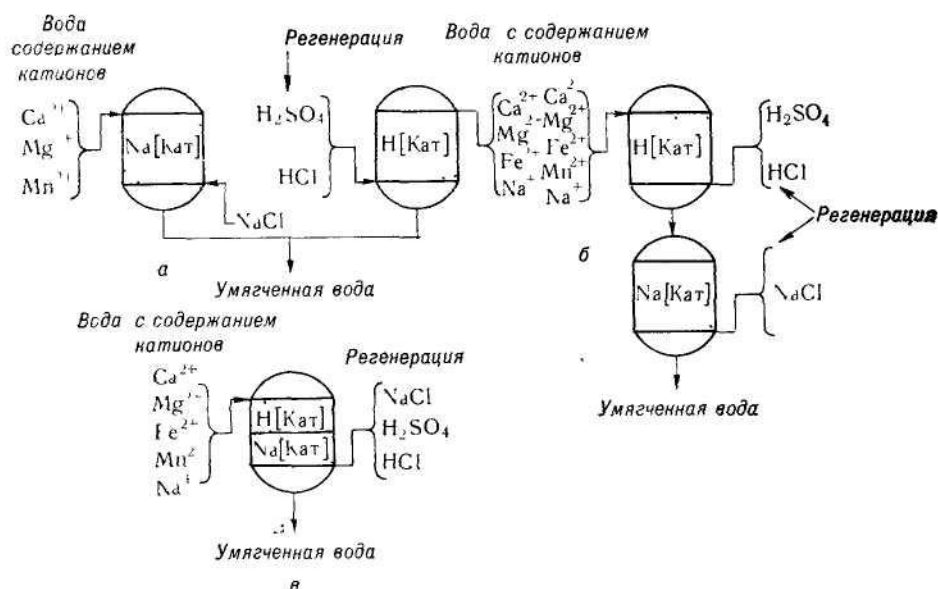


Рис. IV.33. Схема обмена ионов при параллельном (а), последовательном (б) и совместном (в) Н — Na-катионировании.

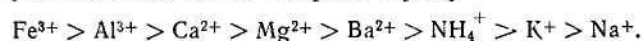
Здесь  $Q$  — общий расход умягчаемой воды,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $Q_{\text{Na}}$  и  $Q_{\text{H}}$  — количество воды, направляемое на Na- и H-катионитовые фильтры,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $J_{\text{H}}$  — некарбонатная жесткость умягчаемой воды,  $\text{мг-экв/л}$ ;  $J_{\text{K}}$  — карбонатная жесткость умягчаемой воды,  $\text{мг-экв/л}$ ;  $Щ$  — необходимая щелочность умягченной воды,  $\text{мг-экв/л}$ ;  $J_{\text{общ}}$  — общая жесткость умягчаемой воды,  $\text{мг-экв/л}$ .

При последовательном Н — Na-катионировании часть умягчаемой воды пропускают через H-катионитовые фильтры, смешивают с остальной частью исходной воды с целью нейтрализации кислотности фильтрата, смесь пропускают через специальный дегазатор для удаления углекислого газа, а затем всю воду пропускают через одну или две ступени Na-катионитовых фильтров. Количество воды, подвергающееся H-катионированию, определяется по формуле, приведенной для параллельного Н — Na-катионирования.

Совместное Н — Na-катионирование осуществляется в одном фильтре, верхней частью загрузки которого является H-катионит, нижней — Na-катионит.

В воде, подаваемой на катионитовые фильтры, допускается содержание взвешенных веществ до 10—15  $\text{мг/л}$ . При большем их содержании воду предварительно осветляют, иногда объединяя этот процесс с частичным умягчением известковым или известково-содовым способом.

Следует иметь в виду, что катиониты не в одинаковой степени поглощают различные катионы. Так, поглощение катионов сульфокатионитами уменьшается слева направо в ряду



Поэтому в случае предварительной обработки воды алюминиевыми или железными коагулянтами должны быть приняты меры, предупреждающие проскок  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$  в осветленную воду. В противном случае обменная емкость катионитового фильтра будет снижена.

В современных фильтрах высота слоя катионита составляет 2—4 м; в Na-катионитовых фильтрах второй ступени высота слоя катионита принимается 1,5 м. Скорость фильтрования на катионитовых фильтрах может варьировать в широких пределах — от 4 до 25 м/ч, а на H — Na-катионитовых фильтрах второй ступени — не более 60 м/ч.

Катионитовый метод целесообразно применять прежде всего для умягчения подземных вод или для глубокого умягчения предварительно осветленных поверхностных вод.

#### § 4. МАГНИТНАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ

Магнитная обработка применяется в теплоэнергетике как метод предотвращения накипеобразования, обусловленного кальциевой карбонатной жесткостью, в паровых котлах низкого давления, водоводяных и других подогревателях теплофикационных систем и т. п.

Результатом воздействия магнитных полей на поток воды является образование ионных ассоциатов, которые при пересыщении, происходящем в связи с уменьшением растворимости при повышении температуры, выполняют роль центров кристаллизации. При наличии карбонатов образование ассоциатов облегчается возникновением вследствие магнитной анизотропии ионов  $CO_3^{2-}$ , преимущественной ориентации их в магнитном поле, благодаря чему возникают пространственные комбинации, подобные наблюдаемым в кристаллах  $CaCO_3$ .

При магнитной обработке воды накипеобразователи не удаляются, а выделяются в виде взвешенных частичек. В связи с этим успешное применение метода во многом зависит от надежного удаления осадков из теплообменных аппаратов, так как в противном случае происходит укрупнение, скопление и уплотнение шлама на поверхностях нагрева и в итоге — образование «вторичных накипей».

Перевод накипеобразователей в шламообразную форму зависит от количества и качества обрабатываемой воды, природы растворенных в ней солей и газов, а также от условий воздействия магнитных полей: напряженности магнитного поля, скорости воды, количества пересечений потоком воды зон воздействия магнитных полей и др. Удаление же осадков связано с условиями циркуляции воды и поддержанием наиболее эффективного шламового режима. Для получения эффекта воду необходимо обрабатывать до поступления ее в теплообменный аппарат. После обработки вода должна находиться в спокойном состоянии, аэрация и интенсивное перемешивание ее должны быть исключены. В теплообменной аппаратуре не должно быть застойных зон.

Поскольку при магнитной обработке pH воды возрастает, а растворимость газов снижается, проводить деаэрацию воды после магнитной обработки с целью уменьшения коррозионной агрессивности

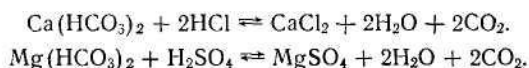
нет необходимости. Кроме снижения коррозии, магнитная обработка воды подавляет рост водорослей.

Механизм эффектов, возникающих при магнитной обработке воды, в настоящее время раскрыт недостаточно, что связано с освоением лишь отдельных сторон и возможностей процесса.

## § 5. ИМПФИРОВАНИЕ ВОДЫ

Для целого ряда производств требуется отсутствие в воде карбонатной жесткости, в то время как наличие некарбонатной — вполне допустимо. Например, такие требования предъявляются к воде, идущей для охлаждения.

Перевод карбонатной жесткости в некарбонатную может осуществляться добавлением к воде соляной или серной кислот. Этот процесс называется *импфированием* (подкислением). Уравнения химических реакций следующие:



Кислота добавляется в количествах, эквивалентных карбонатной жесткости.

К преимуществам метода относятся быстрота протекания химической реакции, отсутствие осадков и громоздкого реагентного хозяйства. Недостатками метода являются высокая стоимость, необходимость защиты оборудования от коррозии и тщательного контроля за введением кислоты.

## Глава IV.7

### ОПРЕСНЕНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

Процесс удаления солей из воды в зависимости от степени их извлечения называется *обессоливанием* или *опреснением*. При обессоливании концентрация растворенных солей снижается до предела, близкого к содержанию их в дистиллированной воде, а при опреснении — до концентрации, допустимой при использовании воды для хозяйственно-питьевых нужд (как уже указывалось, суммарное содержание солей в соответствии с ГОСТ 2874—73 не должно превышать 1000 мг/л, в том числе сульфатов — не более 500 мг/л, хлоридов — не более 350 мг/л).

Для опреснения и обессоливания воды применяют две группы методов. Первая группа основана на удалении из воды солей, вторая — на извлечении из соленой воды молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Применение методов первой группы, как правило, не сопровождается изменением агрегатного состояния воды; осуществление методов второй группы обычно сопровождается фазовыми переходами воды в парообразное или твердое состояние. Исключением являются экстракционный метод и гиперфильтрация, когда молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  извлекаются из соленой воды без изменения ее агрегатного состояния. К методам опреснения и обессоливания воды, осуществляемых без изменения ее агрегатно-

го состояния, относятся ионный обмен, электродиализ, экстракция органическими растворителями, гиперфильтрация (обратный осмос), газогидратный метод, биологический, ионоосмотический и др. Основными методами, осуществление которых связано с изменением агрегатного состояния воды, являются дистилляция и вымораживание. Опреснение и обессоливание воды методами извлечения солей теоретически более экономичны, так как в соленой воде молекул солей в 30—100 раз меньше, чем молекул  $H_2O$ . Однако реализовать это экономическое преимущество в настоящее время мешает техническое несовершенство этих методов.

## § 1. ОПРЕСНЕНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Метод дистилляции основан на выпаривании воды с последующей конденсацией паров. Процесс протекает при температуре, соответствующей данному давлению и солесодержанию воды. Образовавшийся при кипении пар при давлении ниже 4,9 МПа, практически не содержит солей, поэтому при его конденсации получается пресная вода.

Для испарения воды ее нужно нагреть до температуры кипения и затем сообщить дополнительно теплоту фазового перехода воды в пар, так называемую скрытую теплоту парообразования, равную при температуре 100 °С — 2,26 МДж/кг. Такое же количество теплоты необходимо отнять у пара для превращения его в воду. Эта теплота может быть в значительной степени рекуперирована, причем степень рекуперации характеризует тепловую экономичность дистилляционных установок. Для выпаривания используют теплоту, выделяющуюся при сгорании топлива, теплоту конденсации пара, энергию солнечных лучей, атомных реакторов и т. п.

По характеру использования теплоты и степени ее рекуперации испарительные установки разделяются на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные.

Одноступенчатая испарительная установка (рис. IV.34) представляет собой испаритель 1 с нагревательным элементом 2, в который

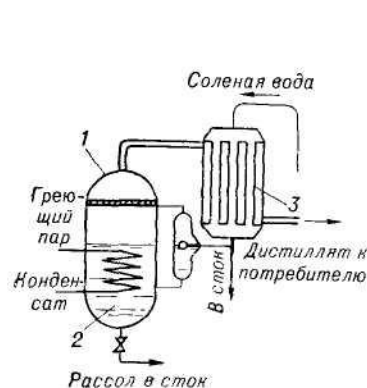


Рис. IV.34. Схема одноступенчатой испарительной установки.

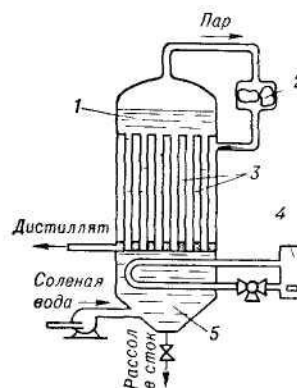


Рис. IV.35. Схема термокомпрессионного испарителя.

от внешнего источника подводится теплота (обычно в виде теплоты пара) для испарения соленой воды, и конденсатор 3, где для охлаждения используется соленая вода.

*Многоступенчатые* испарительные установки представляют собой несколько последовательно соединенных испарителей, работающих таким образом, что теплота конденсации пара предыдущей ступени используется для подогрева и испарения воды в последующем испарителе.

Отличие *термокомпрессионных* испарительных установок состоит в том, что необходимая для испарения воды теплота поступает в испаритель при конденсации первичного пара, температура которого повышена в результате компремирования его в компрессоре или паровом эжекторе. Соленая вода (рис. IV.35) поступает в испаритель 1, в котором вакуум-компрессором 2 создается вакуум. Пары кипящей соленой воды отсасываются вакуум-компрессором и сжимаются им. Механическая работа сжатия переходит в теплоту, в результате чего пар нагревается до температуры более высокой, чем температура соленой воды в испарителе. Поступая в трубчатый теплообменник 3, погруженный в соленую воду, пар конденсируется и теплота конденсации используется для испарения новой порции воды. Для запуска испарителя служит стартовый котел 4 и нагреватель 5, необходимые для нагрева воды в начальный период работы установки.

В перечисленных типах установок могут использоваться испарители вакуумные, атмосферные или работающие под избыточным (по сравнению с атмосферным) давлением.

По характеру кипения испарители могут быть пленочными (в которых кипение происходит в пленке воды, движущейся по поверхности теплопередачи), с кипением в толще испаряемой воды и с вынесенной зоной кипения (адиабатные).

Все испарители разделяются на проточные, через которые испаряемая вода проходит один раз, и циркуляционные.

Солнечное опреснение представляет интерес для районов с жарким климатом (Казахская, Туркменская и Узбекская ССР и др.), так как стоимость тепловой энергии составляет 30—50 % общей стоимости опреснения воды дистилляцией. Существуют установки очень простые — типа «горячий ящик» (рис. IV.36) и более сложные — с концентрированием солнечных лучей оптическими методами. Коэффициент полезного действия солнечных опреснителей достигает 30—40 %.

## § 2. МЕТОД ВЫМОРАЖИВАНИЯ

Опреснение воды методом вымораживания основано на использовании явления разделения кристаллов пресного льда и рассола при замерзании соленой воды. Температура замерзания рассола ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от концентрации солей, поэтому в твердое состояние вначале переходит чистая вода. В результате полости, заполненные рассолом, оказываются включенными в массу пресного льда. С увеличением температуры окружающей среды первыми в жидкое состояние переходят включения рассо-



Рис. IV.36. Схема солнечного опреснителя типа «горячий ящик».

(плавления) составляет только 1/7 часть скрытой теплоты парообразования. Однако в настоящее время расход энергии на получение холода выше расхода энергии для получения тепла. Очень дорого обходится также отделение пресного льда от рассола. Поэтому вымораживание может иметь значение при использовании природного холода в районах со стабильной низкой температурой в зимнее время, а также в районах с отрицательными ночными температурами при положительных дневных температурах.

В последнем случае режим работы опреснительной установки следующий. Вечером бассейн заполняется соленой водой. Ночью при отрицательной температуре воздуха на поверхности воды образуется слой частично опресненного льда. Утром находящаяся под слоем льда соленая вода спускается, а лед опускается на рифленое дно бассейна. Днем при положительной температуре лед начинает таять. Первые порции воды бывают солоноватыми, поэтому их сбрасывают. При последующем таянии льда получается пресная вода, которая собирается для использования. Этот способ применим в тех случаях, когда температура ниже  $-3^{\circ}\text{C}$  бывает не менее 5—6 ч в сутки. С 1 м<sup>2</sup> площади бассейна можно получить 5—7 л пресной воды в сутки при средней температуре ночью  $-5^{\circ}\text{C}$  и днем  $+5^{\circ}\text{C}$ .

В районах со среднесуточной температурой воздуха в зимний период ниже  $-3^{\circ}\text{C}$  применяется бунтовый способ. Сущность его заключается в том, что в зимний период намораживаются бунты льда. При этом замораживается вся поступающая на опреснение соленая вода: солесодержание льда равно солесодержанию исходной воды. Толщина льда в бунтах обычно 2,5—4 м. Весной при прогревании массива льда (температура  $0,5\text{--}1,0^{\circ}\text{C}$ ) включения рассола становятся жидкими, стекают и отводятся в сток. Лед опресняется и приобретает пористую структуру в течение 30—35 дней. Когда солесодержание вытекающей из-под льда воды снизится до 1,5—2 г/л, бунты льда укрывают нетеплопроводным материалом, чтобы замедлить таяние льда и получать пресную воду в течение всего теплого периода.

ла. Рассол дренирует массу льда и стекает раньше, чем начинают таять кристаллы пресного льда. Когда температура окружающей среды повышается до  $0,5\text{--}4,0^{\circ}\text{C}$ , остается рыхлая масса пресного льда, при таянии которого и получается пригодная для использования пресная вода.

Опреснение воды методом вымораживания в принципе выгоднее дистилляции, поскольку скрытая теплота льдообразования

### § 3. ГАЗОГИДРАТНЫЙ МЕТОД

Газогидратный метод опреснения воды основан на способности некоторых газов при определенных для каждого вещества давлении и температуре образовывать при контакте с водой твердую фазу в виде газогидратов общего вида  $M \cdot nH_2O$ , где  $M$  — молекула гидратообразующего газа. В структуру газогидратов включаются только молекулы воды, а ионы растворенных солей остаются в растворе.

Сущность газогидратного метода опреснения воды состоит в следующем: в соленую воду вводят гидратообразующий газ и после формирования твердой фазы (газогидрата) ее отделяют от рассола, который образовался вследствие отнятия от исходной соленой воды части молекул  $H_2O$ , пошедших на образование газогидрата; кристаллы газогидрата отмывают от рассола и плавят, в результате чего получают пресную воду. При плавлении газогидратов выделяется газ, который может быть рекуперирован, т. е. использован для повторного получения газогидратов.

Способностью образовывать газогидраты обладают насыщенные углеводороды (метан, этан, пропан), их галогенпроизводные (фреоны), хлор, углекислый газ и др.

По строению кристаллической решетки газогидраты имеют сходство с тридимитной решеткой льда, а по внешнему виду напоминают лед или мокрый снег. Установлены две возможные структуры газогидратов: I и II. Формула состава кристаллов газогидратов I структуры —  $M \cdot 5^{3/4} H_2O$  или  $M \cdot 7^{2/3} H_2O$ , газогидратов II структуры —  $M \cdot 17H_2O$ .

Оптимальный для опреснительной установки гидратообразующий агент должен удовлетворять следующим условиям: обеспечивать гидратообразование при температуре более высокой, чем температура окружающей среды, и небольшом давлении; иметь высокую скорость и низкую теплоту гидратообразования; образовывать крупные и плотные кристаллы; обладать малой растворимостью в воде и высокой стабильностью, не вызывать коррозии оборудования и не быть токсичным. В наибольшей степени отвечают перечисленным требованиям насыщенные углеводороды, особенно пропан, и фреоны.

Из доступных и недорогих гидратообразующих веществ вызывает интерес пропан, который дает возможность проводить процесс опреснения при температуре 2—5 °С и давлении до 0,6 МПа. Перспективными являются также фреоны.

Для осуществления процесса опреснения воды газогидратным методом необходимо знать условия фазовых превращений при смешении агента-гидратообразователя с водой. На рис. IV.37 приведена фазовая диаграмма системы пропан — вода.

В процессе фазовых превращений при изменении температуры и давления (0—0,7 МПа) пропан может быть в газообразном или жидком состоянии либо в виде кристаллогидратов. Приведенная диаграмма описывает фазовые состояния пропана и определяет границы различных его состояний в зависимости от температуры смеси воды с пропаном и давления газа и паров воды над поверхностью смеси. На диаграмме выделяются четыре характерные области. В обла-

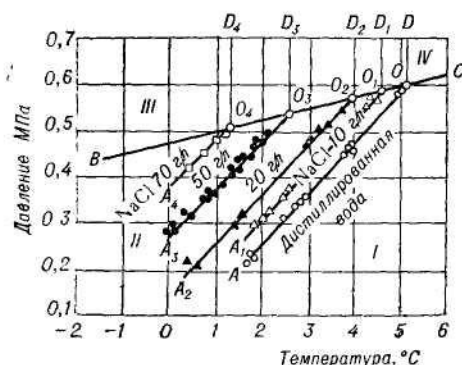


Рис. IV.37. Фазовые диаграммы систем пропан — дистиллированная вода и пропан — растворы NaCl.

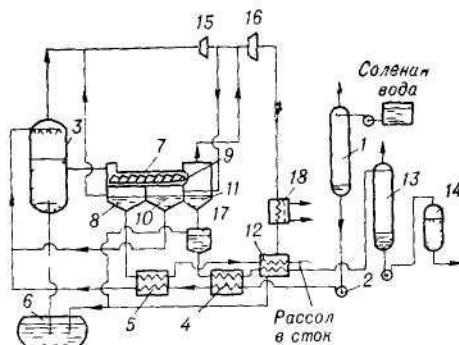


Рис. IV.38. Принципиальная схема установки для опреснения воды газогидратным методом.

сти I, ниже и правее линии  $AO$ , при смешении пропана с дистиллированной водой могут существовать только раздельно газ и вода В области II, расположенной для системы дистиллированная вода — пропан между линиями  $AO$  и  $OB$ , одновременно существуют три фазы — газообразный пропан, газогидраты и вода. Линия  $OB$  является линией конденсации, поскольку левее и выше нее в области III и пропан частично конденсируется, и в этой области могут быть жидкий пропан, газогидраты и вода. В области IV, ограниченной линиями  $OC$  и  $OD$ , могут существовать только жидкий пропан и вода Точка  $O$  называется четверной, поскольку при соответствующей ей температуре ( $5,25^\circ\text{C}$ ) и давлении ( $\sim 0,575$  МПа) присутствуют все четыре фазы (гидрат, вода, жидкий пропан и газообразный), или критической, так как при давлениях больших, чем в точке  $O$ , гидраты не образуются. Повышение солесодержания приводит к сдвигу границы областей I и II (линия  $AO$ ), в результате чего области существования газогидратов (II и III) сужаются.

Принципиальная схема установки для опреснения воды газогидратным методом приведена на рис. IV.38. Исходная соленая вода поступает в вакуумный дегазатор 1, где из нее удаляется растворенный воздух. Затем насосом 2 вода подается в кристаллизатор 3 через теплообменники 4 и 5, в которых она охлаждается выводимой из установки пресной водой и рассолом.

В кристаллизатор 3 подается жидкий пропан из ресивера 6. Смесь газогидратов с рассолом поступает в шнековый пресс 7, где кристаллы отделяются от рассола. Рассол отфильтровывается и собирается в приемнике 8, а кристаллогидраты перемещаются шнеком к выходному мундштуку 9. По пути происходит частичное плавление кристаллогидратов и одновременная их отмывка от рассола. Отмытая вода сливается в приемник 10 и затем подмешивается к исходной соленой воде, поскольку ее солесодержание не превышает солесодержание исходной воды.

Отмытые кристаллогидраты поступают в плавильник 11, где они плавятся за счет теплоты подаваемого сюда скомпримированного про

пана. В результате плавления получается пресная вода и газообразный пропан.

Пресная вода, пройдя теплообменник 4 и 12, поступает в дегазатор 13, а затем на фильтр 14, загруженный активным углем, для окончательной очистки. Рассол, пройдя теплообменники 4 и 12, сбрасывается.

Избыток пропана из кристаллизатора 3 под давлением 0,4 МПа поступает в компрессор низкого давления 15, сжимается до 0,55 МПа и подается частично в плавильник 11, а частично в компрессор высокого давления 16, который сжимает газ до давления 0,85 МПа.

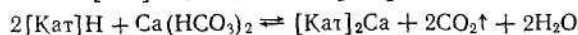
Сконденсировавшийся в плавильнике 11 пропан вместе с пресной водой поступает в разделитель 17, жидкий пропан отсюда направляется в ресивер 6. Компрессором высокого давления 16 пропан подается в охлаждаемый водой конденсатор 18, проходит теплообменник 12 и также поступает в ресивер 6.

Наиболее трудными этапами в процессе опреснения является сепарация кристаллогидратов и их отмывка от рассола. Они в основном и определяют экономичность процесса.

#### § 4. ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕСНЕНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Как и в случае умягчения воды, ионообменный метод опреснения и обессоливания воды основан на использовании ионитов. Метод широко применяется для умягчения и обессоливания пресных вод. Для опреснения метод применим в основном при использовании вод с общим солесодержанием до 2—3 г/л. Увеличение солесодержания опресняемой воды приводит к снижению экономичности метода. Однако разработка ряда новых технологических схем обессоливания воды ионообменным методом расширяет границы применения метода и делает его конкурентноспособным с другими методами опреснения воды с солесодержанием до 8—10 г/л.

Ионообменный метод опреснения или обессоливания воды заключается в последовательном пропускании воды через Н-катионитовый, а затем ОН-анионитовый фильтры (рис. IV.39). В Н-катионитовом фильтре содержащиеся в фильтруемой соленой воде катионы, главным образом, кальция, магния и натрия, обмениваются на ион водорода катионита:



Выделяющийся в процессе разложения гидрокарбонатных солей углекислый газ удаляется в дегазаторе. При пропускании воды после Н-катионитовых фильтров через анионитовые фильтры анионы образовавшихся кислот обмениваются на ион  $\text{OH}^-$ :

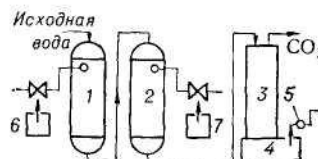
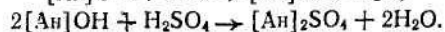

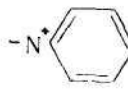


Рис. IV.39. Схема установки для обессоливания воды ионообменным методом

1 — Н-катионитовый фильтр;  
2 — ОН-анионитовый фильтр;  
3 — дегазатор; 4 — бак для обессоленной воды; 5 — насос;  
6 — бак с раствором щелочи;  
7 — бак с раствором кислоты.

Таблица IV.5. Основные свойства некоторых анионитов

Технологическая характеристика анионита	АН-1	АН-2Ф	ЭДЭ-10П	АВ-16
Содержание влаги в товарном продукте, % (не более)	60	25	15	60
Размер гранул, мм	0,3—2,0	0,3—2,0	0,3—2,0	0,3—2,0
Насыпная масса товарного продукта, т/м <sup>3</sup>	0,8	0,6	0,7	0,6
Удельный объем в набухшем состоянии, м <sup>3</sup> /т безводной смолы	2,2—2,8	2,5—3,0	2,8—3,3	4,0—5,0
Статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору HCl, мг-экв/г	4,0	7—8	7—8	7—8
Статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору NaCl, мг-экв/г	0	0	0,8—1,0	1,5—2,5
Динамическая обменная емкость до проскока по 3,5 н. раствору HCl при неполной регенерации, мг-экв/л	150	500	1000	1000
Основные активные группы	$\begin{matrix} =\text{NH} \\ =\text{N} \end{matrix}$	$\begin{matrix} =\text{NH} \\ =\text{N} \end{matrix}$	$\begin{matrix} =\text{NH} \\ =\text{N} \end{matrix}$ 	$\begin{matrix} =\text{NH} \\ =\text{N} \end{matrix}$ 

Аниониты делятся на сильно- и слабоосновные. *Сильноосновные аниониты* обладают способностью извлекать из растворов анионы сильных кислот (например, серной, соляной, азотной, кремнефтористоводородной и др.) и анионы слабых кислот, таких как угольная и кремниевая. *Слабоосновные аниониты* способны к поглощению анионов только сильных кислот. Неспособность слабоосновных анионитов к поглощению анионов слабых кислот объясняется низкой основностью компонентов, входящих в состав ионообменного материала. Это приводит к тому, что обменные анионы ионной атмосферы, образующейся в водном растворе вокруг зерен анионита, достаточно прочно удерживаются положительным зарядом зерен. Прочность связи обуславливает возможность замены обменных анионов анионита только анионами сильных кислот, находящихся в растворе, вследствие их большей подвижности. Анионам слабых кислот труднее нарушить эту связь из-за своей малой подвижности.

Характеристика некоторых анионитов приведена в табл. IV.5.

Конструкция анионитовых фильтров и режим их работы аналогичны катионитовым фильтрам.

Регенерация ОН-анионитовых фильтров осуществляется 2—3 %-м раствором едкого натра (расход NaOH — 85 г на 1 г-экв поглощенных анионов). Толщина слоя анионита составляет 2—2,5 м. Скорость фильтрования принимается от 5 до 20 м/ч. Обессоленная таким образом вода содержит не более 10—15 мг/л солей. Удалитель угле-

кислого газа может размещаться между Н-катионитовым и анионитовым фильтрами или после анионитовых фильтров. Целесообразнее применять первый вариант, так как углекислый газ, нарушая нормальную работу анионитовых фильтров, снижает их обменную емкость. В то же время такое расположение дегазатора усложняет схему, поэтому в ряде случаев приходится использовать второй вариант.

В конце цикла анионы угольной кислоты, поглощенные ОН-анионитовыми фильтрами, начинают вытесняться анионами сильных кислот, поэтому, если требуется постоянное значение рН воды, в технологическую схему включают буферный Na-катионитовый фильтр. Оставшаяся в воде угольная кислота в Na-катионитовых фильтрах образует гидрокарбонат натрия.

При опреснении морской воды резко падает обменная способность Н-катионита. Для осуществления процесса в этом случае рекомендуется ступенчатое опреснение и рециркуляция обессоленной воды.

При ступенчатом опреснении вода поступает на ОН-анионитовый фильтр, загруженный сильноосновным анионитом. При этом до 50 % анионов солей, растворенных в воде, замещается на  $\text{OH}^-$ . После ОН-анионитового фильтра вода подается на Н-катионитовый фильтр. После Н-катионирования вода вновь поступает на ОН-анионитовые фильтры для удаления анионов, оставшихся после первого ОН-анионитового фильтра.

При рециркуляционном методе часть обессоленной воды поступает в начало сооружений и смешивается с сырой водой. Разбавление сырой водой уменьшает противоионный эффект, снижающий обменную способность Н-катионита.

При подготовке питательной воды для котлов высокого и сверхвысокого давления возникает необходимость удаления из воды кремниевой кислоты. Однако анионы этой кислоты недостаточно хорошо поглощаются анионитом при наличии анионов сильных кислот. В этом случае схема, состоящая из Н-катионитовых и анионитовых фильтров, не обеспечивает нужного качества воды. Поэтому добавляют еще одну группу фильтров, загруженных сильноосновным анионитом, который будет хорошо задерживать ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  при условии задержания анионов сильных кислот предыдущей группой анионитовых фильтров.

Глубоко обессоленную воду получают с помощью фильтров смешанного действия, содержащих смесь  $\text{H}^+$ -формы катионита и  $\text{OH}^-$ -формы анионита.

## § 5. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ

Удаление из воды солей электродиализом основано на том, что в электрическом поле катионы солей движутся к погруженному в воду катоду, а анионы — к аноду. Если сосуд с опресняемой водой, в которую погружены катод и анод, разделить проницаемыми для катионов и анионов перегородками (мембранами) на три части — катодную, рабочую и анодную (рис. IV.40) — и включить постоянный ток, то постепенно большая часть катионов содержащихся в воде солей будет

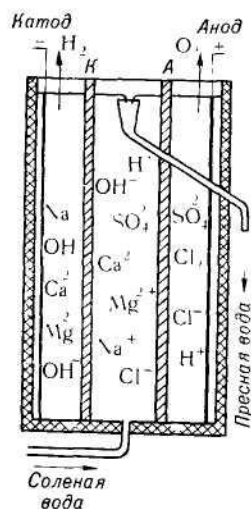


Рис. IV.40. Схема трехкамерного электролизатора.

Рис. IV.41. Схема многокамерного электролизатора с катионо (К)- и анионо (А) обменными мембранами.



перенесена в катодное, а анионов — в анодное пространство. Вода, находящаяся в рабочей части электролизатора, опреснится. В переносе электричества, кроме ионов растворенных в воде солей, принимают участие также  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионы. В результате в катодной камере вода подщелачивается, а в анодной — подкисляется.

Значительный прогресс в области электролиза связан с применением мембран, обладающих избирательной ионопроводностью (*ионоселективные мембраны*). Такие мембраны, изготовленные из ионообменных материалов, избирательно пропускают только катионы (катионообменные мембраны) или анионы (анионообменные мембраны). Эта способность ионообменных мембран связана с тем, что высокая концентрация фиксированных ионов в мембранах препятствует проникновению из раствора в мембрану ионов, заряженных одноименно с фиксированными. Поэтому в разбавленных растворах ионообменные мембраны проницаемы только для противоионов. Если пакет чередующихся катионо- и анионообменных мембран поместить в электрическое поле (рис. IV.41), то в нечетных камерах, образованных ионообменными мембранами, концентрация солей в воде будет повышаться, а в четных — понижаться. В электролизаторах различают следующие основные конструктивные элементы: электродные камеры с электродами, мембраны, прокладки между мембранами, коллекторы для подвода и отвода обрабатываемых жидкостей, прижимные плиты.

В электролизных установках наиболее широко применяются гетерогенные ионообменные мембраны, изготавливаемые, например, на основе порошков термопластичного полимера и соответствующего ионита.

Прокладки в электролизных установках регулируют расстояние между мембранами и определенным образом направляют поток жидкости. Их чаще всего изготавливают из клингерита, паронита, резины, полиэтилена, поливинилхлорида и других материалов. Стремятся,

чтобы прокладки в наименьшей степени экранировали мембраны и обеспечивали наивысший коэффициент их полезного использования. Наиболее отвечает указанным требованиям электродиализатор струнного типа. В нем мембраны разделены тонкими неэлектропроводными струнами, проекции которых параллельны относительно друг друга в каждой камере и взаимно перпендикулярны в смежных камерах. Коэффициент полезного использования мембран в таких диализаторах достигает 90—95 %.

Электроды, применяемые в электродиализаторах, чаще всего изготавливаются из графита или платинированного титана.

Вода, поступающая в электродиализатор, должна соответствовать требованиям, обусловленным тем, что многие вещества, для которых ионообменные мембраны непроницаемы, осаждаются в камерах аппарата, увеличивая их электрическое и гидравлическое сопротивление. «Отравление» ионообменных мембран чаще всего происходит веществами, находящимися в коллоидном состоянии, и веществами, имеющими малую подвижность в фазе ионита. Поэтому желательно возможно более полное удаление из воды этих примесей. Рекомендуется поддерживать следующий состав воды, подаваемой в электродиализатор:

Окисляемость, мг/л $O_2$	3—5
Содержание взвешенных веществ, мг/л	1—2
Содержание железа и марганца (суммарное), мг/л	0,05

На практике наиболее распространена схема подготовки воды перед электродиализом, включающая хлорирование воды, коагулирование с последующим отстаиванием и фильтрованием и ионный обмен.

## § 6. МЕТОД ОБРАТНОГО ОСМОСА

Метод опреснения, основанный на фильтровании соленой воды через полупроницаемую мембрану, пропускающую воду, но задерживающую гидратированные ионы растворенных в воде солей, называется *обратным осмосом*.

Процесс осмоса и возможные его причины уже рассматривались в главе 11.2. Схема движения молекул воды в начале осмотического переноса и в равновесном состоянии приведена на рис. IV.42, а и б.

Величина  $h$  определяет величину *осмотического давления*, которое зависит от разности концентраций ионов в растворах, находящихся по обе стороны мембраны. При разности концентраций растворов, соответствующих океанской (солесодержание 35 г/л) и дистиллированной воде, величина осмотического давления составляет около 2,5 МПа.

Чтобы осуществить опреснение воды, нужно, создавая избыточное давление, заставить воду фильтроваться через мембрану в направлении, противоположном осмотическому переносу, т. е. со стороны соленой воды (рис. IV. 42, в). Очевидно, что необходимое для этого давление должно быть больше осмотического. Действительно, практика показала, что опреснение воды начинается лишь при давлении, превышающем осмотическое. При этом скорость фильтрования при определенном давлении прямо зависит от солесодержания опресняемой воды,

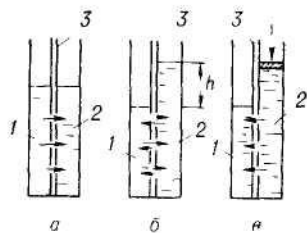


Рис. IV.42. Схема движения молекул воды через полупроницаемую мембрану:  
 а — начало осмотического переноса; б — равновесное состояние; в — обратный осмос; 1 — пресная вода; 2 — соленая вода; 3 — полупроницаемая мембрана.

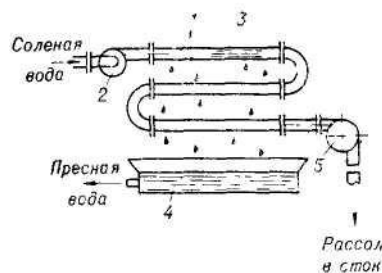


Рис. IV.43. Схема установки для опреснения воды обратным осмосом.

а степень опреснения уменьшается с возрастанием солесодержания воды.

Для объяснения механизма полупроницаемости мембран существует несколько гипотез (гиперфилтрации, адсорбции, диффузии, ионного обмена и др.), однако все они требуют экспериментального подтверждения.

На рис. IV.43 представлена одна из возможных схем установки для опреснения воды обратным осмосом. Мембрана укладывается по внутренней поверхности пористых труб из стеклопластика 1, способных выдерживать давление порядка 2,5 МПа. Вода, подающаяся насосом высокого давления 2, частично профильтровывается через мембрану 3 и стенки пористой трубы и стекает в сборный лоток 4. Для рекуперации энергии рассола, находящегося под высоким давлением, он сбрасывается через турбину 5. Установка состоит из нескольких секций пористых труб. Каждая секция содержит 100 труб.

Высокими рабочими характеристиками обладают *ацетилцеллюлозные мембраны*.

Большой интерес для опреснения соленой воды методом обратного осмоса представляют *динамические полупроницаемые мембраны*, образующиеся при фильтровании через пористые подложки под давлением растворов, содержащих примеси диспергированных веществ. Динамические мембраны отличаются высокой производительностью (сотни литров с  $1 \text{ м}^2/\text{ч}$ ) и продолжительным сроком службы.

Особенно эффективна очистка систем, один или несколько компонентов которых сами способны осаждаться на подложках, образуя динамические мембраны. Это так называемое *самозадержание* часто наблюдается при фильтровании через пористые подложки сточных вод.

## § 7. ЭКСТРАКЦИЯ

Разделение водных растворов солей на компоненты (вода и соли) экстракционным методом теоретически возможно двумя способами: экстрагированием растворенных солей из воды и экстрагированием воды из солевого раствора. Первый из них технологически целесообразнее, поскольку происходит извлечение компонента, содержащегося

в системе в меньшем количестве. Однако в настоящее время не располагают экстрагентами, достаточно хорошо растворяющими соль и не смешивающимися с водой. Экстрагирование же воды из солевого раствора практически осуществимо, так как известно достаточное количество органических соединений, способных избирательно экстрагировать воду из растворов. При контакте этих растворителей с соленой водой образуются две жидкие расслаивающиеся фазы: органическая (*экстракт*), состоящая из экстрагента с растворенной в нем водой, и водная (*рафинат*), представляющая собой концентрат солей с небольшим количеством растворителя. Экстрагирование пресной воды и выделение ее из экстракта основано на изменении растворимости воды в экстрагенте при изменении температуры.

Процесс экстракционного опреснения состоит из трех основных стадий: *собственно экстракции*, заключающейся в смешении соленой воды и экстрагента с последующим разделением (расслаиванием) водной и органической фаз; *сепарации* — отделения экстрагированной воды и рассола от экстрагента гравитационным расслаиванием при изменении температуры экстракта и рафината; *десорбции* — извлечения остатков экстрагента из опресненной воды и рассола (способ десорбции зависит от свойств используемого экстрагента).

Из большого количества изученных органических веществ наиболее пригодны для экстракции соединения, содержащие азот, кислород или фтор, так как эти элементы способны образовывать с водой комплексы на основе водородной связи.

Экстрагенты, применяемые для опреснения воды, должны обладать высокой селективностью (вода в составе экстракта должна содержать значительно меньше солей, чем нерастворенная часть воды), значительной экстракционной емкостью (разностью между максимальной и минимальной растворимостью воды в экстрагенте), чувствительностью взаимной растворимости в системе вода — экстрагент к температуре, малой растворимостью экстрагента в воде, легкостью его регенерации и другими свойствами.

Из известных растворителей наилучшими экстракционными свойствами обладают азотсодержащие соединения, особенно вторичные и третичные амины. Наиболее часто используются в качестве экстрагентов триэтиламин (ТЭА), смеси триэтиламина с диэтиламином (ДЭМА), диизопропиламин (ДИПА).

Принципиальная схема экстракционного опреснения воды приведена на рис. IV.44. Процесс экстракции протекает в экстракционном аппарате 1, где соленая вода контактирует с растворителем (амином), в результате чего образуются фазы экстракта и рафината. Экстракт, содержащий пресную воду, направляется через систему теплообменников 2 и нагреватель 3 в сепаратор гравитационного типа 4, где в результате повышения температуры и изменения растворимости происходит разделение (расслаивание) воды и амина. Отделенный экстрагент через теплообменник 2 и холодильник 6 возвращается в цикл, а опресненная вода и рафинат с остатками амина направляются на доочистку в десорбционные аппараты 5.

Экстракция воды может осуществляться по одноступенчатой (рис. IV.44) и многоступенчатой схемам.

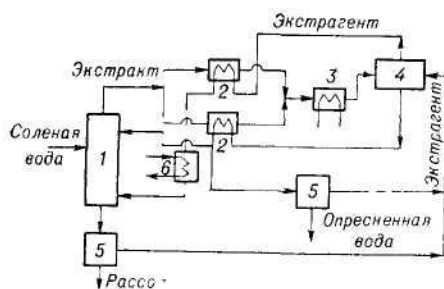


Рис. IV.44. Принципиальная схема экстракционного опреснения воды.

гу; при этом водная фаза постепенно насыщается солями, а органическая — водой. В результате этого одновременно повышается выхода экстрагированной воды и снижение ее остаточного солесодержания при высокой степени концентрирования солей в рафинате. Как показали исследования, при использовании в качестве экстрагента смесей ТЭА и ДЭМА на пяти экстракционных ступенях достигается 90%-е извлечение пресной воды с концентрацией солей около 1 г/л при средней минерализации исходной воды 5—7 г/л и ее 8—10-кратном концентрировании.

Считается, что по технико-экономическим показателям экстракционный процесс целесообразен при минерализации воды от 2 до 10 г/л.

при использовании в качестве экстрагента ТЭА одноступенчатая экстракция обеспечивает выход пресной воды в количестве 40—60 % объема исходной при минерализации ее до 7 г/л.

Эффект опреснения возрастает при использовании многоступенчатой противоточной схемы экстракционного узла. В такой схеме водная и органическая фазы движутся по экстракционным ступеням навстречу друг дру-

## Глава IV.8

### УДАЛЕНИЕ ИЗ ВОДЫ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

#### § 1. УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Выбор методов обезжелезивания воды зависит от ряда условий: формы, в которой железо находится в воде, сопутствующих примесей, необходимой степени очистки, технико-экономических показателей.

Рациональный метод удаления железа из воды данного состава является пробным обезжелезиванием, проводимым непосредственно возле источника водоснабжения. При этом используются следующие способы: упрощенная аэрация (или аэрация) и фильтрование; хлорирование и фильтрование; коагулирование, отстаивание и фильтрование; подщелачивание и фильтрование.

Обезжелезивание воды поверхностных источников проводят обычно одновременно с ее осветлением и обесцвечиванием при использовании в качестве коагулянтов сульфата алюминия, железного либо смешанного коагулянта. Иногда применяется предварительное хлорирование обезжелезиваемой воды с целью разрушения органических соединений железа или защитных коллоидов, стабилизирующих коллоиды железа. Применение железных коагулянтов обеспечивает более полное удаление железа из воды в результате интенсивной адсорбции ионов железа на хлопьях  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Оптимум адсорбции ионов

железа как в случае применения алюминиевого, так и железных коагулянтов лежит в интервале значений pH воды от 5,7 до 7,5. Величина дозы коагулянта устанавливается опытным путем.

Проблема удаления железа чаще всего возникает при использовании воды подземных источников. При этом методы обезжелезивания обычно сводятся к окислению двухвалентного железа в трехвалентное и сепарации его из воды в виде гидроксида железа (III). Как правило, обезжелезивание подземных вод осуществляют фильтрованием в сочетании с одним из способов предварительной обработки воды: упрощенной аэрацией, аэрацией, введением реагентов-окислителей с аэрацией или без нее. Применение катионитов для удаления железа требует специального обоснования.

При предварительном выборе методов обезжелезивания руководствуются следующими соображениями:

а) упрощенную аэрацию следует проводить при содержании железа (общего) до 10 мг/л, в том числе двухвалентного не менее 70 %; pH воды не менее 6,8, щелочности воды более  $\left(1 + \frac{Fe^{2+}}{28}\right)$  мг-экв/л; содержании сероводорода не более

0,5 мг/л; перманганатной окисляемости не более  $0,15 (Fe^{2+}) + 5$  мг/л  $O_2$ .

б) при повышенном содержании сероводорода или угольной кислоты следует применять аэрацию;

в) в тех случаях, когда не выдерживается одно из условий пункта «а», необходимо вводить в воду реагенты-окислители (перманганат калия, хлор и др.), при необходимости — в сочетании с аэрацией;

г) катионирование допускается применять при необходимости одновременного умягчения воды и при отсутствии обогащения воды кислородом по пути к катионитовому фильтру.

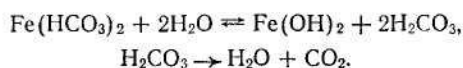
Сущность метода обезжелезивания путем предварительной упрощенной аэрации воды и последующего фильтрования заключается в том, что обогащенная кислородом в результате аэрации вода сразу направляется на фильтр, в результате чего процесс  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  происходит непосредственно в толще фильтрующего слоя. Этот процесс сопровождается образованием на поверхности зерен фильтрующей загрузки несмываемой каталитической пленки из соединений железа, интенсифицирующей обезжелезивание воды.

Упрощенная аэрация осуществляется при изливе воды в карман или центральный канал открытых фильтров с высоты 0,5—0,6 м. Успешное протекание процесса обезжелезивания возможно только при содержании ионов  $Fe^{2+}$  не менее 70 %, в противном случае пленка на загрузке не образуется.

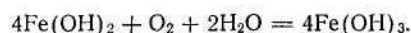
Если в воде присутствуют только ионы  $Fe^{2+}$ , пленка образуется за 5,5 суток; если содержание ионов  $Fe^{2+}$  составляет около 65 % общего количества железа, то пленка образуется только через 12 суток; при отсутствии ионов  $Fe^{2+}$  она не образуется совсем.

При этом содержание кислорода должно быть оптимальным (для ряда вод — около 0,6 мг/л), поскольку как излишек, так и недостаток его ухудшают процесс. Повышенное содержание сероводорода, связывающего растворенный в воде кислород, отрицательно сказывается на образовании пленки.

Гидрокарбонат железа обычно удаляется из воды *аэрированием*. Эта соль легко гидролизуеться по уравнению реакции



Образующийся гидроксид железа (II) при окислении кислородом воздуха переходит в гидроксид железа (III):



Кроме насыщения воды кислородом аэрирование способствует также интенсивному удалению из нее угольной кислоты. Поскольку процесс окисления двухвалентного железа в трехвалентное значительно замедляется при  $\text{pH} < 7$  и может не закончиться на очистных сооружениях, устранение угольной кислоты, образующейся в значительном количестве и приводящей к снижению  $\text{pH}$ , является в ряде случаев необходимым этапом обезжелезивания.

Количество угольной кислоты  $C_y$ , подлежащей удалению, определяется по формуле

$$C_y = 1,57C_{\text{Fe}} + (C_{\text{нач}} - C_{\text{опт}}),$$

где  $C_{\text{Fe}}$  — общее содержание железа в воде, мг/л;  $C_{\text{нач}}$  — начальная концентрация угольной кислоты, мг/л;  $C_{\text{опт}}$  — концентрация свободной угольной кислоты, соответствующая оптимальному значению  $\text{pH}$  при обезжелезивании (7,0—7,5 мг/л).

Если  $\text{pH}$  воды после гидролиза не падает ниже 7, воздух вводят в воду в количествах, необходимых только для окисления. Для этого применяют введение воздуха во всасывающий патрубок насоса или эжектирование в трубопровод перед фильтрами.

В тех случаях, когда требуется повышение  $\text{pH}$ , применяют разбрызгивание воды в брызгальных бассейнах, аэрирование на контактных градириях (при производительности установок до 100 м³/ч) и на вентиляторных градириях (при больших производительностях установок).

Обычно установки для удаления гидрокарбоната железа состоят из специального устройства для удаления угольной кислоты и окисления оксида железа (II) кислородом, контактных резервуаров или заполненных песком контактных фильтров, где завершается процесс окисления, и осветлительных фильтров для удаления выпавшего в осадок гидроксида железа (III), аналогичных фильтрам, применяемым для осветления воды. При содержании железа до 10 мг/л освобождение воды от гидроксида железа (III) может осуществляться непосредственно на осветлительных фильтрах.

При аэрировании концентрация железа снижается до 0,1—0,3 мг/л. *Известкование* и *хлорирование* часто проводятся в дополнение к аэрированию либо взамен него. Известкование проводится при низких  $\text{pH}$  обрабатываемой воды (ниже 6,5), когда затрудняется процесс  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Повышение  $\text{pH}$  воды значительно ускоряет протекание процессов гидролиза и окисления железа. Доза извести должна обес-

печить рН воды не менее 8,3. Прибавленная известь реагирует сначала с сульфатом железа:



Образующийся гидроксид железа (II) окисляется в гидроксид железа (III).

При недостаточном содержании кислорода предусматривается введение в воду хлора или *перманганата калия*. Доза хлора  $D_x$  рассчитывается по формуле

$$D_x = 0,7[\text{Fe}^{2+}], \text{ мг/л};$$

доза перманганата калия —

$$D_n = [\text{Fe}^{2+}], \text{ мг/л}.$$

Если реагенты применяются в сочетании с аэрацией, то их дозы устанавливаются на основании технологических исследований.

Во многих случаях железо из поверхностных вод также можно удалить *известкованием*. Доза извести  $D_n$  (при  $\text{Fe}^{2+}/28$  больше щелочности воды), считая на CaO, рассчитывается по формуле

$$D_n = 28 \left( \frac{\text{CO}_2}{22} + \frac{\text{Fe}^{2+}}{28} + \frac{D_k}{e} \right),$$

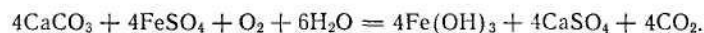
где  $\text{CO}_2$  — содержание в воде свободной угольной кислоты, мг/л;  $\text{Fe}^{2+}$  — содержание в воде двухвалентного железа, мг/л;  $D_k$  — доза коагулянта (в расчете на безводное вещество), мг/л;  $e$  — эквивалентная масса коагулянта (безводного), мг/мг-экв.

Часто необходимый эффект окисления достигается без добавления извести — одним хлорированием дозами 1—3 мг/л  $\text{Cl}_2$  с последующим фильтрованием через песочный фильтр.

Разработан также метод удаления железа из воды пропусканием ее через взвешенный слой высокодисперсного мела и гидроксида алюминия.

Соли железа переводятся мелом в карбонат железа, который, гидролизуясь, образует гидроксид железа (II), окисляющийся до гидроксида железа (III).

Весь комплекс реакций можно выразить уравнением:



Гидроксид железа задерживается взвешенным слоем. Оптимальное соотношение  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{CaCO}_3 = 0,16$ .

Концентрация мела во взвешенном слое составляет 0,02—0,03 г/см<sup>3</sup>. Этим методом удается устранить до 95 % находящегося в воде железа.

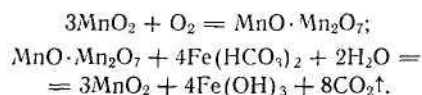
*Метод катионного обмена* дает возможность полностью освободить воду от солей железа. Метод прост и удобен в эксплуатации, однако он не всегда экономичен из-за того, что наряду с ионами железа задерживаются катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому применение метода целесообразно при необходимости одновременного умягчения воды, а также когда вода достаточно прозрачна и расход ее невелик.

Наиболее часто используется *H* или *Na*-катионитовая схема с применением любых катионитовых материалов; если умягчение не требуется, можно применять *Ca*-катионит. Для эффективной работы филь-

ров важно установить оптимальное соотношение между жесткостью и содержанием железа в обрабатываемой воде.

В ряде случаев для быстрого окисления соединений железа (II), даже при низких значениях pH, применяют катализаторы. Так, при наличии катализаторов даже при pH=5,0—5,5 окисление железа проходит почти мгновенно. В качестве катализаторов окисления применяют *дробленый пиролюзит* ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ) либо «*черный песок*». Это обычный кварцевый песок, покрытый пленкой оксидов марганца, что достигается последовательным смачиванием кварцевого песка 15 %-м раствором хлорида марганца и 0,5—1,0 %-м раствором  $KMnO_4$ .

Каталитическое действие оксидов марганца объясняется тем, что растворенный в воде кислород окисляет марганец до его высших оксидов, а затем при контакте с двухвалентным железом происходит восстановление марганца и окисление железа:

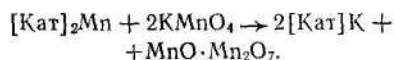


В связи с этим очень важно, чтобы перед подачей воды на контактный фильтр в нее было введено достаточное количество воздуха.

Катализатор окисления может быть изготовлен на базе катионита (сульфоугля или КУ-1). Для этого катионит регенерируют раствором хлорида марганца:



Образовавшийся *Mn-катионит* промывают 0,5 %-м раствором  $KMnO_4$ :

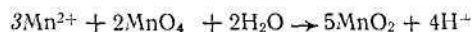


Таким образом поверхность катионита покрывается пленкой оксидов марганца.

## § 2. УДАЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Удаление марганца из воды осуществляется обработкой перманганатом калия, аэрированием совместно с известкованием, фильтрованием через марганцевый песок или Mn-катионит, окислением озоном, хлором или оксидом хлора (IV) и биохимическим методом.

Практический интерес представляет *обработка* воды *перманганатом калия*, в результате которой образуется малорастворимый оксид марганца (IV):



По стехиометрическому соотношению 1 мг перманганата калия окисляет 0,53 мг  $Mn^{2+}$ .

В случае очистки воды коагулянтами оксид марганца (IV) интенсифицирует процесс, поскольку золи  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  при pH=8 имеют положительный заряд, а оксид марганца (IV) в этом интер-

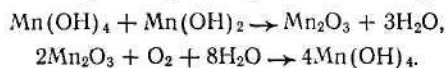
вале pH обычно заряжен отрицательно.  $MnO_2$  или  $Mn(OH)_4$  имеют большую поверхность и в связи с этим являются эффективными сорбентами. Сочетание окислительной и сорбционной способности, а также возможности интенсифицировать процесс коагуляции характеризуют перманганат калия как высокоэффективный реагент для очистки воды.

Применение перманганата калия перед фильтрами приводит к тому, что образующийся оксид марганца (IV) осаждается на поверхности фильтрующей загрузки и действует как адсорбент и катализатор, ускоряя процесс окисления марганца. Этим методом марганец удаляется из воды практически полностью. Для улучшения процесса вместе с раствором перманганата калия в воду вводится активная кремниевая кислота в количестве 3—4 мг/л.

Удаление марганца *аэрированием с подщелачиванием* целесообразно применять в тех случаях, когда одновременно требуется умягчение воды. При аэрировании вода насыщается кислородом и освобождается от части угольной кислотой. Однако двухвалентный марганец, обычно содержащийся в подземных водах, очень медленно окисляется до трех- и четырехвалентного растворенным в воде кислородом или другими окислителями. Скорость процесса сильно зависит от pH воды: при  $pH < 8$  окисление  $Mn^{2+}$  практически не происходит, при  $pH > 9,5$  окисление  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  протекает достаточно быстро.

Трех- и четырехвалентный марганец гидролизует и выпадает в осадок в виде гидроксидов марганца  $Mn(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$ , растворимость которых в воде при  $pH > 7$  менее 0,01 мг/л.

При пропускании содержащей марганец аэрированной и подщелоченной воды через песочный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок  $Mn(OH)_4$ , который адсорбирует положительно заряженные ионы  $Mn^{2+}$ . Эти ионы гидролизуются и, реагируя с ранее выпавшим осадком, постепенно образуют  $Mn_2O_3$ , легко окисляющийся растворенным в воде кислородом:



Образующийся  $Mn(OH)_4$  вновь участвует в процессе, являясь катализатором окисления марганца.

Процесс окисления двухвалентного марганца в трех- и четырехвалентный можно резко ускорить, если аэрированную воду фильтровать через загрузку из *пиролюзита* или через «*черный песок*».

Марганец удаляется из воды до 0,01—0,1 мг/л с помощью *марганцевого катионита*, однако метод экономически не оправдан.

Для окисления  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{3+}$  применяют *хлор, озон, оксид хлора (IV)*. Из них наибольшее практическое применение для очистки воды от  $Mn^{2+}$  имеет хлор. Однако высокой эффективности окисления марганца можно достичь только при  $pH = 8—8,5$ , что, как правило, требует подщелачивания воды.

Биохимический метод удаления марганца заключается в использовании бактерий, которые в процессе своей жизнедеятельности поглощают из воды марганец. Эти бактерии высеиваются на зернах

загрузки фильтра. Отмирая, они образуют на зернах песка пористую массу, содержащую большое количество оксида марганца (II), которая служит катализатором процесса окисления марганца.

### § 3. УДАЛЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время для обескремнивания воды используют следующие методы: обработку известью, солями железа и алюминия, магниезиальное обескремнивание методом осаждения или фильтрования, метод обмена ионов и другие методы. Применение того или иного метода зависит от требуемой глубины очистки, а также от содержания кремниевой кислоты в исходной воде.

Обескремнивание при *известковании* основано на относительно малой растворимости силиката кальция. Глубина обескремнивания, достигаемая этим методом, невелика: при наличии в исходной воде 10—12 мг/л кремниевой кислоты остаточное содержание ее в обработанной воде составляет 6—8 мг/л.

Обескремнивание воды с использованием в качестве реагента *солей железа и алюминия* основано на способности хлопьев гидроксида алюминия или железа сорбировать молекулярно-дисперсную и коллоидную кремниевую кислоту. Применение  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  снижает содержание кремниевой кислоты до 3—5 мг/л при расходе реагентов 15 мг на 1 мг удаляемой  $\text{SiO}_3^{2-}$ . При необходимости добавляется также известь, доза которой должна обеспечить повышение pH воды после введения коагулянта до 7,8—8,3. При использовании алюмината натрия концентрация остаточной кремниевой кислоты составляет от 0,5 до 2 мг/л, расход алюмината—150—200 мг/л. Рассмотренные методы имеют ряд недостатков: большой расход и значительная стоимость реагентов, увеличение сухого остатка декремнированной воды.

*Магниезиальный метод* обескремнивания воды основан на способности магниезиальных реагентов (оксид магния, обожженный доломит, каустический магнезит и др.) сорбировать из водных растворов коллоидную и молекулярно-дисперсную кремниевую кислоту, причем остаточное содержание  $\text{SiO}_2$  в очищенной воде не превышает 1,0—1,5 мг/л.

Для снижения расхода магниезиальных реагентов (в 3—4 раза) применяют высокий подогрев и рециркуляцию шлама из отстойников в камеру реакции. Так, при нагревании воды до температуры 35—45 °C остаточное содержание кремниевой кислоты при обработке оксидом магния не превышает 2 мг/л, при повышении температуры воды до 86—105 °C эта величина достигает 0,5 мг/л. Расход MgO при этом составляет 5—7 мг на 1 мг  $\text{SiO}_2$ .

Ввиду дефицитности и высокой стоимости оксида магния в качестве магниезиальных реагентов часто применяют обожженный декарбонизированный доломит и полуобожженный каустический доломит. Обожженный доломит замачивают в течение 1,5—2 ч и затем дозируют в воду в виде молока 5 %-й концентрации (по сумме  $\text{CaO} + \text{MgO}$ ).

В осветлителе образуется осадок из карбоната кальция и оксида магния, сорбирующих кремниевую кислоту.

При *фильтрационном методе* обескремнивания воды в качестве загрузки фильтров используются магнезиальные сорбенты (полуобожженный доломит, а также сорбент, приготовленный обработкой каустического магнезита соляной кислотой), активированный оксид алюминия, бокситы. Сущность удаления кремниевой кислоты фильтрованием через такой сорбент заключается в образовании малорастворимого в воде силиката магния. При соотношении в сорбенте  $MgO : MgCl_2 = 1,2 : 1,0$  он обладает достаточной прочностью и наибольшей сорбционной емкостью, равной 10 % массы. При высоте слоя сорбента в фильтре 3,4—4,0 м, температуре воды до 40—50 °С и скорости фильтрования до 10 м/ч содержание кремниевой кислоты в воде снижается до 0,1—0,3 мг/л. 1 м<sup>3</sup> сорбента поглощает до полного истощения 85 кг SiO<sub>2</sub>.

Недостатком метода является необходимость при среднем содержании в исходной воде до 10 мг/л SiO<sub>2</sub> каждые 6 месяцев менять загрузку фильтра, так как сорбент не регенерируется.

Большой практический интерес представляет использование в качестве загрузки фильтра активированного оксида алюминия и боксита. При скорости фильтрования 5—6 м/ч 1,5-метровый слой сорбента снижает содержание кремниевой кислоты до 0,1—0,5 мг/л. Фильтр регенерируется 0,1 %-м раствором щелочи. За межрегенерационный период 1 м<sup>3</sup> активированного оксида алюминия поглощает из воды 10—12 кг SiO<sub>2</sub>.

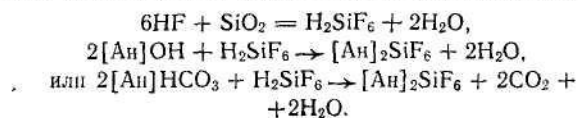
Большим преимуществом фильтрационного метода является компактность применяемых установок и простота их обслуживания.

Полного обескремнивания воды можно достигнуть в результате пропускания ее через *ионитовые фильтры*. В качестве ионообменного материала применяются сильноосновные аниониты.

Для эффективного использования анионитов необходимо, чтобы в обрабатываемой воде содержание сильных кислот и щелочей не превышало 10 мг/л. В противном случае они подавляют диссоциацию кремниевой кислоты, которая в результате этого не вступает в обменную реакцию с анионитом. С помощью сильноосновных анионитов остаточное содержание кремниевой кислоты можно довести до 0,05 мг/л. Емкость поглощения их колеблется от 20 до 40 кг на 1 м<sup>3</sup>. Однако этот метод неэкономичен, так как сильноосновные аниониты являются дорогостоящим материалом. К тому же на их регенерацию требуется большой расход едкого натра (до 20 кг NaOH на 1 кг удаляемой кремниевой кислоты).

*Фторидный метод* обескремнивания воды дает возможность использовать дешевые слабоосновные аниониты, которые сами по себе практически не поглощают кремниевую кислоту.

Суть метода состоит в том, что дозируемые в обрабатываемую воду плавиковая кислота или фторид натрия переводят слабую кремниевую кислоту в сильную кремнефтористоводородную, которая достаточно полно поглощается слабоосновными анионитами:



Эффективное обескремнивание воды с одновременным обесцвечиванием и осветлением достигается при пропускании ее через электролизер с алюминиевыми электродами. При плотности тока 0,5—1 мА/см<sup>2</sup>, напряжении на электродах 3—4 В и расходе электроэнергии 0,5—1 кВт·ч/м<sup>3</sup> достигается практически полное обескремнивание воды (от 60 до 0,1 мг/л SiO<sub>2</sub>).

#### Глава IV.9

### КОРРЕКТИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ В ВОДЕ ФТОРА

Известно, что длительное употребление воды с содержанием фтора менее 0,5 и более 1,5 мг/л вызывает у людей специфические заболевания зубов. В связи с этим крайне важно поддержание в воде концентрации фтора в пределах 0,7—1,2 мг/л, для чего, в зависимости от содержания фтора в воде, необходимо проводить ее фторирование или обесфторивание.

#### § 1. ОБЕСФТОРИВАНИЕ ВОДЫ

Обесфторивание воды пока еще является одним из относительно сложных и дорогих методов водоподготовки.

Существующие в настоящее время методы обесфторивания можно объединить в две основные группы: реагентные и фильтрационные.

Реагентное обесфторивание основано на сорбции фториона свежими осадками гидроксидов магния или алюминия, полученными в результате введения в воду солей магния или алюминия, а также ортофосфата кальция Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Реагентные методы целесообразно применять для обесфторивания поверхностных вод, когда одновременно с обесфториванием требуется осветление и обесцвечивание воды. Их также можно использовать для очистки подземных вод при необходимости их одновременного умягчения.

При введении *солей магния* (сульфатов или хлоридов) в воду в результате гидролиза образуется малорастворимый гидроксид магния, который хорошо сорбирует фтор. Расход солей магния для получения достаточного количества осадка гидроксида магния составляет 2 мг-экв на 1 мг удаляемого из воды фтора. Количество солей магния  $D_{Mg}$ , необходимое для введения в воду, рассчитывается по формуле

$$D_{Mg} = e\{2([F^-] - 1) - [Mg^{2+}]\}, \text{ мг/л,}$$

где  $e$  — эквивалентная масса вводимой соли магния (для MgCl<sub>2</sub>  $e$  = 47,7, для MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O  $e$  = 101,65, для MgSO<sub>4</sub>  $e$  = 60,2, для MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O  $e$  = 123,25 мг/мг-экв);  $[F^-]$  — концентрация ионов фтора в обрабатываемой воде, мг/л;  $[Mg^{2+}]$  — содержание ионов магния в воде, мг-экв/л; 2 — расход солей магния на удаление 1 мг фтора из 1 л обрабатываемой воды, мг-экв/л.

В отдельных случаях при значительной магниевой жесткости воды может потребоваться дополнительное введение солей магния.

Поскольку гидроксид магния эффективно образуется при  $pH \approx 10,2-10,3$ , в воду обычно добавляют известь. Необходимое количество извести  $D_{CaO}$  рассчитывают при  $[Ca^{2+}] > III$  по формуле

$$D_{CaO} = 28(2[Mg^{2+}] + \frac{[CO_2]}{22} + III + 1), \text{ мг/л;}$$

при  $[Ca^{2+}] < III$

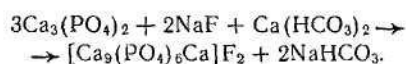
$$D_{CaO} = 28([Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + \frac{[CO_2]}{22} + 1), \text{ мг/л,}$$

где 28 — эквивалентная масса  $CaO$ , мг/мг-экв;  $[CO_2]$  — содержание  $CO_2$  в воде, мг/л; 22 — эквивалентная масса  $CO_2$ , мг/мг-экв;  $III$  — общая щелочность воды, мг-экв/л;  $[Mg^{2+}]$  — содержание ионов магния в обрабатываемой воде после введения в нее количества магния, необходимого для сорбции фтора, мг-экв/л;  $[Ca^{2+}]$  — содержание в воде ионов кальция, мг-экв/л; 1 — необходимый избыток извести, мг-экв/л.

По данным ВНИИ ВОДГЕО процесс сорбции фтора гидроксидом магния практически не зависит от температуры и при концентрации фтора в воде 4—5 мг/л заканчивается через 8—10 мин. Для наиболее полного использования сорбционной емкости гидроксида магния рационально применять осветлители со взвешенным слоем.

При обработке воды *сульфатом алюминия* образующийся хлопьевидный осадок гидроксида алюминия хорошо сорбирует растворенный в воде фтор. Однако проведение обесфторивания при  $pH$ , близких к нейтральным, требует больших доз глинозема (до 1000 мг/л при снижении содержания фтора с 10 до 1 мг/л). Обработка воды при  $pH=4,0-5,5$  значительно снижает расход реагента. Так, для снижения содержания фтора с 5 до 1 мг/л расход  $Al_2(SO_4)_3$  составляет 30—50 мг на 1 мг удаляемого фтора. В результате проведение обесфторивания усложняется предварительным подкислением воды и ее последующим подщелачиванием (для снижения коррозионной активности), в связи с чем данный метод не имеет широкого применения.

Обесфторивание воды *ортофосфатом кальция* основывается на взаимодействии его с фтором, в результате чего образуется малорастворимое соединение  $[Ca_9(PO_4)_6Ca]F_2$ . Реакция протекает по уравнению



Ортофосфат кальция получают добавлением к известковой воде 1 %-го раствора ортофосфорной кислоты. Расход ортофосфора кальция составляет  $\approx 30$  мг на 1 мг удаляемого фтора при снижении его содержания с 5 до 1 мг/л.

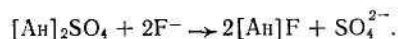
По технико-экономическим показателям из рассмотренных методов осаждения наиболее перспективным является использование гидроксида магния.

Фильтрационные методы основаны на сорбции фтора загрузкой фильтров, в качестве которой используются активирован-

ный оксид алюминия, гидроксилapatит, сильноосновные аниониты, магниальные сорбенты и активные угли. Эти методы особенно эффективны при обесфторивании подземных вод, не нуждающихся в других видах очистки.

Для изготовления пригодного для обесфторивания *активированного оксида алюминия* можно использовать товарный активированный оксид алюминия, вторично проведя его активацию.

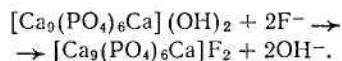
Установлено, что в процессе обесфторивания воды активированный оксид алюминия действует как анионит, обменными ионами которого в результате регенерации сульфатом алюминия являются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Сорбционную емкость гранулированного оксида алюминия можно принимать равной 0,9—1,0 кг фтора на 1 м<sup>3</sup> загрузки фильтра. Высота слоя сорбента зависит от содержания фтора в исходной воде: при концентрации фтора до 5 мг/л слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должен быть не менее 2 м, при концентрации фтора 8—10 мг/л — не менее 2,5—3,0 м.

Для регенерации фильтров применяют 1,0—1,5 %-й раствор сульфата алюминия. Расход  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  составляет 40—50 г на 1 г удаляемого из воды фтора. Для регенерации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно использовать и 2—5 %-й раствор едкого натра, избыток которого нейтрализуется слабым раствором кислоты. Однако в экономическом отношении этот метод менее выгоден.

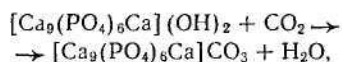
В качестве гранулированного сорбента можно использовать и *гидроксилapatит*  $[\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{Ca}](\text{OH})_2$ . При фильтровании воды через слой гидроксилapatита происходит обмен ионов  $\text{OH}^-$  на ионы фтора, содержащиеся в воде:



Селективное действие гидроксилapatита по отношению к ионам фтора, по-видимому, обусловлено малой растворимостью образующегося в результате реакции фторapatита.

Обменная способность гидроксилapatита составляет около 3 кг фтора на 1 м<sup>3</sup> загрузки.

Регенерация истощенного сорбента производится 1 %-м раствором едкого натра, расход которого составляет 100 кг на 1 кг поглощенного фтора. Полагают, что отмывка сорбента после регенерации водой, насыщенной  $\text{CO}_2$ , повышает его сорбционную емкость по фтору. Очевидно при этом апатит переходит в карбонатную форму:



которая обладает большей обменной способностью, что связано с меньшим повышением рН фильтрата при переходе в него ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  по сравнению с ионами  $\text{OH}^-$ :



Применение анионитов для обесфторивания воды не может иметь самостоятельного значения из-за низкой обменной способности. Метод может иметь значение при необходимости одновременного обес-соливания воды.

Недостаточная емкость по фтору активных углей и магнезиальных сорбентов, а также только частичное восстановление их сорбционной емкости при регенерации делает их применение нерентабельным.

## § 2. ФТОРИРОВАНИЕ ВОДЫ

Повышение содержания ионов фтора в воде достигается введением в нее фторсодержащих веществ. В настоящее время к наиболее распространенным реагентам, выпускаемым отечественной промышленностью, относятся: фторид натрия, кремнефторид натрия, кремнефторид аммония, кремнефтористоводородная и фтористоводородная кислоты. Все они в эквивалентных по иону фтора концентрациях обладают одинаковым *противокариозным действием*.

При выборе реагента принимается во внимание не только эффективность его противокариозного действия, но и токсические свойства. Упомянутые реагенты в низких и эквивалентных по иону фтора концентрациях обладают одинаковым потенциально токсическим действием.

Необходимая доза фтора  $D_F$  определяется по формуле

$$D_F = (ma - [F^-]) \frac{100}{K} \cdot \frac{100}{C_F}, \text{ мг/л,}$$

где  $m$  — коэффициент, зависящий от места ввода фтора в обрабатываемую воду. При вводе фтора после очистных сооружений  $m=1$ , при вводе фтора перед фильтрами или контактными осветлителями  $m=1,1$ ;  $a$  — необходимое содержание фтора в воде, принимаемое в пределах 0,7—1,2 мг/л;  $K$  — содержание фтора в чистом реагенте, %: для фторида натрия  $K=45$  %, для кремнефторида натрия — 60, для кремнефторида аммония — 64 %;  $[F^-]$  — содержание ионов фтора в исходной воде, мг/л;  $C_F$  — содержание чистого реагента в техническом продукте, %: для фторида натрия оно составляет 94—80 %, для кремнефторида натрия — 98—93, для кремнефторида аммония — 93 %.

Фторсодержащие реагенты добавляются в воду в виде сухого порошка либо в виде раствора. Так, NaF дозируется в виде 2—3 %-го раствора или в сухом виде; кремнефторид натрия из-за низкой растворимости применяется обычно в сухом виде.

В США с 1953 г. применяется для фторирования воды флюораль  $Al_2FSO_4 \cdot H_2O$ , добавляемый к воде в виде тонкоизмельченного порошка. Введением флюорала одновременно обеспечивается и фторирование, и коагулирование воды. Токсичность флюорала при равной степени противокариозного действия в восемь раз меньше, чем токсичность NaF.

В США в качестве фторсодержащего реагента применяется также полевой шпат, растворенный в 10 %-м растворе  $Al_2(SO_4)_3$ . Концентрация ионов  $F^-$  в таком растворе достигает 10 г/л.

Из-за незначительной разницы между дозой, применяющейся для фторирования воды (1 мг/л), и дозой, вызывающей флюороз, точности дозирования должно уделяться особое внимание. Отклонение от оптимальной дозы не должно превышать  $\pm 5\%$  или  $\pm 0,05$  мг/л.

#### Глава IV.10

### ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

#### § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОДЫ

Степень радиоактивности воды, содержащей радиоактивные вещества естественного происхождения, как правило, невелика. В то же время сточные воды предприятий атомной промышленности, атомных энергетических установок, научно-исследовательских, медицинских учреждений и ряда отраслей промышленности, использующих радиоактивные изотопы, часто являются серьезной причиной загрязнения природных вод искусственными радиоактивными элементами. Эти факты, а также возможность преднамеренного загрязнения водоемов требуют большого внимания к разработке методов дезактивации воды.

Наибольшей гарантией эффективности принятых методов дезактивации может служить проверка работы очистных сооружений водопровода в специфических условиях. Поэтому излагаемые ниже сведения, заимствованные из зарубежной и советской периодической литературы, должны рассматриваться лишь как ориентировочные. Дезактивация воды имеет свои особенности. Это и необходимость высокой степени очистки, ограниченность допустимых методов и необходимость обезвреживания или захоронения выделенных из воды радиоактивных веществ.

По международному стандарту качества питьевой воды предельно допустимый уровень суммарной радиоактивности установлен для  $\alpha$ -излучателей 37 Бк/л, а для  $\beta$ -излучателей — 370 Бк/л.

Обычно принимаются все необходимые меры для охраны источников водоснабжения от загрязнения радиоактивными отходами. Поэтому в невоенных условиях загрязнение водоемов радиоактивными веществами возможно лишь как следствие чрезвычайных обстоятельств и носит временный характер (например, при авариях, неполадках в работе сооружений по обезвреживанию сточных вод предприятий атомной промышленности и т. д.). В перечисленных случаях использование водоемов, загрязненных радиоактивными веществами, временно прекращается, и водоснабжение происходит за счет других источников. Лишь при отсутствии таких источников может возникнуть необходимость дезактивации воды, для чего желательно в первую очередь использовать имеющиеся очистные сооружения водопровода.

Попытки использовать существующие методы очистки наталкиваются, однако, на ряд трудностей, так как концентрации подлежащих удалению радиоактивных веществ гораздо ниже разрешающей способности обычно используемых методов водообработки. В связи с

Таблица IV.6. Сравнительные данные по удалению радиоактивных веществ из воды различными методами

Радиоизотопы	Удаление радиоизотопов, %					
	коагулированием	фильтрованием через песок	умягчением содой	катионированием	анионированием	совместным ионированием
$^{137}\text{Cs}$ — $^{137}\text{Ba}$	0—37	10—70	50	99	9	99
$^{89}\text{Sr}$	0—15	1—13	50—95	99	5—7	99
$^{140}\text{Ba}$ — $^{140}\text{La}$	1—84	39—99	50—95	96—99	42—96	99
$^{125}\text{Cd}$	—	60—99	50—99	98	0	99
$^{46}\text{Sc}$	62—99	94—99	50—95	96—97	99	99
$^{91}\text{Y}$	1—99	84—89	50—95	75—93	94—98	98—99
$^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$	2—99	91—96	50—99	58—75	96—99	91—99
$^{135}\text{W}$	1—96	3—18	50	9—16	97—99	99

этим достижение необходимой степени дезактивации возможно только при внесении в технологию обработки воды ряда дополнений.

Практически никакими доступными методами нельзя ускорить или замедлить распад радиоактивных веществ, находящихся в воде. Поэтому дезактивировать воду можно только двумя способами: 1) выдерживанием ее перед подачей потребителю в течение определенного промежутка времени; 2) удалением из нее взвешенных или растворенных радиоактивных веществ. Первый способ применим лишь в тех случаях, когда вода загрязнена короткоживущими изотопами или жидкими радиоактивными отходами низкой активности. Такие отходы при значительном разбавлении неактивными стоками можно сбрасывать в канализационную сеть.

Решение проблемы дезактивации воды осложняется большим разнообразием химических свойств радиоизотопов, а также тем, что радиоизотопы, попадая в водоемы и водотоки, не производят доступного визуального наблюдению изменения воды. Поэтому чрезвычайно важно наличие эффективного *радиометрического контроля*.

Для удаления радиоактивных веществ из воды можно применять отстаивание, коагулирование, фильтрование, флотацию, ионный обмен, адсорбцию, дистилляцию, электродиализ, а также различные сочетания перечисленных методов. В табл. IV.6 приведены сравнительные данные по удалению радиоактивных веществ из воды различными методами. Выбор методов дезактивации воды зависит от степени дисперсности находящихся в воде радиоактивных веществ, периода их полураспада и химических свойств, степени загрязнения воды, количества дезактивируемой воды и других факторов.

В результате дезактивации получают очищенную воду и отходы радиоактивных веществ (шлам, промывные воды), которые в свою очередь подлежат обезвреживанию или захоронению.

## § 2. МЕТОДЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОДЫ

**Отстаивание воды.** В качестве самостоятельного метода дезактивации отстаивание применяется в тех случаях, когда радиоактивные вещества взвешены в воде или представляют собой короткоживущие

изотопы. Нужная степень дезактивации воды обычно достигается, если длительность отстаивания равна 10—20 периодам полураспада радиоактивного вещества.

По данным американских авторов, радиоактивные изотопы, образующиеся в воде, охлаждающей атомные реакторы (из-за облучения нейтронами минеральных солей воды), отличаются коротким периодом полураспада и за несколько часов пребывания в отстойнике снижают свою активность на 95 %. Однако в большинстве случаев отстаивание следует применять в комплексе с другими методами.

**Коагулирование.** Проводимое на очистных станциях водопроводов с целью осветления и обесцвечивания воды, коагулирование дает значительный и стабильный дезактивирующий эффект, если радиоактивные вещества находятся в коллоидном состоянии или адсорбированы на природных грубодисперсных примесях, обуславливающих мутность воды. Если же радиоактивные вещества находятся в растворенном состоянии, то дезактивация воды с помощью коагулянтов, как правило, мало эффективна. При дезактивации коагулированием имеет место образование и осаждение нерастворимых соединений в результате взаимодействия реагентов с радиоактивными элементами, а

также извлечение радиоизотопов из воды хлопьями в результате адсорбции и ионного обмена. Поэтому дезактивирующий эффект коагулирования зависит от химических свойств радиоактивных изотопов, их концентрации, применяемых коагулянтов и т. п. Для дезактивации применяются *сульфат алюминия, сульфат и хлорид железа, фосфаты* ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), *известь с активированным силикатом натрия, полиэлектролиты* и другие реагенты. В некоторых случаях эффективным является одновременное подщелачивание воды или добавление глины. Некоторым исследователям удалось увеличить глубину дезактивации путем последовательного коагулирования двумя разными коагулянтами или добавлением некоторого количества соответствующего нерадиоактивного изотопа.

В каждом конкретном случае необходим экспериментальный подбор коагулянта и оптимальных условий проведения процесса.

**Фильтрование.** Обычное фильтрование через песчаные фильтры не является эффективным средством удаления радиоактивных веществ, так как чистый кварцевый песок обладает ничтожной адсорбционной способностью. В основном дезактивирующее действие фильтров состоит в удалении радиоизотопов, захваченных хлопьями, образующимися при введении в воду коагулянтов. Кроме того, хлопья, глина, органические вещества и микроорганизмы, отложившиеся в песке фильтра, дополнительно адсорбируют радиоактивные вещества из фильтруемой воды. Поэтому на скорых фильтрах только  $^{91}\text{Y}$  и  $^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$  удаляются на 99 %, так как находятся в воде в коллоидном состоянии.

Эффективность удаления радиоактивных смесей различными фильтрующими материалами составляет, %:

Кварцевый песок	72—89
Активированный глинозем	94
Древесный уголь	92
Глауконит	83

При использовании медленных фильтров большое значение имеет поглощение радиоактивных веществ планктоном и микроорганизмами биологической пленки, которые концентрируют в своем теле радиоактивные вещества.

**Совместное применение коагулирования и фильтрования.** Обычно на водопроводах применяются последовательно коагулирование, отстаивание и фильтрование. Поскольку каждый из этих процессов снижает радиоактивность воды, то на водопроводных сооружениях эффект дезактивации должен суммироваться.

Д. Херш установил, что в среднем на очистных станциях городских водопроводов США задерживается около 42 % радия, содержащегося в воде до обработки. Наблюдения, проведенные американскими авторами на ряде городских водопроводов США после экспериментальных взрывов атомных бомб, показали, что обычно применяемые методы очистки на городских водопроводах могут на 50—70 % снизить радиоактивность воды. Этот эффект дезактивации может быть значительно повышен применением больших доз реагентов, выбором более эффективных коагулянтов, добавлением извести или соды.

**Флотация.** Применение флотации гидроксидов металлов, образующихся при дезактивации воды методом коагулирования, значительно снижает объем осадков, что облегчает задачу удаления и захоронения радиоактивных отходов. Использование в качестве флотореагентов нефтяных бензосульфокислот и сульфатного мыла для удаления из воды  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  дало возможность при одинаковой степени очистки получить меньший объем осадка гидроксида и сократить время отделения его от воды по сравнению с отстаиванием (после коагулирования).

Большого концентрирования выделенных радиоактивных соединений можно достичь применением метода *пенной флотации*. Объем активной пены после разрушения составляет всего 0,01—0,1 % исходного объема воды. Эффективность и высокая селективность действия флотореагентов, простота операций делают этот метод одним из наиболее перспективных при дезактивации больших объемов воды, особенно с малым содержанием солей.

**Реагентное умягчение.** Этот метод может быть использован при наличии в схеме водоочистки сооружений для проведения известково-содового умягчения или комплекса сооружений, который связан с обработкой воды коагулянтами и может быть переоборудован для осуществления процесса умягчения.

Эксперименты по удалению радиоактивного стронция показали, что он может соосаждаться с карбонатом кальция при многократных добавках хлорида кальция и рециркуляции образовавшегося осадка. Считают, что стронций удаляется в результате образования смешанных кристаллов кальцита-стронцианита (без подогрева) или арагонита-стронцианита (при подогреве). При однократном прохождении через известково-содовый водоумягчитель концентрация радиоактивного стронция снижается на 50 %, при повторном — до 90 %.

Метод многоступенчатого осаждения известью и содой является эффективным средством удаления  $^{89}\text{Sr}$ , а также  $^{140}\text{Ba}$ — $^{140}\text{La}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ .

Обычное известково-содовое умягчение дает хорошие результаты лишь при больших избытках реагентов.

**Ионный обмен.** Согласно литературным данным, ионный обмен относится к наиболее эффективным методам дезактивации воды. Особенно большой эффект дает совместное Н—ОН-ионирование.

Методом ионного обмена можно снизить радиоактивность воды до уровня в 100 раз меньше, чем предельно допустимая радиоактивность воды при употреблении ее в течение 7—10 дней.

Однако отсутствие ионообменных материалов, осуществляющих избирательную адсорбцию радиоактивных изотопов, приводит к тому, что практически ионный обмен можно использовать лишь для вод с небольшим солесодержанием. Кроме того, высокая стоимость ионитов, трудность их регенерации, большое количество радиоактивных отходов тормозит их применение на крупных водопроводах. Поэтому ионный обмен может быть использован на небольших водочистных станциях, передвижных и индивидуальных установках, а также как заключительный этап дезактивации после обработки воды другими методами, в частности, после освобождения ее от взвешенных и коллоидных примесей коагуляцией с последующим отстаиванием.

**Адсорбция.** В качестве адсорбентов для дезактивации воды предлагаются глины, активный уголь, мелкораздробленная пемза, порошкообразные металлы и другие материалы.

Механизм дезактивации воды глиной состоит в том, что взвешенные глинистые частички в результате адсорбции и ионного обмена извлекают из воды радиоактивные элементы, с которыми осаждаются на дно отстойника. Этим, по всей вероятности, объясняется то, что при прочих равных условиях эффективность дезактивации воды посредством коагулянтов улучшается с увеличением мутности воды.

Дезактивирующее действие глины во многом зависит от ее обменной способности (например, бентонит лучше очищает воду, чем каолинит, обладающий меньшей обменной способностью). При обработке воды глиной эффект очистки улучшается при повышении рН воды до 11.

Комбинированная обработка воды коагулянтom и глиной дает больший эффект, чем каждый из этих способов в отдельности. При комбинированной обработке можно значительно уменьшить дозу глины.

Добавление порошкообразного активного угля при коагулировании также может усилить эффект дезактивации, в частности, повышается процент извлечения из воды радиоактивного иода, который плохо удаляется при обработке воды одними коагулянтами.

Обработку воды порошкообразными металлами рекомендуется применять лишь в комбинации с другими методами. Из порошкообразных металлов для дезактивации питьевой воды применяется только железо.

В зарубежной литературе есть сведения о том, что в комплексе с другими методами для дезактивации можно применять фильтрование воды через слои металлической ваты (тонкая металлическая стружка) толщиной 0,5—0,8 м.

**Дистилляция.** Метод применяется для удаления из воды нелетучих радиоактивных веществ. Если вода содержит летучие радиоактивные вещества, то их необходимо перед дистилляцией осадить или связать. Поскольку при дистилляции активность конденсата уменьшается по сравнению с исходной водой на 4—5 порядков, очень загрязненную воду приходится перегонять два раза.

Дистилляция является одним из наиболее надежных методов дезактивации воды. Однако ввиду высокой стоимости и относительно малой производительности дистилляционной аппаратуры этот метод применим преимущественно для очистки сравнительно небольших количеств воды.

Электродиализ используется для извлечения из воды растворимых форм радиоактивных элементов. При электродиализе можно достигнуть высокой степени дезактивации при содержании в воде  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  и смеси продуктов деления. Эффективность электродиализа повышается, если между мембранами поместить смесь катионита и анионита.

Основной недостаток электродиализа заключается в необходимости предварительного удаления коллоидных и псевдоколлоидных форм радиоактивных изотопов

(Приведенные данные не являются исчерпывающими для разработки рационального и экономически выгодного технологического метода дезактивации хозяйственно-питьевых вод.

Остается также неразрешенной проблема хранения выделенных из воды изотопов, так как рекомендуемое в настоящее время хранение в контейнерах для снижения их активности, закапывание в землю или опускание в море нельзя считать целесообразным. В связи с этим развитие исследований в направлении разработки новых методов дезактивации и хранения выделенных радиоизотопов является одной из важнейших научно-исследовательских задач ближайшего времени.

## РАЗДЕЛ V ХАРАКТЕРИСТИКА СТОЧНЫХ ВОД. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ИХ ОЧИСТКЕ

---

### Глава V.1 КРАТКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД

В СССР с каждым годом возрастает потребление воды на нужды населения и народного хозяйства. За период с 1940 по 1970 годы водопотребление в основных отраслях народного хозяйства выросло более чем в 4 раза.

Рост водопотребления приводит к увеличению количества сточных вод. К *сточным* водам относят воды, загрязненные в процессе использования их человеком для бытовых и производственных нужд, а также ливневые и талые воды. В настоящее время объем сбрасываемых в водотоки сточных вод значителен и составляет около 2 % от их среднегодового стока.

Сброс сточных вод является основной причиной загрязнения водоемов, приводящей к резкому ухудшению их гидрохимического режима, а следовательно, и условий жизнедеятельности водных организмов (*гидробионтов*). Поступление сточных вод в водоемы приводит к засорению их нерастворимыми веществами, ухудшению физико-химических свойств воды и кислородного режима, изменению pH воды, повышению минерализации и содержания органических веществ, отравлению водных обитателей токсичными веществами. Последнее ведет к нарушению процесса самоочищения водоемов, а также к потере ценных продуктов.

Ухудшение качества воды водоемов затрудняет ее использование в народном хозяйстве и резко повышает стоимость подготовки воды для бытовых и производственных нужд. Кроме того, со сточными водами теряются ценные вещества, утилизация которых дала бы значительную экономическую выгоду.

**Бытовые воды** — это воды после мытья продуктов и посуды, стирки, купания, а также образующиеся в результате физиологических отправлений человека (*фекальные воды*). Они загрязнены большим количеством органических и неорганических примесей. Весьма значительно в них и бактериальное загрязнение, в том числе и патогенными бактериями.

По сравнению с фекальными водами, стоки бань и прачечных содержат значительное количество СПАВ, имеют более высокую величину pH и меньшую концентрацию всех других химических и бактериальных компонентов, что не исключает их опасность в санитарно-эпидемиологическом отношении.

Известно, например, что каждый купающийся вносит в воду в среднем свыше 3 млрд. бактерий-метатрофов и до 20 млн. кишечных

палочек. Кроме того, поскольку температура вод прачечных значительно выше температуры хозяйственно-фекальных вод, патогенные микробы, попадая в них, встречают условия, близкие к термостатным. Из стоков бань неоднократно удавалось выделить патогенные микробы — возбудители дизентерии, брюшного тифа, паратифов.

**Л и в н е в ы е и т а л ы е в о д ы** — это сточные воды, образующиеся в период дождей и таяния снега и содержащие загрязнения, смываемые с территории населенных пунктов и производственных предприятий. Преобладающими примесями являются неорганические вещества (песок, глина и т.д.), а также нефтепродукты. Патогенные микробы в ливневых водах, как правило, не встречаются, но по интенсивности загрязнения ливневые воды иногда близки к бытовым стокам.

**Пр о и з в о д с т в е н н ы е с т о ч н ы е в о д ы** образуются в результате использования воды в производственном процессе (при добыче и переработке органического и неорганического сырья в промышленную продукцию, а также в процессе изготовления товаров широкого потребления).

В индустриально развитых странах суммарный объем производственных сточных вод примерно в десять раз превышает объем бытовых стоков. Особенно значительный вред наносят водоемам стоки основных потребителей воды: химической, горной, металлургической, нефтеперерабатывающей, угольной, целлюлозно-бумажной промышленности.

В качестве примера приводим расход воды на обработку и получение различных продуктов, м<sup>3</sup>/т:

Очистка нефти	.18
Выплавка стали	25
Выплавка алюминия	100
Прокат стали	200
Получение азотной кислоты	200—250
Отбелка хлопка	280
Выплавка никеля	500—850
Получение аммиака	800—1000
Выработка бумаги из древесины, включая производство полуфабрикатов	100—1500
Получение искусственного волокна	2230
Получение синтетической резины	2400
Получение капрона	5700

По количеству загрязнений производственные сточные воды делятся на три основные группы: относительно чистые (условно чистые), малозагрязненные и концентрированные сточные воды.

На большинстве промышленных предприятий встречаются все типы сточных вод. *Относительно чистые и малозагрязненные воды* могут использоваться в качестве оборотной воды, а также для разбавления концентрированных сточных вод.

*Концентрированные воды*, как правило, подвергаются очистке перед спуском их в водоемы или городскую канализационную сеть.

Количественная и качественные характеристики сточных вод являются отправным пунктом при решении вопросов их очистки, повторного использования, выпуска в водоемы и ряда других задач.

Количественная характеристика включает сведения не только о суточном объеме сточных вод, но и о режиме их притока, который может быть равномерным или неравномерным, непрерывным или залповым и даже сезонным.

Производственные сточные воды отличаются большим разнообразием загрязнений, даже в условиях одного предприятия. Иногда от одних и тех же операций в разное время поступает вода различного качества. Сточные воды по *характеру загрязнений* разделяются на три категории: первая охватывает стоки с загрязнениями в основном минерального происхождения, вторая — стоки с загрязнениями преимущественно органического происхождения, третья — с загрязнениями минерального и органического происхождения. Примеси сточных вод могут быть жидкими, твердыми и газообразными веществами и находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии.

Под влиянием температуры, давления, кислорода и реагентов примеси могут подвергаться химическим или физико-химическим изменениям (окислению, восстановлению, сбраживанию, коагуляции, осаждению, нейтрализации и т.п.), в них возможны биологические процессы и в результате жизнедеятельности микроорганизмов — разложение. Все эти свойства примесей сточных вод необходимо учитывать при выборе метода их очистки.

Многие вещества, загрязняющие производственные сточные воды, являются ценными продуктами (фенол, эфир, бензин, волокно, шерсть и др.). Извлечением и утилизацией таких примесей достигается снижение степени загрязненности сточных вод, что облегчает и удешевляет их последующую очистку; регенерация данных веществ повышает рентабельность предприятия и обеспечивает максимальную экономию сырья.

Несоблюдение установленных норм очистки сточных вод может привести к ухудшению санитарных условий водопользования и нарушению самоочищающей способности водоемов, которая, как известно, основана на биологических, химических и физико-химических процессах.

Недостаточная очистка сточных вод нередко приводит к образованию шлама, который пагубно отражается на жизни водоемов. Нерастворимые вещества сточной жидкости, особенно в спокойных или стоячих водах, могут вызвать образование донных отложений ила. Если осаждающиеся вещества органического происхождения, то выделение газов при разложении ила влечет за собой частичное или полное исчезновение кислорода, необходимого для процессов самоочищения, что может привести к гибели рыб. Кроме того, некоторые органические вещества способствуют появлению и развитию в водоемах грибов, приводящих к помутнению и образованию ила. Растворенные неорганические вещества (кислоты, щелочи, сероводород, известь, сульфиды, соли тяжелых металлов) в результате химических реакций изменяют pH воды, концентрацию веществ, что влечет за собой осаждение их в виде вредного для водоема шлама.

При недостаточном содержании в воде водоемов кислорода разложение органических веществ сточных вод происходит в анаэробных условиях: протекают реакции восстановления нитратов, сульфатов и кислородсодержащих органических веществ с образованием аммиака, азота, сероводорода или сульфидов, угольной кислоты и т. д.

Спуск сточных вод, содержащих жиры или масла, может привести к образованию пленок, прекращению доступа к воде воздуха, ухудшению санитарного состояния водоема, а иногда вызвать отравление гидробионтов.

Большое количество легкорастворимых щелочных и щелочноземельных солей в производственных сточных водах может вызвать засорение водоемов и повысить жесткость воды.

Кроме общих видов загрязнений производственные сточные воды содержат специфические, часто токсические вещества, которые при попадании в водоем способны погубить в нем все живое. Наиболее токсичны органические вещества, относящиеся к детергентам, нафтенам, производным ароматических углеводородов. Многие из них вызывают гибель гидробионтов в концентрациях менее 1 мг/л. Из минеральных веществ наиболее токсичны цианиды, соединения мышьяка, свинца и меди. Для предотвращения поступления в водоем нежелательных соединений Министерством здравоохранения СССР разработан перечень *предельно допустимых концентраций* (ПДК) вредных веществ в воде водоемов, который непрерывно пополняется.

Советское законодательство предусматривает защиту водоемов от возможного загрязнения. Так, в статье 10 «Основ водного законодательства Союза ССР и союзных республик» сказано: «Запрещается ввод в эксплуатацию новых и реконструированных предприятий, цехов, агрегатов, коммунальных и других объектов, не обеспеченных устройствами, предотвращающими загрязнение и засорение вод или их вредное воздействие».

Одним из самых крупных потребителей пресной воды является сельскохозяйственное производство. В течение десятой пятилетки введено в эксплуатацию 4 млн. гектаров орошаемых земель.

Вода, поступающая в оросительную систему, большей частью впитывается почвой и испаряется, однако меньшая часть воды возвращается в водоем. Такие воды содержат значительные количества взвешенных веществ, в них присутствуют различные соединения, вымываемые из почвы. Кроме того, они нередко содержат различные пестициды (гербициды, используемые для борьбы с сорной растительностью, инсектициды — для борьбы с насекомыми и др.). Поскольку оросительные каналы вследствие небольшой глубины теряют значительную часть воды на испарение, это приводит к концентрированию минеральных солей в воде. Все вышеперечисленное показывает, что мелиоративные сточные воды нередко являются источниками значительного загрязнения водоемов.

Методы очистки бытовых сточных вод разработаны довольно детально, в то время как очистка производственных сточных вод остается важнейшей современной проблемой. Это связано с большим разнообразием веществ, присутствующих в производственных стоках,

состав и количество которых постоянно меняется в результате появления новых производств и изменения технологии существующих.

Следует также остановиться на такой разновидности сточных вод, как городские сточные воды, представляющие собой смесь ряда рассмотренных выше видов стоков. В зависимости от системы канализации компонентами городских сточных вод являются бытовые, ливневые, талые и производственные сточные воды (общесплавная система) или же только бытовые и производственные (раздельная система).

Городские сточные воды имеют очень сложный и непостоянный состав, хотя эти различия менее выражены, чем у производственных сточных вод. Поскольку санитарному инженеру приходится проектировать станции биологической очистки и, следовательно, учитывать специфику каждого стока, знание основных факторов, влияющих на состав городских сточных вод, имеет важное значение.

**Расход водопроводной воды.** Водопроводная вода населенного пункта — это фон сточных вод, до некоторой степени определяющий не только качество, но и последующую очистку городских сточных вод. Это обусловлено прежде всего количеством водопроводной воды, подаваемой населению. От количества водопроводной воды зависит разбавление тех загрязнений, которые сбрасываются в городскую канализацию.

**Температура городских сточных вод** во многом зависит от системы горячего водоснабжения города, а также от климатических условий, времени года, вида источника водоснабжения (открытый водоем, подземные воды).

**Растворенный кислород.** От содержания в водопроводной воде растворенного кислорода в определенной мере зависит характер и интенсивность окислительно-восстановительных процессов, протекающих в сточных водах.

**Содержание нитритов, нитратов, сульфатов.** Все эти соли в анаэробных условиях восстанавливаются под влиянием соответствующих микроорганизмов: нитраты — до нитритов, нитриты — до аммонийных соединений, сульфаты — до сероводорода. Освобождающийся в результате этого процесса кислород также оказывает влияние на окислительно-восстановительный потенциал сточных вод. Подземные источники водоснабжения в большинстве случаев более минерализованы, чем поверхностные. Поэтому, хотя в них растворенного кислорода и немного, но за счет солей суммарная концентрация кислорода может быть значительной и оказывать влияние на ход начального окисления органических веществ в сточной жидкости.

**Техническая вода.** Некоторые промышленные предприятия, присоединенные к городской канализации, часто используют для производственных целей техническую воду. Если сточную воду предприятий сбрасывают в городскую канализацию, то качество технической воды оказывает влияние на состав городских сточных вод и процессы их очистки.

**Длина городского коллектора.** Расстояние, которое проходит городская сточная жидкость до станции очистки, также оказывает влияние на ее состав и последующую очистку. Городской коллек-

тор — это своеобразное очистное сооружение, протекая по которому, сточная жидкость перемешивается, степень дисперсности ее примесей увеличивается, ряд органических веществ подвергается гидролизу и т. п. Поэтому, чем длиннее коллектор, тем эффективнее эта начальная стадия очистки городских сточных вод.

**Состав производственных сточных вод.** При современном уровне развития промышленности количество производственных сточных вод непрерывно возрастает. Уже в настоящее время в некоторых промышленных центрах значительная часть сточных вод, поступающих в городскую канализационную сеть, представлена производственными. Естественно, что они оказывают значительное влияние на состав городских сточных вод, эффективность очистки которых во многом зависит от наличия в производственных стоках веществ, ингибирующих жизнедеятельность микроорганизмов.

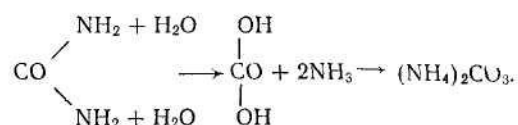
**Пищевой рацион населения.** Динамика жизни города, численность его населения, рождаемость, смертность, бытовой уклад, характер питания — все это находит свое отражение в составе городских сточных вод.

Количество загрязнений, поступающих в канализацию за сутки (по СНиП II-32—74) от одного жителя, следующее, г:

Взвешенных веществ (+105 °C)	65
Азота аммонийных солей (N)	8
Хлоридов (Cl)	9
Фосфатов (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	3,3
БПК <sub>5</sub> осветленной жидкости	35
БПК <sub>полн</sub> осветленной жидкости	40

Примечание. Определение БПК описано далее в главе V.2.

Приведенные данные дают косвенное представление о некоторых сторонах питания городского жителя. Так, по количеству азота аммонийных солей можно определить количество белка, потребляемого каждым жителем. Дело в том, что в процессе обмена веществ основное количество белкового азота выделяется с мочой в виде мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Мочевина легко подвергается бактериальному разложению. Под влиянием фермента уреазы сначала происходит дезаминирование мочевины согласно уравнению реакции



Затем образовавшийся карбонат аммония разлагается на аммиак, углекислый газ и воду:



Процесс дезаминирования осуществляется почти целиком при движении сточной жидкости по городским коллекторам. При достаточной длине городского коллектора содержание аммонийного азота,



Рис. V.1. Изменение концентрации сточной жидкости в течение дня.

лей и т. д. Откладывая на оси абсцисс время в часах, а на оси ординат концентрацию этих веществ, можно установить время определенных «пигов», которые отражают ритм городской жизни. Если из времени этих «пигов» вычесть время, затрачиваемое на прохождение стоков по коллектору до очистных сооружений, то можно узнать примерный распорядок дня большинства городского населения: время подъема, обеденного перерыва на работе и т. д. (рис. V. 1).

Почти во всех крупных городах суммарная суточная концентрация основных компонентов сточных вод в будние дни обычно больше, чем в воскресные, праздничные.

Если в городах промышленные предприятия, присоединенные к городской канализации, сбрасывают свои стоки неравномерно в течение суток, то это также накладывает свой отпечаток на характер и величину загрязнений городских сточных вод.

Состав сточных вод непостоянен не только в течение суток, но и года. Так, в теплое время концентрация основных компонентов сточных вод неизменно меньше, чем в зимнее, холодное. Объясняется это тем, что в летние месяцы величина водопотребления значительно больше, чем зимой. Этот факт оказывает большое влияние на биологование мочевины согласно уравнению реакции

определяемого на биологической очистной станции, соответствует содержанию азота, выделенного организмом в процессе обмена веществ. При пересчете аммонийного азота с учетом так называемого *белкового коэффициента* — 6,25 (исходя из того, что среднее содержание азота в белках составляет 16 %) получаем  $8,0 \times 6,25 = 50$  г белка, выделяемого одним жителем в процессе нормального обмена веществ при нормальном питании.

Аналогичные расчеты могут быть проведены и для других составляющих бытовых сточных вод.

**Непостоянство состава сточных вод.** Бытовой уклад города также можно установить по колебаниям таких величин, как окисляемость, содержание хлоридов, азота аммонийных со-

## Глава V.2

### САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Так же, как и при определении качества природных вод, для характеристики состава сточных вод требуется проведение большого числа разнотипных анализов — физических, химических, санитарно-бактериологических.

Обычно при анализе сточных вод определяются: температура, окраска, запах, pH, общая кислотность и щелочность, прозрачность по шрифту, осадок по объему, взвешенные вещества, сухой остаток, относительная стабильность, биохимическое потребление кислорода

(БПК<sub>5</sub>, БПК<sub>полн</sub>), частичная окисляемость (по КМnO<sub>4</sub>), химическое потребление кислорода (ХПК).

Для характеристики производственных сточных вод кроме того определяют специфические виды примесей: нефтепродукты, цианиды, железо, хром, медь, кобальт, цинк, кадмий, никель, ртуть, сульфаты, сульфиты, фенолы, СПАВ и т. п.

Абсолютно полную характеристику состава сточной воды получить практически невозможно, к тому же в этом нет необходимости. Обязательными являются такие анализы, которые обеспечивают *технологическую* характеристику сточных вод, т. е. дают информацию, необходимую для проектирования очистных сооружений, контроля процессов очистки и управления ими, оценки санитарно-эпидемиологического состояния воды. Например, такие показатели, как прозрачность, окраска, запах дают возможность быстро произвести общую оценку поступающего стока. Резкое повышение этих показателей, как правило, свидетельствует о залповых сбросах производственных сточных вод. Для проектирования сооружений механической очистки (в частности, первичных отстойников) наибольшее значение имеют два показателя — содержание взвешенных и оседающих веществ.

Для проектирования и оценки работы сооружений биологической очистки основное значение имеют показатели, характеризующие содержание органических веществ и их свойства, наличие биогенных элементов, а также реакция среды, температура. Комплексное содержание органических веществ в воде оценивается величинами перманганатной окисляемости, БПК и ХПК. Эти показатели являются кислородными эквивалентами содержания органических веществ. Они характеризуют не количество органического вещества, а количество кислорода, потребляемого на окисление этих веществ. При этом, как правило, пренебрегают содержанием окисляемых неорганических веществ, обычно незначительным.

Многие из перечисленных показателей, характеризующих состав и свойства сточных вод, определяются аналогично таким же показателям качества природных вод (например, pH, прозрачность по шрифту, сухой остаток и др). Здесь будут рассмотрены некоторые специфические показатели.

**Биохимическое потребление кислорода (БПК).** БПК сточных вод определяется количеством кислорода в миллиграммах на литр, необходимого для окисления содержащихся в сточных водах органических веществ биохимическим путем. Очень часто такое определение проводят за период 5 суток. В этом случае БПК называется БПК<sub>5</sub>. Различают также полное БПК (БПК<sub>полн</sub>) — количество кислорода, расходуемого на биохимические процессы до наступления реакции нитрификации. Биохимические процессы связаны с жизнедеятельностью микроорганизмов, которые расходуют кислород на получение энергии для поддержания жизненных процессов и прирост биомассы.

Методика определения БПК заключается в том, что в две одинаковые склянки наливают равные объемы исследуемой жидкости; затем в склянки доливают равные объемы воды, насыщенную кислородом воздуха. Рекомендуется подготавливать пробу таким образом, чтобы она перед инкубацией содержала 8,8 мг/л кислорода (при t=

$\approx 20^\circ\text{C}$ ), а после пятисуточного срока — не менее 3 мг/л. В одной контрольной склянке сразу же определяют содержание растворенного кислорода, другую склянку герметически закрывают и выдерживают в термостате при температуре  $+20^\circ\text{C}$ . Спустя установленное время склянку вынимают из термостата и в жидкости определяют концентрацию растворенного кислорода. Очевидно, что его содержание уменьшится по сравнению с первоначальным, так как часть кислорода используется аэробными микробами для окисления органических веществ. Разность в концентрации растворенного кислорода между первой контрольной склянкой и второй, исследуемой, и составляет величину БПК.

При определении БПК имитируется процесс окисления органических веществ, происходящий в природных условиях (в реке, озере). Потребление кислорода при определении БПК идет по типу мономолекулярной реакции.

В качестве примера рассмотрим потребление растворенного кислорода при определении БПК бытовых сточных вод в течение 20 суток (константа потребления кислорода равна 0,1):

Время, сутки	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
Потребление кислорода, % от полного	11	21	37	50	60	68	75	70	84	87	90	96	99

Как видим, для исследованной пробы бытовых сточных вод за 5 суток потребление кислорода составило 68 % . Для бытовых сточных вод многих городов величина  $\text{БПК}_5$  составляет 70—80 % величины полного биохимического потребления растворенного кислорода.

Встречаются такие органические соединения, полное биохимическое окисление которых завершается уже через 2 суток, для других оно затягивается до 25—30 суток.

В настоящее время ВПК нормируется по  $\text{БПК}_{\text{полн}}$ , которое более полно характеризует степень загрязнения сточных вод и, что особенно важно, придает большую обоснованность расчетам в отношении специфических органических веществ сточных вод предприятий органической химии, возможное влияние которых на кислородный режим водоема  $\text{БПК}_5$  не определяет.

**Химическое потребление кислорода (ХПК).** Химическим потреблением кислорода называют такое его количество, которое необходимо для полного окисления органических веществ: углеродсодержащих — до угольной кислоты, серусодержащих — до сульфатов, азотсодержащих — до аммиака, фосфорсодержащих — до фосфата, водорода — до воды (за вычетом количества, пошедшего на образование аммиака). При определении ХПК исследуемую сточную жидкость кипятят с концентрированной серной кислотой и иодатом ка-

лия  $\text{KIO}_3$  или солями хромовой кислоты, отдающими свой кислород на окисление. В состав многих органических веществ входит кислород. При распаде таких веществ он расходуется на реакции окисления. В величину ХПК этот кислород не входит. Отличие ХПК с БПК заключается в следующем. При определении БПК окисляется только часть органических веществ, обеспечивая необходимую для роста микроорганизмов энергию, другая часть расходуется на прирост живого вещества микроорганизмов. Поэтому  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  обычно меньше ХПК и для бытовых сточных вод оно составляет 86 % ХПК, а для многих производственных сточных вод снижается до 50 % и менее.

Что касается расхода кислорода на процессы нитрификации, то он не входит ни в определение БПК, ни в определение ХПК. Поэтому в азотистых соединениях их минерализация учитывается не до конца.

Величина ХПК используется в основном для характеристики производственных сточных вод, содержащих органические вещества.

**Относительная стабильность (стойкость).** Относительной стабильностью, или стойкостью, сточных вод называется отношение запаса кислорода в воде к ее  $\text{БПК}_{\text{полн}}$ . Под запасом кислорода подразумевают не только кислород растворенный, но и связанный (нитратный, нитритный, сульфатный, фосфатный).

Определение заключается в том, что в склянку с исследуемой сточной жидкостью добавляют метиленовый голубой, который при наличии свободного кислорода сохраняет голубой цвет, а с исчезновением кислорода обесцвечивается.

Величина относительной стабильности вычисляется по формуле

$$S = \frac{[\text{O}_2] \cdot 100}{[\text{БПК}]_{\text{полн}}},$$

где  $S$  — величина относительной стабильности, %;  $[\text{O}_2]$  — запас кислорода как растворенного, так и связанного (нитритного и нитратного).

Чем больше стойкость сточной воды, тем меньше опасность ее загнивания и, следовательно, вред, который она может принести водоему.

**Соединения азота.** К соединениям азота относят общий азот, аммонийный азот, азот нитратов, азот нитритов. Определения эти занимают важное место при аналитическом исследовании городских сточных вод. Аммонийный азот образуется в результате аммонификации мочевины, мочевой кислоты, гиппуровой кислоты, хитина, дезаминирования аминокислот — все эти вещества встречаются в городских сточных водах. Нитриты и особенно нитраты, образующиеся в результате нитрификации, являются показателем окончания процесса окисления (минерализации) органических веществ и характеризуют совершенную работу сооружений биологической очистки.

Определение общего азота необходимо для проведения баланса содержания азота при решении вопроса о наличии процесса денитрификации.

**Бактериологический анализ.** Для бактериологического анализа пробы городских сточных вод необходимо немедленно доставить в лабораторию и приступить к исследованию, потому что при хранении в ней начинается быстрое размножение микроорганизмов и истинная картина качества воды будет искажена. Общее количество бактерий-метатрофов характеризует наличие гнилостной микрофлоры: при выращивании их при  $t=+37\text{ }^{\circ}\text{C}$  — это гнилостная микрофлора кишечника человека; при выращивании при  $t = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$  — гнилостная микрофлора, разлагающая органические вещества в природных условиях.

Концентрация бактерий группы кишечной палочки — важнейший бактериологический показатель, характеризующий санитарную опасность воды, поскольку определение на присутствие патогенной микрофлоры весьма сложно и производится лишь при эпидемиологическом неблагополучии. Отмирание бактерий группы кишечной палочки на отдельных этапах очистки сточных вод свидетельствует об отмирании патогенной микрофлоры, которая менее устойчива к условиям внешней среды, чем бактерии группы кишечной палочки. Определение отношения концентрации бактерий-метатрофов к концентрации бактерий группы кишечной палочки на отдельных этапах очистки указывает на эффективность процессов обеззараживания; при удовлетворительной очистке процент кишечной палочки должен на последних каскадах очистных сооружений уменьшаться.

**Радиоактивные примеси.** Наличие радиоактивных примесей в городских сточных водах целесообразно определять не только в среднесуточной пробе, но эпизодически и в разовых, почасовых пробах. Делается это для того, чтобы не пропустить какого-либо случайного или залпового сброса радиоактивных примесей.

В обычных условиях, при отсутствии аварийных сбросов, радиоактивность городских сточных вод не превышает величину, установленную санитарными правилами. При этом следует иметь в виду, что суммарная радиоактивность бытовых сточных вод (по  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучателям) даже без всякой примеси производственных сточных вод обычно превышает радиоактивность питьевых вод за счет  $^{40}\text{K}$ , поступающего с выделениями человека.

### Глава V.3

## МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Очистка сточных вод в зависимости от вида и фазово-дисперсного состояния загрязнений осуществляется методами механической, физико-химической и биологической очистки.

Использование различных методов обработки сточных вод или их комбинаций должно обеспечить такую степень очистки, при которой сброс сточных вод не приведет к нарушению «Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» (Министерство мелиорации и водного хозяйства СССР. М., 1974).

## § 1. МЕТОДЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Механическая очистка осуществляется с помощью решеток, песколовков и сит; к сооружениям механической очистки относятся усреднители, отстойники, преаэраторы, биокоагуляторы, гидроциклоны, центрифуги, флотационные и фильтрационные установки.

**Решетки, песколовки, сита.** Эти сооружения служат для предварительной очистки сточных вод. Решетки служат для задерживания наиболее крупных, плавающих отбросов (шерсть, обрезки дерева, тряпки), которые могут помешать отделению шлама и его обработке, затруднить перекачку стоков и т. д. Задержанные отбросы измельчаются с помощью дробилок и подаются на сооружения по обработке осадков очистной станции. Используются также комминуторы, совмещающие функции решеток и дробилки и предназначенные для задержания и измельчения отбросов непосредственно в потоке сточной жидкости. Песколовки предусматриваются при производительности очистных сооружений более  $100 \text{ м}^3/\text{сут}$  для освобождения от минеральных частичек крупностью свыше  $0,2 \text{ мм}$  (кварцевого песка, гравия, золы и т. д.). Песколовки отделяют песок и гравий от более легких осадков. Это очень важно, так как песок откладывается в насосах и трубопроводах, отягощает общую массу органического осадка минеральным балластом, затрудняет удаление ила из отстойников, легко слеживается в гнилостных камерах в плотную массу. Чтобы предотвратить загнивание осадка из песколовков при необходимости его длительного хранения устраивают аэрируемые песколовки.

Роль сит сводится к отделению на месте образования сточных вод мелких взвешенных веществ, которые могут быть повторно использованы или удалены.

**Усреднители.** Сточные воды нередко могут резко изменяться по своему составу, количеству и температуре. В ряде случаев большие концентрации загрязнений сточных вод оказываются токсичными для водоема или разрушающе действуют на трубы канализационной сети, в то время как низкие концентрации этих загрязнений являются безвредными для водоемов и неопасными для сети. Усреднение концентрации таких загрязнений дает возможность улучшить процесс очистки, а в отдельных случаях даже обойтись без специальных сооружений для очистки сточных вод. Выравнивание состава сточных вод производится в специальных сооружениях — усреднителях.

Усреднители концентрации загрязняющих веществ бывают двух видов: усреднители с перемешиванием поступающей жидкости сжатым воздухом и усреднители, действующие по принципу дифференцирования потока. В последних эффект усреднения по концентрации достигается за счет разного времени добегания отдельных порций сточной воды от распределительных лотков к сборному лотку, который расположен диагонально.

Усреднения сточных вод по расходу можно достичь при перекачке их насосами. Усреднитель представляет собой резервуар без каких-либо особых приспособлений. Необходимый объем усреднителя определяется из графика притока сточных вод в течение определенного времени и требуемой степени усреднения по расходу.

**Отстойники.** Являются основными сооружениями механической очистки сточных вод. Они предназначены для выделения из сточной жидкости нерастворимых грубодисперсных веществ, способных к гравитационному отделению (всплыванию или осаждению). В грубо-сuspendedированном и эмульгированном состоянии в сточных водах находятся самые разнообразные вещества (частишки угля, окалины, волокна древесины, нефтепродукты, масла, активный ил и биопленка и т.д.). В соответствии с плотностью  $\rho$  их можно разделить на всплывающие ( $\rho < 1$ ) и тонущие ( $\rho > 1$ ). Удаление всплывающих веществ производится в нефтеловушках, смолемаслоуловителях, продуктоловушках. Тонущие вещества выделяются из сточной жидкости в результате осаждения в отстойниках самых разнообразных конструкций.

Отделение всплывающих веществ происходит при медленном протекании сточной воды в определенном направлении, при этом удаляемые вещества всплывают на поверхность, с которой затем собираются.

Принцип действия отстойников для сточных вод не отличается от работы отстойников для подготовки питьевой или технической воды. В зависимости от направления движения воды различают вертикальные, горизонтальные и радиальные отстойники. К отстойникам относят и осветлители, в которых сточная жидкость одновременно отстаивается и фильтруется через слой взвешенного осадка, а также сооружения, где наряду с осветлением воды осуществляется сбрасывание и уплотнение выпавшего осадка — двухъярусные отстойники и осветлители-перегниватели.

**Гидроциклоны и центрифуги.** Так же, как и отстойники относятся к сооружениям механической очистки. Открытые гидроциклоны используются для удаления из сточной жидкости тяжелых оседающих и грубодисперсных всплывающих примесей. Гидроциклоны часто используются в качестве первой ступени в комплексе с другими сооружениями механической очистки производственных сточных вод.

Открытые гидроциклоны представляют собой сооружения отстойного типа с вращательным движением потока в рабочей зоне, которое обеспечивается тангенциальным подводом осветляемой воды к цилиндрическому корпусу. Вращательное движение воды в циклоне способствует агломерации взвешенных частиц и увеличению их гидравлической крупности.

В напорных гидроциклонах и центрифугах очистка сточных вод от взвешенных примесей происходит под влиянием центробежных сил. Поле этих сил возникает в гидроциклонах в результате тангенциального подвода очищаемой воды к цилиндрическому корпусу, а в центрифугах — в результате вращения ее корпуса (ротора).

Разделение фаз в поле центробежных сил условно считают происходящим по принципу отстаивания, при этом воздействие силы свободного падения заменяется действием центробежной силы.

**Флотация.** Применяется для очистки сточных вод от частиц нерастворимых загрязнений, имеющих гидравлическую крупность  $\leq 0,01$  мм/с, и некоторых растворенных веществ. К таким загрязнениям относятся масла, жиры, нефтепродукты, латексы, смолы, гидро-

кисиды, ПАВ, полимеры, иловые смеси и т. п. Извлечение частичек, находящихся во взвешенном или коллоидном состоянии, происходит в результате прилипания их к пузырькам газа (воздуха), образующимся в жидкости (напорная или вакуумная флотация) или введенным в нее (пенная флотация). Вместе с пузырьками воздуха частички всплывают на поверхность, образуя пенный слой с более высокой концентрацией частичек, чем в исходной жидкости. В пенном продукте одновременно наблюдается повышение концентрации некоторых растворенных веществ и отдельных ионов.

Прилипание частички, находящейся в жидкости, к поверхности газового пузырька возможно только в том случае, если она не смачивается или плохо смачивается данной жидкостью. Поэтому для получения флотационного эффекта требуется предварительная гидрофобизация гидрофильных частичек. Это достигается введением в жидкость поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности гидрофильных частичек, делают их гидрофобными, создавая тем самым необходимые условия для их флотации. К наиболее распространенным в практике флотации реагентам относятся масла и смеси соединений, являющихся продуктами переработки нефти, угля и сланцев, кислот с углеводородными радикалами и т. п.

При сравнительно небольшом времени пребывания сточных вод во флотационных установках (до 20—40 мин) достигается достаточно высокий эффект очистки (до 85—95 %). Одновременно достигается аэрация воды, снижение концентрации поверхностно-активных веществ, бактерий и др. Флотация дает возможность возвращать в производство ценные вещества.

Важным преимуществом флотации перед отстаиванием является получение флотационного шлама с более низкой влажностью (до 90—95%), чем влажность осадка, образующегося при отстаивании (95—99,8%). В результате шлама получается в 2—10 раз меньше, чем осадка при отстаивании.

Использование флотации дает высокий эффект при очистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, целлюлозно-бумажных комбинатов, кожевенных заводов, фабрик первичной обработки шерсти, заводов искусственного волокна и др.

**Фильтрационные установки.** Служат для глубокой очистки (доочистки) сточных вод после биологической или физико-химической очистки от высокодисперсных веществ, масел, нефтепродуктов, смол и т. п. Выбор фильтрационного сооружения зависит от концентрации удаляемых загрязнений, их природы и фазово-дисперсной характеристики, расхода очищаемой воды, требуемой степени очистки, технико-экономических показателей и др. Очистка сточной жидкости производится, как правило, на скорых и сетчатых фильтрах; для выделения специфических загрязнений применяют специальные конструкции фильтров. Сетчатые фильтры используют для удаления взвешенных и плавающих примесей в количестве, превышающем 30 мг/л. Скорые фильтры обеспечивают очистку от взвешенных веществ (не более 30 мг/л в исходной воде) и нефтепродуктов (при концентрации до 50 мг/л).

Наряду с фильтрующими загрузками из материалов, применяемых на водоочистных фильтрах (см. главу IV.2), используются синтетические материалы (пенополиуретан, полистирол, полипропилен и др.) в виде гранул, волокон или тканей. Фильтры загружают однородным материалом с различной крупностью зерен либо двумя-тремя разнородными материалами с такой крупностью зерен, которая обеспечивает фильтрацию в направлении убывающей крупности зерен загрузки. Предпочтение отдают фильтрационным установкам с нисходящим потоком сточной жидкости, обеспечивающим стабильную работу дренажной системы.

## § 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Физико-химические методы очистки сточных вод очень разнообразны. К наиболее широко используемым методам относятся нейтрализация, реагентная обработка, кристаллизация, экстракция, сорбция, эвапорация, аэрирование, дегазация, ионный обмен, хлорирование, озонирование, электрокоагуляция, дистилляция и электродиализ.

**Нейтрализация.** Является методом регулирования величины pH сточной жидкости. Цель ее состоит в доведении pH сточной воды до нейтрального ( $\text{pH} = 7$ ).

Для нейтрализации кислых сточных вод используют как легко-растворимые, так и труднорастворимые в воде реагенты. К первым относятся едкий натр, едкое кали, сода, известь, ко вторым — известняк, доломит, мрамор, мел, магнезит и т. д. Нейтрализацию сточных вод можно проводить в статических (пригодны все перечисленные реагенты) и в динамических (пригодны только труднорастворимые реагенты) условиях. В первом случае нейтрализация осуществляется перемешиванием со сточными водами, во втором — фильтрованием сточных вод через нейтрализующие материалы.

Фильтры-нейтрализаторы являются частным случаем использования химического взаимодействия примесей сточных вод с материалом фильтра. Их применяют в основном для нейтрализации сточных вод, содержащих соляную и азотную кислоты, а также серную кислоту в малых концентрациях (до 5 мг/л). Последнее объясняется тем, что образующийся в процессе нейтрализации сульфат кальция в количестве, превышающем его растворимость, выделяется на поверхности загрузки фильтра и снижает эффективность процесса нейтрализации.

Для нейтрализации щелочных сточных вод применяют обычно наиболее дешевую серную кислоту, а также соляную, азотную, фосфорную.

**Реагентная обработка.** Для удаления из сточной жидкости ионов тяжелых металлов ее обрабатывают одним из вышеперечисленных щелочных реагентов, доводя pH сточной жидкости до величины, при которой начинается осаждение этих металлов в виде гидроксидов.

Для интенсификации процесса удаления образующихся при физико-химической очистке веществ в коллоидном или взвешенном состоянии применяют различные коагулянты: сульфат алюминия, хлорное железо, сульфат железа (III) и др.

**Процесс коагулирования** подробно описан в главе IV. 2. Здесь же следует только подчеркнуть, что на производственных предприятиях часто имеются сточные воды самого разнообразного состава. Изучение их может выявить возможность проведения коагулирования без ввода реагентов, только смешением различных сточных вод. Это не приводит к повышению солевого состава сточных вод, которое всегда имеет место при введении реагентов. В качестве активатора процесса коагулирования можно применять флокулянты — активную кремниевую кислоту, полиакриламид и др.

Для эффективного протекания биохимической очистки сточная жидкость должна содержать определенное количество биогенных элементов. В противном случае предусматривается их искусственное пополнение, т. е. *биогенная подпитка*, для которой используют фосфор- и азотсодержащие реагенты.

**Кристаллизация.** Метод основан на том, что, изменяя концентрацию веществ (примесей) и температуру сточной жидкости, получают пересыщенные растворы, из которых выпадают в осадок кристаллы вещества. Сепарацию кристаллов осуществляют фильтрованием или центрифугированием. Метод используется для выделения из сточной жидкости кристаллов примесей, подлежащих удалению и образующихся в результате естественного или искусственного ускорения испарения сточной воды. В экономическом отношении этот метод пригоден лишь для очистки небольших количеств концентрированных сточных вод. При обработке разбавленных сточных вод их предварительно упаривают.

Процесс кристаллизации можно ускорять перемешиванием и охлаждением сточной жидкости.

Количество загрязнений, выделившихся в виде кристаллов, зависит от природы кристаллического вещества и его концентрации в сточных водах

$$a = R \cdot \frac{100G_c - Sq}{100 - S(R - 1)},$$

где  $a$  — масса образующихся кристаллов, кг;  $R = M_1/M_2$  (здесь  $M_1$  — молекулярная масса кристаллизующегося из раствора кристаллогидрата;  $M_2$  — молекулярная масса безводной соли. Если из раствора выделяется безводная соль, то  $R = 1$ );  $G_c$  — масса безводной соли в обрабатываемом количестве сточной жидкости;  $G_c = c_0 V / \rho$  (здесь  $c_0$  — начальная концентрация безводной соли;  $V$  — количество обрабатываемой сточной воды;  $\rho$  — плотность сточной воды);  $S$  — концентрация соли в маточном растворе (в частях по массе соли на 100 частей по массе чистой воды);  $q$  — масса маточного раствора после кристаллизации.

Процесс осуществляется в кристаллизаторах периодического действия с естественным и искусственным охлаждением, кристаллизаторах непрерывного действия и в испарителях.

Наиболее простой метод кристаллизации состоит в естественном испарении сточных вод в открытых резервуарах. Однако из-за длительности процесса и больших площадей резервуаров более эффективными являются методы простой выпарки (при атмосферном дав-

лении) или выпарки под вакуумом. Эти процессы обеспечивают увеличение концентрации солей в сточных водах, что дает возможность ускорить последующую кристаллизацию.

**Экстракция.** Экстракционный метод очистки состоит в обработке сточных вод каким-либо практически несмешивающимся с водой растворителем (*экстрагентом*), в котором подлежащие удалению примеси достаточно хорошо растворимы. Сущность метода подробно рассмотрена в главах II.2 и IV.7.

Следует подчеркнуть, что экстракционная очистка сточных вод целесообразна при последующей утилизации удаляемых примесей.

**Сорбция.** Сорбционные процессы, основные закономерности которых рассмотрены в главе II.3, применяются и при очистке производственных сточных вод. При этом различают сорбцию в статических условиях, осуществляемую введением измельченного сорбента в сточную жидкость с последующим перемешиванием, и сорбцию в динамических условиях, осуществляемую фильтрованием воды через слой сорбента. В качестве сорбирующих материалов применяют активный уголь, торф, каолин, коксовую мелочь, опилки, золу и др. Особенностью сорбции является то, что этот процесс обратимый — адсорбированное вещество может переходить обратно в раствор, на чем основана регенерация сорбента, т. е. восстановление его сорбционных свойств.

**Эвапорация** (отгонка с водяным паром, см. главу II.2). Очистка сточных вод эвапорацией состоит в отгонке летучих с водяным паром загрязняющих воду органических веществ, например фенолов.

Эвапорация осуществляется в аппаратах периодического действия либо в непрерывно действующих дистилляционных колоннах. Сточная жидкость протекает через колонну с насадкой навстречу острому пару, нагреваясь до 100 °С. При этом ее летучие примеси частично переходят в паровую фазу, распределяясь между водой и паром согласно уравнению

$$c_{\text{п}}/c_{\text{в}} = K,$$

где  $c_{\text{п}}$  — концентрация примеси в паре;  $c_{\text{в}}$  — концентрация примеси в воде в момент равновесия;  $K$  — коэффициент распределения.

Величина коэффициента распределения вещества между паровой и жидкой фазами зависит от вида удаляемого вещества и его концентрации в сточной жидкости, причем при широких изменениях концентраций величина  $K$  колеблется в значительной степени. Однако в тех узких пределах, с которыми приходится иметь дело при очистке стоков,  $K$  является довольно постоянным. Так, для растворов с 0,01—0,1 н. концентрацией величина  $K$  составляет:

Аммиак	13
Метиламин	11
Этиламин	20
Анилин	5,5
Фенол	2
Парахлорфенол	1,3

Пар, прошедший эвапорационную колонну, поступает в скруббер, где освобождается от захваченных им загрязнений. Последнее осуществляется различными методами в зависимости от индивидуальных особенностей загрязняющих веществ. Так, для очистки от фенолов пар пропускают через нагретый раствор щелочи, в результате чего образуется товарный продукт — фенолят натрия.

**Аэрирование** сточной жидкости обеспечивает либо десорбцию растворенных летучих примесей (переход в газовую фазу), либо окисление примесей и перевод их в состояние, благоприятствующее удалению из воды.

Окисление кислородом воздуха примесей сточных вод протекает специфично для различных веществ и зависит от их концентрации, pH среды, температуры и т. п. Поэтому для установления оптимальных параметров процесса необходимо производить пробное аэрирование образца сточной жидкости.

Процесс **дегазации** сточных вод подчинен тем же закономерностям, что и дегазация природной воды, используемой для питьевых и технических целей (см. главу IV.5). Однако в сточных водах, являющихся значительно более сложными системами, чем природные воды, дегазация может осложняться многими факторами, наиболее важным среди которых является наличие поверхностных пленок (нефтяных, маслянистых и т. п.) и примесей, адсорбирующих газы.

**Ионный обмен.** Применяется для обессоливания и очистки сточных вод от цинка, меди, никеля, хрома, цианидов, хроматов, фенолов, формальдегида, анилина и других органических веществ. Сущность ионного обмена, а также использование метода для умягчения, обессоливания и опреснения воды, удаления из нее отдельных ионов рассмотрены в главах II.3, IV.6, IV.7 и IV.8. Описанным закономерностям подчиняются также и методы очистки сточной жидкости. Ионно-обменный метод обессоливания производственных сточных вод используют при солесодержании, не превышающем 3 г/л. В ряде случаев обессоливание проводят одновременно с очисткой сточной воды от токсических примесей.

В зависимости от состава очищаемой сточной воды и необходимой степени удаления загрязнений используют различные технологические схемы. При отсутствии необходимости извлекать из сточных вод анионы слабых кислот применяют схему одноступенчатого Н-катионирования (сильнокислотный катионит) и одноступенчатого ОН-анионирования (слабоосновный или сильноосновный анионит).

Для глубокого обессоливания и очистки сточных вод применяют одно- или двухступенчатое Н-катионирование (сильнокислотный катионит) и двухступенчатое ОН-анионирование.

Н-катионитовые фильтры первой ступени извлекают из сточных вод многовалентные ионы металлов, а фильтры второй ступени — ионы натрия, калия, аммония.

На анионитовых фильтрах первой ступени (слабоосновный анионит) из сточной воды удаляются анионы сильных кислот; анионитовые фильтры второй ступени (сильноосновный анионит) предназначены для удаления анионов слабых кислот.

**Хлорирование.** Хлорирование сточных вод проводится с целью их обеззараживания, удаления ряда нежелательных примесей — фенолов, цианидов, крезолов и других веществ, а также для поддержания надлежащего санитарного состояния очистных сооружений (предотвращение биологических обрастаний).

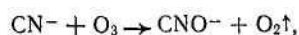
Процессы, протекающие при хлорировании воды, используемые реагенты и методы хлорирования подробно рассмотрены в главе IV.3.

**Озонирование.** Обработка сточной жидкости озоном используется, как правило, в тех случаях, когда одновременно с обеззараживанием необходимо удалить из стоков нефтепродукты, цианиды, фенолы, органические растворители и красители, СПАВ, сульфиды, роданиды, ионы тяжелых металлов и другие вещества. Озон действует комплексно, приводя к улучшению физико-химических, органолептических и бактериологических показателей очищаемой жидкости. Для обеззараживания озон целесообразно применять после доочистки сточных вод на фильтрах или после физико-химической очистки, обеспечивающей снижение содержания взвешенных веществ до 3—5 мг/л и БПКполн — до 10 мг/л.

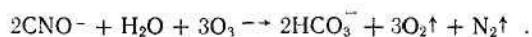
Использование озона вместо хлора целесообразно при содержании в сточной воде веществ, образующих при реакции с хлором более токсические вещества или ухудшающие органолептические свойства воды; при получении в результате хлорирования высоких остаточных концентраций хлора, требующих дехлорирования; при содержании в воде патогенных вирусов и споровых форм бактерий; при необходимости комплексной очистки воды.

Озон используют для очистки содержащих цианистые соединения сточных вод предприятий машиностроительной, приборостроительной, химической, металлургической и других отраслей промышленности. Преимущество озона по сравнению с хлором в этом случае состоит в том, что при озонировании сточная вода не загрязняется продуктами восстановления окислителя, а при хлорировании возможно образование ядовитого хлорциана.

Оптимальным для протекания процесса является pH = 9—12. Разрушение озонем цианидов протекает в две стадии: сначала образуются менее токсические цианаты:



разрушающиеся затем озоном:



Расход озона составляет 2—2,1 мг/л.

Обработка озонем сточной жидкости, загрязненной нефтепродуктами, улучшает ее органолептические показатели, разрушает поверхностную нефтяную пленку. Нефтепродукты сточные воды перед озонированием обычно очищают на флотационной установке. Обработка озонем в ряде случаев дает возможность отказаться от дальнейшей биохимической очистки и доочистки вод. Озонирование обычно проводят по двухступенчатой схеме, удаляя перед каждой ступенью взвешенные вещества и растворенные углеводороды с помо-

щью фильтров. Расход озона составляет 2—4 мг на 1 мг углеводов.

Образование дурнопахнущих хлорфенольных соединений при хлорировании фенольных вод заставляет использовать для их очистки озон. Конечными продуктами окисления фенолов озоном являются углекислый газ и вода. Оптимальная величина  $pH=11,5-12$ . При продолжительности контакта озона со сточными водами 10—15 мин расход озона составляет 1,5—2 мг на 1 мг фенола.

Хороший эффект дает также озонирование при очистке от тетраэтилсвинца сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, автохозяйств и других предприятий, использующих этилированный бензин.

**Дистилляцию** применяют для обессоливания сильно минерализованных сточных вод и технологических растворов. Целесообразность ее использования увеличивается при возможности утилизации образующихся рассолов. Метод выпаривания применяется также для обезвреживания небольших количеств высококонцентрированных сточных вод, если другие методы оказываются трудно осуществимыми и экономически нецелесообразными. Сущность процесса дистилляции рассмотрена в главах II.2 и IV.7.

**Электролиз** применяют обычно для опреснения минерализованных природных вод (см. главу IV.7), однако его можно использовать и для очистки сточных вод с исходной концентрацией солей 2,5—15 г/л, а также для удаления небольших количеств щелочей или кислот.

#### СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология. М.: Высш. школа, 1979. — 340 с.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
- Голубовская Э. К. Биологические основы очистки воды. — М.: Высш. школа, 1978. — 268 с.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1978. — 620 с.
- Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. — Киев: Наук. думка, 1980. — 563 с.
- Кульский Л. А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды (классификация примесей воды и выбор методов ее очистки). — Киев: Наук. думка, 1968. — 127 с.
- Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В 2-х ч./ Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. — Киев: Наук. думка, 1980. — 1206 с.

## ПРИМЕЧАНИЯ

---

<sup>1</sup> Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. — Л.: Гидрохимтехиздат, 1933.—201 с.

<sup>2</sup> Суммы процент-эквивалентов катионов и анионов принимаются каждая за 100.

<sup>3</sup> Диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  называется величина, показывающая, во сколько раз уменьшается сила взаимодействия между двумя электрическими зарядами в данной среде по сравнению с пустой ( $\epsilon = 1$ ).

<sup>4</sup> *Парциальным* называется индивидуальное давление, которым обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он один при той же температуре занимал такой же объем, который занимает вся газовая смесь.

<sup>5</sup> Явление электролитической диссоциации наблюдается не только в водных растворах. В других растворителях, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, также происходит диссоциация растворяемого электролита.

<sup>6</sup> Изображенная на рис. III.2 зависимость справедлива для какой-то определенной температуры воды. Для иных температур эта зависимость будет выражаться семейством кривых подобного рода.

<sup>7</sup> Бк (Беккерель) = 1 распад/с; Кн (Кюри) =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк.

<sup>8</sup> Употребляемый термин «гидроксид металла» по отношению к продуктам гидролиза солей алюминия и железа в определенном смысле является условным как дань сложившейся традиции.

<sup>9</sup> Газонасыщенность хлопьев является результатом выделения газов из воды, а также проведения процессов, связанных с обогащением воды воздухом (аэрация, озонирование, флотация) или другими газами (например, углекислым газом при коагулировании воды).

<sup>10</sup> *Бактерицидным эффектом* называется свойство некоторых веществ уничтожать бактерии.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция  
— определение 46, 49  
— физическая 34  
Адгезия 54, 55, 56, 119, 132, 133  
Аддитивность 60  
Адсорбент 49, 51, 162  
Адсорбтив 49  
Адсорбция  
— изотерма 50  
— обменная 51, 52, 53, 54, 116, 125, 126, 140, 162, 210, 229  
— S-образная изотерма Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) 51  
— определение 49  
— равновесие 49  
— физическая 49  
— химическая 49  
Активности коэффициент 28  
Аниониты 52, 188, 189  
Аэрирование 19, 106, 108, 159, 168—171, 195, 196, 199, 219  
Аэрозоли 44  
Бейлиса мутномер 81  
Биохимическое потребление кислорода (БПК) 15, 217, 219, 220, 221  
Вариантность системы 21  
Взвеси 14, 130, 131  
Вода (ы)  
— активная реакция 83  
— анализ 78, 79, 95, 96, 97  
— аномальные свойства 12  
— жесткость 86, 172, 173, 174  
— жидкое состояние 12, 13  
— запах 82, 99, 157, 159  
— полное произведение 36  
— константа диссоциации 35, 36  
— модели структур 13  
— мутность 80, 81, 99, 128  
— окисляемость 84  
— полярные свойства 11  
— привкус 81, 82, 99, 157, 159  
— природные 14, 15, 16, 75  
— — классификация 77, 78  
— прозрачность 79, 80  
— серебряная 153, 154, 155  
— содержание в земной коре 75, 76  
— сточные 14, 212, 213 сл.  
— строение молекулы 10  
— структура льда 12  
— сухой остаток 85  
— цветность 81, 99, 160  
— щелочность 86  
Водородный показатель 37, 38, 41, 42, 120, 121  
Воды  
— вымораживание 183, 184  
— гуматирование 166, 167  
— дегазация 168, 169, 170, 171  
— дезактивация 206, 207, 208, 209  
— дезодорация 159  
— известкование 172, 197, 200  
— купоросование 159  
— нагревание 171, 172  
— обезжелезивание 194, 195  
— обеззараживание 105, 106, 142  
— — ионами серебра 153, 154, 155  
— — ультразвуковыми волнами 156, 157  
— — ультрафиолетовыми лучами 155, 156  
— обескремнивание 200, 201  
— обессоливание 181 сл.  
— обесфторивание 202, 203, 204  
— обесцвечивание 126, 128, 132  
— озонирование 150, 151, 152, 161, 230  
— опреснение 181 сл.  
— осветление 123, 125, 126, 128, 131, 132, 134, 170  
— отстаивание 207  
— подкисление 166, 167, 181  
— рекарбонизация 167  
— углевание 162, 163  
— умягчение 108, 171—179, 197, 200  
— фосфатирование 167  
— фторирование 205  
— хлорирование 124, 142, 148, 160, 196, 230  
— — до точки перелома 144  
— — за точкой перелома 144  
— — по точке перелома 144  
— хлорпоглощаемость 143  
Выход по току 72  
Выщелачивание 34  
Гели 46, 119

- Гельмгольца — Перрена слой 56  
 Гстерокоагуляция 61  
 Гидрозоли 44  
 Гидролиз  
 — константа 41  
 — солей 40, 41, 42  
 — степень 42  
 Гомокоагуляция 61  
 Гуи слой 67  
 Давление  
 — насыщенного пара 27  
 — осмотическое лиозолей 48  
 Дезинфектанты 105  
 Дезодорация 145, 159, 160, 161  
 Десполяризация 72  
 — водородная 74  
 — кислородная 74  
 Десорбция 49, 193  
 Диаграмма треугольная 121, 122  
 Диаграммы фазовые 22  
 Дисперсность 14, 18  
 Дистилляция 42, 182, 183, 231  
 Дифракция 46  
 Диффузия 48  
 Закон  
 — Бугера — Ламберта — Бэра 47  
 — Генри 25  
 — действующих масс 20, 31, 33, 35, 90  
 — распределения 34  
 — Рауля 27  
 Замутнители минеральные 136  
 Защита коллоидная 60, 124  
 Золи, см. *Растворы коллоидные*  
 Ингибиторы 74  
 Импфирование, см. *Воды подкисление*  
 Индикаторы 38, 39  
 Ионита  
 — матрица 52, 53  
 — обменная емкость 54  
 Иониты 51, 52, 53  
 Ионы  
 — антагонизм 60  
 — потенциалопределяющие 56, 117  
 — фиксированные 52, 53  
 Катализ  
 — отрицательный 30  
 — положительный 30  
 Катализатор(ы) 30  
 H—Na-Катионирование 178, 179, 180  
 Катиониты 52, 175, 176, 178, 179  
 Кинетика  
 — «гелевая» 53  
 — «пленочная» 53  
 — химических реакций 29  
 Кислотность общая 37  
 Коагулирование 105, 106, 109, 208  
 — концентрированное 136  
 — прерывистое 136  
 — пробное 128  
 — фракционированное 136  
 Коагулянта «отлежка» 116  
 Коагулянты 106, 109, 110, 111, 121, 125,  
 128, 129, 136, 194  
 Коагуляции порог 59  
 Коагуляция  
 — быстрая 60  
 — контактная 134  
 — концентрационная 59  
 — медленная 60  
 — нейтрализационная 59  
 — ортокINETическая 60  
 — перикINETическая 60  
 — скрытая 127  
 Коалесценция 65  
 Коллоны 53  
 Кольматация 65  
 Компонент 20  
 Константа  
 — диссоциации 32, 113  
 — криоскопическая 27  
 — равновесия 31  
 — эбулиоскопическая 28  
 Контроль радиометрический 207  
 Коррозия  
 — атмосферная 73  
 — жидкостная 73  
 — электрохимическая 73  
 Кривая  
 — растворимости 24  
 — хлоропоглощаемости воды 143, 144  
 Мицеллы строение 57, 117  
 Методы  
 — газогидратный опреснения воды 185,  
 186  
 — катионитовый 175, 176—179  
 — компенсационный измерения э. д. с.  
 элементов 70  
 — пептизации 46  
 — седиментационного анализа 49  
 — содово-натровый умягчения воды  
 173, 174  
 — фосфатный умягчения воды 174  
 — хлорирования воды 147  
 — — двойное 150  
 — — прехлорирование 147, 150  
 — — постхлорирование 147, 148, 149  
 — экстрагирования 35  
 — — непрерывно-противоточные 35  
 — — перекрестноточные 35  
 — — ступенчато-противоточные 35  
 Обмен ионный, см. *Адсорбция обменная*  
 Обработка воды магнитная 180  
 Опалесценция 47, 127  
 Опреснитель солнечный типа «горячий  
 ящик» 183, 184  
 Осветлитель контактный 134  
 Осмос обратный 19, 26, 191, 192  
 Пены 14  
 Перегонка фракционная 43  
 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)  
 61, 62, 158, 225  
 Показатель  
 — стабильности воды 164  
 — хлорируемости воды 143

- Покрытие защитное 74  
 Полиэлектролиты 63, 140  
 Поляризация  
 — концентрационная 72  
 — химическая 72  
 Потенциал  
 — Дорна 58  
 — нормальный (стандартный) 68  
 — электродный 68, 69  
 — электрокинетический 57, 58, 60, 124, 125  
 Правило  
 — фаз Гиббса 20, 21  
 — Шульца — Гарди 59  
 Примесей классификация  
 — О. А. Алёкина 15  
 — Л. А. Кульского 9  
 — универсальный принцип 16  
 — С. А. Щукарева 15  
 Примеси  
 — водоросли 16  
 — грибы 16  
 — I группа 17, 18, 104  
 — II группа 17, 18, 19, 106  
 — III группа 18, 19, 106  
 — IV группа 18, 19, 107  
 — микроорганизмы 16  
 — неорганические 15, 144  
 — органические 15, 144  
 — простейшие 16  
 — радиоактивные элементы 16, 94, 95  
 — способы удаления 17, 18, 19  
 Производство растворимости (ПР) 33, 34, 113, 114  
 Протектор 74  
 Противоионы 53, 56  
 Процесс (ы)  
 — анодный 73  
 — катодный 73  
 — электродный 65, 66  
 Равновесие  
 — ионообменное 53  
 — уголекислотное 90, 91  
 Растворимость 24, 25, 33  
 Растворы  
 — буферные 38, 39, 40  
 — высокомолекулярных соединений 44  
 — «идеальные» 23  
 — изотонические 27  
 — ионная сила 29, 66  
 — истинные 14  
 — коллоидные 14, 44, 63  
 — — необратимые 44  
 — — обратимые 45  
 — концентрация 23  
 — концентрированные 24  
 — насыщенные 24  
 — ненасыщенные 24  
 — общие свойства 25—29  
 — определение 23  
 — пересыщенные 24  
 Реакции  
 — автокаталитические 30  
 — молекулярность 29  
 — порядок 29, 30  
 — скорость 29, 30, 31  
 Ректификация 43  
 Рентгенография 47  
 Седиментация 48, 61, 127  
 Сепарация 129  
 Синергизм 60  
 Система(ы)  
 — гетерогенная 14, 44  
 — гидрофильная 45, 120, 124  
 — гидрофобная 45, 120  
 — гомогенная 14, 17, 44  
 — дисперсная 14, 45  
 — — свободнодисперсная 45, 46  
 — — связнодисперсная 45, 46  
 — коллоидная 44, 46, 47  
 — — методы синтеза 46  
 — — устойчивость 58  
 — лиофильная 45  
 — — защитное действие 45  
 — лиофобная 45  
 — определение 14  
 Слой штерновский 57, 117  
 Смеси буферные, см. Растворы буферные  
 Смолы ионообменные, см. Иониты  
 Сольваты 26  
 Сорбция 19, 228  
 Степень  
 — гидролиза 40  
 — диссоциации 32, 33  
 Стокса формула 130  
 Структуры коагуляционные 118, 119  
 Суспензии 14, 18, 46, 64, 140, 166  
 Угли активные 107, 161  
 Уравнение  
 — Аррениуса 30  
 — Вант-Гоффа 26  
 — Ленгмюра 50, 51  
 — Менделеева — Клапейрона 26  
 — Рэлея 46, 47  
 — Фрейндлиха 51  
 Устройства озонаторные 152  
 Фаза(ы)  
 — дисперсная 44, 45, 46  
 — — первичная структура 116  
 — — вторичная структура 116  
 — определение 14  
 — простые 14  
 — смешанные 14  
 Фарадея  
 — законы 72  
 — постоянная 72  
 Фильтрование  
 — медленное 105  
 — скорое 105, 106, 208  
 Флокулянты  
 — активная кремниевая кислота (АК) 129, 138  
 — анионного типа 140  
 — высокомолекулярные 139

- катионного типа 140, 141
- принцип действия 138, 139
- Флотация 64, 209, 224, 225
- Химическое потребление кислорода (ХПК) 219, 220, 221
- Хлор активный 142, 143, 149
- Хлора бактерицидный эффект 143, 144
- Хлоратор 150
- Число
  - независимых компонентов 20
  - степеней свободы 20
- Эвапорация 228
- Экстрагент 34, 35
- Экстракция
  - жидкостная 19, 34, 35, 107, 192, 193, 194, 228
  - методы 35
  - определение 34
- Электрод(ы)
  - водородный 68, 69
  - второго рода 67, 69
  - газовые 68
  - каломельные 68, 69, 70
  - нормальный водородный 68, 69
  - обратимые 67
  - окислительно-восстановительные 68
  - первого рода 67, 69
  - стеклянные 69
  - хингидронный 70
  - хлорсеребряный 699
- Электролиз 189, 190, 211, 231
- Электролизатор 190, 191
- Электрокоагуляция 141, 142
- Электролиз 71, 72
- Электролиты
  - бинарные 33
  - определение 32
  - сильные 32, 33
  - слабые 32
- Элемент(ы)
  - гальванический 66, 67, 70, 73
  - концентрационные 68
  - нормальный (Вестона) 70
  - химический 68
- Эмульгатор 65
- Эмульсии 14, 17, 18, 46, 65

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>Раздел I. Некоторые общие сведения о воде . . .</b>	<b>10</b>
Глава I.1. Свойства воды как вещества . . . . .	10
Глава I.2. Примеси воды . . . . .	13
Глава I.3. Классификация примесей воды по их фазо- во-дисперсному состоянию . . . . .	17
<b>Раздел II. Теоретические основы курса . . . . .</b>	<b>20</b>
Глава II.1. Фазовые равновесия . . . . .	20
Глава II.2. Растворы . . . . .	23
§ 1. Некоторые сведения о растворах . . . . .	23
§ 2. Растворимость веществ . . . . .	24
§ 3. Общие свойства растворов . . . . .	25
§ 4. Кинетика химических реакций . . . . .	29
§ 5. Равновесие в разбавленных растворах . . . . .	30
§ 6. Электролитическая диссоциация . . . . .	32
§ 7. Экстракция из растворов . . . . .	34
§ 8. Активная реакция водных растворов . . . . .	35
§ 9. Буферные смеси . . . . .	38
§ 10. Гидролиз солей . . . . .	40
§ 11. Дистилляция двойных жидких смесей. Перегонка с водяным паром . . . . .	42
Глава II.3. Коллоидные растворы . . . . .	44
§ 1. Общие сведения . . . . .	44
§ 2. Оптические свойства коллоидных систем . . . . .	46
§ 3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем . . . . .	47
§ 4. Адсорбция . . . . .	49
§ 5. Обменная адсорбция (ионный обмен) . . . . .	51
§ 6. Адгезия в жидких средах . . . . .	54
§ 7. Электрические свойства коллоидных систем . . . . .	56
§ 8. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем . . . . .	58
§ 9. Коллоидные поверхностно-активные вещества . . . . .	61
§ 10. Растворы высокомолекулярных соединений . . . . .	62
Глава II.4. Системы с жидкой и твердой дисперсными фазами . . . . .	64
§ 1. Суспензии . . . . .	64
§ 2. Эмульсии . . . . .	65

Глава II.5. Электродные процессы и электродвижущие силы . . . . .	65
§ 1. Электродвижущие силы . . . . .	65
§ 2. Гальванические элементы . . . . .	66
§ 3. Электроды и электродные потенциалы . . . . .	67
§ 4. Водородный электрод . . . . .	68
§ 5. Каломельный электрод. Стеклянный электрод . . . . .	69
§ 6. Измерение э. д. с. элементов компенсационным методом . . . . .	70
§ 7. Электрометрическое определение pH растворов . . . . .	70
§ 8. Электролиз . . . . .	71
§ 9. Электрохимическая коррозия металлов . . . . .	72
<b>Раздел III. Природные воды и их характеристика . . . . .</b>	<b>75</b>
Глава III.1. Некоторые общие сведения о природных водах . . . . .	75
Глава III.2. Краткая классификация природных вод . . . . .	77
Глава III.3. Основные показатели качества воды . . . . .	78
§ 1. Методы отбора проб для анализа воды . . . . .	78
§ 2. Физические показатели качества воды . . . . .	79
§ 3. Химические показатели качества воды . . . . .	83
§ 4. Анализ воды, его значение и способы выражения результатов . . . . .	95
Глава III.4. Требования, предъявляемые к воде, предназначенной для питьевых и производственных целей . . . . .	98
§ 1. Классификация вод по объектам их использования . . . . .	98
§ 2. Требования к качеству воды различного назначения . . . . .	98
<b>Раздел IV. Технологические процессы обработки воды . . . . .</b>	<b>104</b>
Глава IV.1. Принципы подхода к выбору методов очистки воды . . . . .	104
Глава IV.2. Обработка воды коагулянтами . . . . .	109
§ 1. Коагулянты . . . . .	110
§ 2. Гидролиз коагулянтов . . . . .	112
§ 3. Процессы структурообразования при коагулировании воды . . . . .	116
§ 4. Коагуляция золь гидроксидов и взаимодействие их с коллоидами и взвесями воды . . . . .	119
§ 5. Процесс хлопьеобразования и способы удаления из воды образовавшейся взвеси . . . . .	127
§ 6. Интенсификация коагулирования воды . . . . .	135
§ 7. Флокулянты . . . . .	138
§ 8. Электрокоагуляция . . . . .	141
Глава IV.3. Обеззараживание воды . . . . .	142
§ 1. Действие хлора на бактерии, минеральные и органические примеси воды . . . . .	142
§ 2. Реагенты для хлорирования воды . . . . .	145
§ 3. Методы хлорирования воды . . . . .	147
§ 4. Озонирование воды . . . . .	150
§ 5. Обеззараживание воды ионами серебра . . . . .	153
§ 6. Иодирование воды . . . . .	155
§ 7. Обеззараживание воды ультрафиолетовыми лучами . . . . .	155
§ 8. Обеззараживание воды ультразвуковыми волнами . . . . .	156
§ 9. Термическое обеззараживание воды . . . . .	157
Глава IV.4. Устранение запахов и привкусов воды . . . . .	157

Глава IV.5. Стабилизация и дегазация воды . . . . .	163
§ 1. Стабилизация воды . . . . .	163
§ 2. Дегазация воды . . . . .	168
Глава IV.6. Умягчение воды . . . . .	171
§ 1. Умягчение воды методом нагревания . . . . .	171
§ 2. Реагентное умягчение воды . . . . .	172
§ 3. Катионитовый метод умягчения воды . . . . .	175
§ 4. Магнитная обработка воды . . . . .	180
§ 5. Импфирование воды . . . . .	181
Глава IV.7. Опреснение и обессоливание воды . . . . .	181
§ 1. Опреснение и обессоливание воды дистилляцией . . . . .	182
§ 2. Метод вымораживания . . . . .	183
§ 3. Газогидратный метод . . . . .	185
§ 4. Ионообменный метод опреснения и обессоливания воды . . . . .	187
§ 5. Электроднализ . . . . .	189
§ 6. Метод обратного осмоса . . . . .	191
§ 7. Экстракция . . . . .	192
Глава IV.8. Удаление из воды железа, марганца и кре- мниевой кислоты . . . . .	194
§ 1. Удаление железа . . . . .	194
§ 2. Удаление марганца . . . . .	198
§ 3. Удаление кремниевой кислоты . . . . .	200
Глава IV.9. Корректирование содержания в воде фтора . . . . .	202
§ 1. Обесфторивание воды . . . . .	202
§ 2. Фторирование воды . . . . .	205
Глава IV.10. Очистка воды от радиоактивных веществ . . . . .	206
§ 1. Общие сведения о дезактивации воды . . . . .	206
§ 2. Методы дезактивации воды . . . . .	207
<b>Раздел V. Характеристика сточных вод. Физико-хи- мические процессы, протекающие при их очистке . . . . .</b>	<b>212</b>
Глава V.1. Краткая классификация сточных вод . . . . .	212
Глава V.2. Санитарно-химический анализ сточных вод . . . . .	218
Глава V.3. Методы очистки сточных вод . . . . .	222
§ 1. Методы механической очистки . . . . .	223
§ 2. Физико-химические методы очистки . . . . .	226
Список рекомендуемой литературы . . . . .	231
Примечания . . . . .	232
Предметный указатель . . . . .	233'

Леонид Адольфович Кульский,  
Валентина Феодосьевна Накорчевская

# ХИМИЯ ВОДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Редактор *Н. Д. Рогоза*  
Переплет художника *В. Г. Самсонова*  
Художественный редактор *Н. А. Стась*  
Технический редактор *Л. Р. Курьшова*  
Корректор *Т. А. Ремезовская*

Информ. бланк № 8755

Сдано в набор 21.12.82. Подписано в печать  
22.07.83. БФ 02707. Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печать.  
15 печ. л. 15 кр.-отт. 17,54 уч.-изд. л. Тираж  
3000 экз. Изд. № 5410. Зак. № 600. Цена 90 к.

Главное издательство издательского объеди-  
нения «Вища школа», 252054, Киев-54, ул. Го-  
голевская, 7.

Белоцерковская книжная фабрика, 256400,  
г. Белая Церковь, ул. Карла Маркса, 4.