

НОУ ВПО «Современный технический институт»



**ХИМИЯ ВОДЫ
и ОСНОВЫ ВОДОПОДГОТОВКИ**

Учебно пособие

Рязань, 2021 г.

УДК 621.182.12(075.8)
ББК 31.391я73

Химия воды и основы водоподготовки: учебное пособие / Демихов В.Н., Ширяев А.Г.; Современный технический институт. – Рязань: Изд-во СТУ, 2021. – 86 с. - Электронное издание.

В учебном пособии описаны физико-химические основы процесса очистки воды, используемое оборудование и средства автоматизации водоподготовительных установок атомных электростанций. Подробно рассмотрены процессы коагуляции, осветления воды фильтрованием на механических фильтрах, снижения щелочности, умягчения и обескремнивания природных вод методом осаждения, декарбонизации и ионного обмена на катионитных и анионитных фильтрах.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Природо-обустройство и водопользование» и «Теплоэнергетика и теплотехника», а также может быть полезным специалистам, работающим в области подготовки воды для атомных электростанций.

УДК 621.182.12(075.8)
ББК 31.391я73

Рецензент:

К. г. н., ректор НОУ ВПО РИУП, Войлошников М.В.

© АНО ВО СТУ, 2021

© Демихов В.Н., Ширяев А.Г., 2021

© Оформление. Издательство СТУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ХИМИЯ ВОДЫ и основы водоподготовки

Раздел 1. Вода: состав, строение, свойства	4
Раздел 2. Свойства разбавленных водных растворов	15
Раздел 3. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации.....	21
Раздел 4. Окислительно-восстановительные процессы и их техническое значение	27
Раздел 5. Дисперсные системы	34
Раздел 6. Характеристика природных вод	46
Раздел 7. Классификация природных вод и их примесей	54
Раздел 8. Физико-химические характеристики бытовых и производственных сточных вод	67
Раздел 9. Методы определения физических показателей, химического состава санитарно-биологических характеристик природных вод	87
Литература	86

ХИМИЯ ВОДЫ

РАЗДЕЛ 1. ВОДА: СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

1.1. Физические и термодинамические параметры воды

Вода - продукт соединения водорода и кислорода. Для водорода известны три изотопа: протий ^1H , с массой 1,007822 у.е. (углеродных единиц) дейтерий ^2H (D) — 2,0141 у.е. и тритий ^3H (T)* — 3,017001 у.е. При радиоактивном распаде (период полураспада 12,34 года) тритий испускает β -частицы и переходит в ^3He . Содержание D в природной смеси изотопов водорода $0,014 \div 0,015\%$. Для кислорода известны также три изотопа с массовыми числами 16, 17 и 18. Соотношение их в природной смеси изотопов следующее 2670 : 1 : 5.

Природная вода является смесью молекул следующего состава: H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , HD^{17}O , HD^{18}O , D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O , причем 99,73 мол. % приходится на обычную (легкую) воду H_2^{16}O . Из тяжелых разновидностей воды больше других в природной воде содержатся в мол. %: H_2^{17}O - 0,04; H_2^{18}O - 0,2; HD^{16}O - 0,03; HD^{17}O - $1,2 \cdot 10^{-15}$; HD^{18}O - $5,7 \cdot 10^{-5}$; D_2^{16}O - $2,3 \cdot 10^{-6}$; D_2^{17}O - $0,9 \cdot 10^{-9}$; D_2^{18}O - $4,4 \cdot 10^{-9}$. Содержание остальных разновидностей тяжелой воды, в том числе тритиевой T_2O , составляет не более 10^{-5} мол. %.

Тяжелая вода по своим свойствам заметно отличается от обычной (см. табл. 1). Растворимость большинства веществ в тяжелой воде значительно меньше, чем в протиевой. Более прочные связи D-O приводят к определенным различиям в кинетических характеристиках реакций, протекающих в тяжелой воде. В частности, протолитические реакции и биохимические процессы в ней замедлены. Вследствие этого *тяжелая вода является биологическим ядом*.

Применяется тяжелая вода как теплоноситель и замедлитель нейтронов в атомных реакторах, растворитель в ЯМР спектроскопии, изотопный индикатор и для получения D_2 . Тяжелая вода выделяется при длительном

многоступенчатом электролизе природной воды. Она труднее подвергается электролизному разложению и остается в ванне, так как скорость переноса заряда у иона дейтерия во много раз меньше, чем у иона протия. Тяжелую воду можно получить также изотопным обменом между молекулами воды и сероводорода с последующей ректификацией обогащенной дейтерием воды.

Вода, в состав которой входит тритий, называется сверхтяжелой водой T_2O . Ряд характеристик T_2O приведен в табл. 1.1.

В зависимости от количественного соотношения легкой и тяжелых вод в природной воде, ее свойства, особенно плотность, не являются строго постоянными.

Многие физические свойства и характер их изменения у чистой воды **аномальны**. Это относится к температурам плавления и кипения, энтальпиям и энтропиям этих процессов, температурному ходу изменения плотности. Указанные аномалии объясняются структурными изменениями воды, связанными с возникновением и разрушением межмолекулярных водородных связей при изменении температуры и фазовых переходах. Согласно современным научным воззрениям вода представляет уникальное состояние вещества - **структурированную жидкость**.

* Тритий образуется в ядерных реакциях, а в природе получается в верхних слоях атмосферы при соударении нейтронов космического излучения и атомов, например, азота: ${}^{14}_7N + {}^1_0n = {}^3_1T + {}^4_2He$.

Таблица 1.1

Плотность воды при 4°C, полученной из различных источников

<i>Вода</i>	$\rho, \text{г/см}^3$	<i>Вода</i>	$\rho, \text{г/см}^3$
Дождевая	0.9999990	Извлеченная из животного организма	1,0000012
Речная	1.0	Извлеченная из растительных	1,0000017
Океанска	1.0000015	Кристаллизационная вода минералов	1,0000024

При переходе воды из твердого состояния в жидкое, ее *плотность* изменяется экстремально. При переходе от 0 до 4°C плотность увеличивается. Легкая вода имеет максимальную плотность при 4°C. При дальнейшем нагревании плотность уменьшается. Максимум плотности объясняется связыванием большей части молекул воды в сложную кварцеподобную структуру. При температурах ниже +4°C характерно тридимитоподобное кристаллическое строение, соответствующее меньшей плотности. Выше +4°C плотность воды уменьшается из-за усиленного теплового движения молекул. Если бы при переходе из жидкого состояния в твердое плотность воды возрастала, как у подавляющего большинства веществ, то при приближении зимы поверхностные слои природных вод охлаждались бы до 0°C и опускались на дно, освобождая место более теплым слоям, и так продолжалось бы до тех пор, пока вся масса водоема не приобрела бы температуру 0°C. Далее вода начинала бы замерзать, образуящиеся льдины погружались бы на дно, и водоем промерзал бы на всю его глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны.

Вода обладает *аномально высокой теплоемкостью* (4,18 Дж/г·К)*. У других веществ этот параметр имеет заметно меньшие значения, например, у песка - 0,79, известняка - 0,83, хлорида натрия - 0,88; глицерина - 2,43, этилового спирта - 2,8 Дж/г·К. Поэтому в ночное время, а также при переходе от лета к зиме вода остывает медленно, а днем или при переходе от зимы к лету так же медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре. Необычна зависимость теплоемкости воды от температуры (минимум – при 35°C).

Теплопроводность воды мала. Так, у льда она составляет 23 Дж·см⁻¹·с⁻¹·град⁻¹, то есть сопоставима с теплопроводностью известных теплоизоляторов: например, теплопроводность (в Дж·см⁻¹·с⁻¹·град⁻¹) пробки составляет 0,418; асбеста - 1,3÷2,6; бетона - 8,36÷12,5; дерева - 1,25÷4,18;

кирпича - $6,27 \div 8,36$. **Малая теплопроводность и большая теплоемкость воды обуславливают ее использование в качестве теплоносителя.**

Если воду тщательно освободить от растворенных в ней газов и затем сильно нагревать, предохраняя от встряхивания, то без кипения может быть достигнута температура, значительно выше 100°C . При перемешивании такой воды она сразу бурно вскипает. Перегреть воду можно иногда до 200°C . Перегретая вода кипит толчками. Воду можно и переохладить (до 72°C). При встряхивании она сразу затвердевает.

Поверхностное натяжение, определяющее высоту, на которую может подняться жидкость в капиллярной системе при фильтровании через пористые преграды, у воды одно из самых высоких. Выше - только у ртути ($436 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$).

Вязкость воды, в отличие от других жидкостей, в интервале температур до 30°C возрастает с повышением давления.

Такие необычные свойства воды можно объяснить, исходя из того, что вода — ассоциированная жидкость, молекулы которой связаны сильными химическими взаимодействиями. Еще в 1904 году на основе своих исследований австралийский физик Уильям Сазерленд пришел к выводу, что жидкая вода построена из частиц $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_4$ и т.д. и назвал их дигидролем, тригидролем, тетрагидролем и т.д. Эта так называемая гидрольная теория строения воды привлекала своей простотой и позволяла объяснить, хотя и с некоторыми натяжками, многие свойства воды. Однако экспериментально определить количество молекул воды в полигидроле не удавалось, и различные исследователи стали строить модели, произвольно выбирая частицы, содержащие до нескольких десятков молекул воды. Лишь только в 1930 году Питер Дебай, применив метод дифракции рентгеновских лучей для исследования жидкостей, показал, что вода - довольно упорядоченная жидкость, молекулы которой связаны водородными связями. Этот неожиданный результат - наличие ближнего порядка в жидкости - был не сразу принят учеными. Одними из первых, кто предложил модель

структуры воды, учитывающую полученные экспериментальные данные, были Дж. Бернал и Р. Фаулер. Они предположили, что четыре ближайших соседа, характерные для льда, сохраняются и в жидком состоянии, причем эти соседи связаны направленными к углам тетраэдра водородными связями.

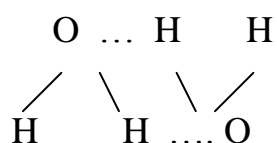
* Это тоже очень важно для жизни, но роль этого в физиологии теплокровных животных еще не выяснена до конца.

1.2. Внутренняя структура молекул воды

Электронные облака молекул воды расположены в форме неправильного тетраэдра. Атом кислорода оказывается при этом в центре, а два атома водорода — в противоположных углах одной из граней куба. Угол между ними составляет $104^{\circ}31'$. Два из восьми электронов атома кислорода расположены около ядра, два других связаны с атомами водорода, а две неподеленные пары электронов образуют ветви, расположенные в противоположном направлении по отношению к электронным облакам водородов. Эти ветви электронных облаков являются областями сосредоточения отрицательных зарядов, они обуславливают водородную связь между молекулами воды и другими веществами.

При распределении заряда происходит образование большого дипольного момента молекулы (1,86 Дебая).

Если бы молекулы воды не имели отрицательно заряженных ветвей электронного облака и дипольных моментов, они не могли бы взаимодействовать друг с другом. Наибольшей устойчивостью обладают удвоенные молекулы $(\text{H}_2\text{O})_2$, образование которых сопровождается возникновением двух водородных связей:



(пунктиром показана водородная связь).

Следует отметить, что согласно принятым представлениям водородную связь нельзя рассматривать как чисто электростатическую. Согласно методу молекулярных орбиталей водородная связь образуется за счет дисперсионных сил, ковалентной связи и электростатического взаимодействия.

1.3. Структура льда

Кристаллическая решетка льда аналогична тетрагональной кристаллической решетке вюрцита. Молекулы воды располагаются в структуре льда таким образом, что каждый из атомов кислорода находится в окружении четырех атомов водорода. Два атома водорода в молекуле соединены с атомом кислорода обычными ковалентными связями O—H. Еще с двумя атомами водорода, принадлежащими двум соседним молекулам воды, каждый атом кислорода соединен водородными связями. Таким образом, каждый из атомов кислорода в кристаллической решетке льда оказывается связанным с четырьмя атомами водорода соседних молекул H₂O с помощью четырех водородных связей. Эти четыре атома водорода соседних молекул располагаются в вершинах тетраэдра, в центре которого находится атом кислорода центральной молекулы H₂O. Такая структура напоминает алмаз. Структура льда является довольно рыхлой, часто ее называют ажурной. Она не обеспечивает максимально плотной упаковки молекул воды. Радиус молекул H₂O, определенный экспериментально, в структуре льда составляет 1,38 Å. Плотность воды, рассчитанная из этих данных, должна составлять не менее 2 г/см³. Эта величина более чем в 2 раза превышает плотность льда (0,92). Между молекулами воды, находящимися в узлах кристаллической решетки, существуют полости, размеры которых превышают размеры молекул воды. При таянии льда часть водородных связей разрушается, и молекулы воды могут располагаться плотнее, чем в кристаллах льда, что повышает плотность жидкой воды до 1 г/см³.

1.4. Структура жидкой воды

В жидкой воде сохраняются фрагменты кристаллической решетки льда и этим объясняются многие аномальные свойства воды. В основе многочисленных моделей жидкая вода рассматривается как кристаллическое вещество (жидкие кристаллы). Упорядоченное (кристаллическое) расположение частиц воды в жидком состоянии доказано экспериментально.

Представляет интерес модель структуры жидкой воды в виде **мерцающих кластеров**. Кластер - это надмолекулярный комплекс, содержащий множество молекул, состоящих из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее «свободной» воде. Кластеры постоянно существуют в текучей жидкости, непрерывно образуясь и разрушаясь в соответствии со случайными тепловыми изменениями в микроучастках жидкости. Время полужизни кластера – $10^{-10} \div 10^{-11}$ с, что соответствует времени релаксационных процессов в воде. Это время в $100 \div 1000$ раз больше периода молекулярных колебаний.

Лайнус Полинг, изучив строение *клатратов* - соединений включения воды с атомами инертных газов, - предположил, что в додекаэдрическую полость, образованную молекулами воды, могут помещаться не только атомы инертных газов, но и сами молекулы воды. Это представление послужило началом так называемых *клатратных моделей* жидкой воды.

В общем, все предложенные до сих пор модели структуры воды можно условно разделить на пять групп: 1) непрерывные модели, 2) двухструктурные модели, 3) модели с заполнением пустот, 4) кластерные модели, 5) модели ассоциатов. Некоторые модели сочетают в себе черты разных групп. Как заметил Р. Хорн, ни одна из теорий не является вполне удовлетворительной, и ни одна не лишена доли истины.

Таким образом, для объяснения структурных особенностей и аномальных физико-химических свойств воды необходимо учитывать, что

она представляет собой ассоциированную жидкость, молекулы которой связаны между собой прочными водородными связями.

Таким образом, вода - структурированная жидкость со значительным диапазоном энергетического и динамического спектра взаимодействующих молекулярных структур, чувствительных к температуре, давлению, примесям (состав раствора), т.е. вода обладает некоторой информационной «памятью» на внешние воздействия.

Тяжелая вода имеет такое же строение молекул, как и обычная, - с очень малыми различиями в длинах связей и углов между ними. Однако частоты колебаний в молекулах с тяжелыми изотопами заметно ниже, а энтропия выше, чем в протиевой воде. Химические связи D-O и T-O прочнее связи H-O, численные значения изменения энергии Гиббса реакций образования D₂O и T₂O более отрицательны, чем для H₂O.

1.5. Вода как химический реагент

Вода является продуктом многих неорганических и органических химических реакций. Например, она образуется при нейтрализации кислот и оснований. В органической химии многие реакции конденсации сопровождаются отщеплением (элиминированием) молекул воды. Рассмотрим четыре типа важнейших химических реакций, в которых вода участвует *в качестве реагента*.

1) Кислотно-основные реакции. Вода взаимодействует с оксидами металлов и неметаллов, образуя гидраты основного и кислотного характера. При взаимодействии со щелочами она ведет себя как кислота, а с кислотами как основание. Химические свойства воды в значительной степени обусловлены ее способностью к электролитической диссоциации на ионы водорода и гидроксида. При диссоциации кислот в воде образуется катион оксония:

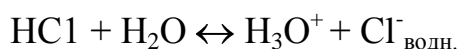


Образование этого катиона можно объяснить так: протон, имея вакантную 1s-орбиталь, является весьма активным акцептором и соединяется с молекулой воды, имеющей несвязывающие электронные пары, с помощью донорно-акцепторной связи.

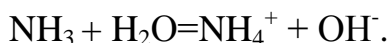
Сама вода обладает *амфотерными* свойствами. Это означает, что она может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания. Ее амфотерные свойства обусловлены способностью воды к самоионизации:



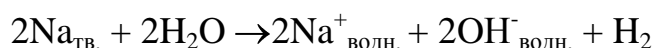
Это позволяет воде быть, с одной стороны, *акцептором* протона:



а с другой стороны - *донором* протона:



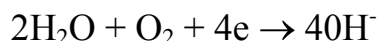
2) Окисление и восстановление. Вода обладает способностью выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Она окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений выше олова. Например, в реакции между натрием и водой происходит следующий окислительный процесс:



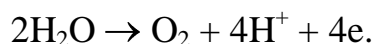
В этой реакции вода играет роль окислителя:



Вода участвует в окислительных реакциях в процессах коррозии. Например, один из процессов, протекающих при ржавлении железа, заключается в восстановлении кислорода:



Вода является важным восстановителем в биохимических процессах. Например, некоторые стадии цикла лимонной кислоты включают окисление воды:



Этот процесс электронного переноса имеет также большое значение в

восстановлении органических фосфатных соединений при фотосинтезе.

Примеры взаимодействия воды с рядом веществ приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Химические свойства воды

С металлами	Активные металлы взаимодействуют с водой с выделением водо- рода. Например, калий и натрий разлагают воду без нагревания, магний - при нагревании, а железо - при сильном нагревании. $2\text{Li}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{LiOH}+\text{H}_2$;
Образование ковалентной связи по донорно-	Образование: иона гидроксония: $\text{H}^++\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{O}^+$ иона аммония: $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=\text{NH}_4\text{OH}\leftrightarrow\text{NH}_4^++\text{OH}^-$; координационных соединений (кристаллогидратов, аквакислот*): $\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}=[\text{Cu}(\text{OH})_4]\cdot\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
С галогенами	$\text{F}_2+\text{H}_2\text{O}=2\text{HF}+\text{O}$; $\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HCl}+\text{HClO}$;
С галогенидами	$\text{PCl}_3+3\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{PO}_3+3\text{HCl}$; $\text{COCl}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}$ $\text{SiF}_4+2\text{H}_2\text{O}=4\text{HF}+\text{SiO}_2$;
С кислородом	$\text{H}_2\text{O}+\text{O}=\text{H}_2\text{O}_2$
С серой	$3\text{S}+3\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2\text{SO}_3$ (500°C);
С сульфидами	$\text{MgS}+2\text{H}_2\text{O}=\text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow+\text{H}_2\text{S}\uparrow$
С гидридами	$\text{CaH}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}(\text{OH})_2\downarrow+2\text{H}_2\uparrow$
С нитридами,	$\text{Mg}_3\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}=3\text{Mg}(\text{OH})_2+2\text{NH}_3\uparrow$ $\text{Li}_3\text{N}+3\text{H}_2\text{O}=3\text{LiOH}+\text{NH}_3\uparrow$
С фосфором	$\text{P}_4+16\text{H}_2\text{O}=4\text{H}_3\text{PO}_4+10\text{H}_2$ (Cu, 700°C)
С фосфидами	$\text{Ca}_3\text{P}_2+6\text{H}_2\text{O}=3\text{Ca}(\text{OH})_2+2\text{PH}_3$
С углеродом	$\text{H}_2\text{O}+\text{C}=\text{CO}+\text{H}_2$ (1000°C или 500°C с кат. Fe_2O_3);
С карбидами	$\text{CaC}_2+2\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{C}_2\text{H}_2$; $\text{CaC}_2+5\text{H}_2\text{O}\xrightarrow{600^\circ\text{C}}\text{CaCO}_3+\text{CO}_2+5\text{H}_2$;
С основн. окс.	$\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{CaO}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}\xrightarrow{500^\circ\text{C}}\text{CaCO}_3+\text{H}_2$
С кисл. оксид.	$\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HNO}_3+\text{HNO}_2$; $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{H}_2\text{SO}_3$; $\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2\text{SO}_4$

С	В воде растворяются и диссоциируют гидроксиды
С кислотами	Кислоты в воде растворяются и диссоциируют: HCl \leftrightarrow H ⁺ +Cl ⁻ образование кристаллогидратов*:
С солями	Соли растворяются и диссоциируют: CuSO ₄ \leftrightarrow Cu ²⁺ +SO ₄ ²⁻ гидролиз по аниону слабой кислоты и катиону слабого
Реакция	xCO ₂ +yH ₂ O = C _x (H ₂ O) _y +O ₂ ↑

Вода способна соединяться с рядом веществ, находящихся при обычных условиях в газообразном состоянии, образуя гидраты газов. Примерами могут служить соединения Xe·6H₂O, Cl₂·8H₂O, CH₄ · nH₂O, C₂H₆·6H₂O, C₃H₈·17H₂O, C₂H₅Cl·mH₂O, которые выпадают в виде кристаллов при температурах от 0 до 24°С (обычно при повышенном давлении соответствующего газа). Подобные соединения возникают в результате заполнения молекулами газа («гостя») межмолекулярных полостей, имеющих в структуре воды («хозяина»); они называются соединениями включения или **клатратами**.

В клатратных соединениях между молекулами «гостя» и «хозяина» образуются лишь слабые межмолекулярные связи, поэтому клатраты — неустойчивые соединения, которые могут существовать лишь при сравнительно низких температурах.

Клатраты используют для разделения углеводородов и благородных газов. Образование и разрушение клатратов газов (пропана и некоторых других) успешно применяется для обессоливания воды. Нагнетая в соленую воду при повышенном давлении соответствующий газ, получают льдоподобные кристаллы клатратов, а соли остаются в растворе. Похожую на снег массу кристаллов отделяют от маточного раствора и промывают. Затем при некотором повышении температуры или уменьшении давления клатраты разлагаются, образуя пресную воду и исходный газ, который вновь используется для получения клатрата. Высокая экономичность и

сравнительно мягкие условия осуществления этого процесса делают его перспективным в качестве промышленного метода опреснения морской воды.

РАЗДЕЛ 2. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

2.1. Осмотическое давление

Осмотическим давлением растворов называется давление, вызванное осмосом, т.е. односторонней диффузией растворителя в раствор через полупроницаемую пленку.

Если раствор, например, сахара в воде, отделить от чистой воды полупроницаемой пленкой (проницаемой для воды, но непроницаемой для молекул сахара), то вследствие взаимодействия молекул сахара с молекулами воды (образование сольватов) происходит односторонняя диффузия молекул воды через пленку в раствор. Уровень воды в трубке осмотической ячейки будет повышаться до тех пор, пока осмотическое давление раствора не будет уравновешено гидростатическим давлением слоя жидкости ($h_2 - h_1$), поднявшейся над уровнем дистиллированной воды в стакане.

Осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется всем газовым законам. Оно прямо пропорционально молярной концентрации раствора при данной температуре и не зависит от природы растворенного вещества. (Закон Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов).

В соответствии с законом Вант-Гоффа осмотическое давление для разбавленных растворов неэлектролитов может быть рассчитано по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$p_{\text{осм}} \cdot V = \frac{m}{M} RT$$

или

$$p_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT ,$$

а так как $\frac{m}{MV} = c$, молярной концентрации раствора, то

$$p_{\text{осм}} = cRT.$$

При одной и той же молярной концентрации осмотическое давление раствора электролита будет во столько раз больше осмотического давления раствора неэлектролита, во сколько раз общее количество частиц (молекул и ионов.) в растворе электролита больше количества молекул в растворе неэлектролита. Осмотическое давление для растворов электролитов вычисляется по формуле:

$$p_{\text{осм}} = icRT$$

где i — изотонический коэффициент, определяемый по формуле:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где α - степень диссоциации электролита;

n - число ионов, образующихся из одной молекулы электролита.

Осмотическое давление растворов в водоснабжении учитывается при обессоливании воды методом обратного осмоса. Если на водный раствор соли или другого вещества оказывать давление большее, чем его осмотическое давление, то через полупроницаемую этил- или ацетилцеллюлозную пленку будут переходить молекулы воды. Таким путем из соленой, например, морской воды можно получить пресную воду.

Метод обратного осмоса в сочетании с обратным водоснабжением может найти и уже находит широкое применение в очистке промышленных сточных вод.

Очистка этим методом привлекает своей простотой и большой технической значимостью. Обратное водоснабжение с использованием

обратного осмоса может стать основой для бессточного, производства. Сущность очистки, заключается в пропуске загрязненных вод через полупроницаемую пленку под влиянием внешнего давления. Следует иметь в

виду, что по мере отделения воды и повышения концентрации веществ в сточных водах, давление, под которым они подаются на полупроницаемую пленку, будет постепенно возрастать. Осмотическое давление играет существенную роль в жизни микробов и в частности тех, которые используются на биологических очистных сооружениях. При повышении концентрации солей в сточных водах, осмотическое давление раствора может стать выше осмотического давления раствора, находящегося в клетках бактерий. В этом случае наблюдается переход молекул воды из клеток в окружающую среду. Вследствие этого клетки бактерий сжимаются и бактерии погибают. Это явление получило название **плазмолиза**.

Рыбы и другие пресноводные макро- и микроорганизмы не могут существовать в водах с высокой концентрацией солей, в которых осмотическое давление превышает осмотическое давление растворов, содержащихся в клетках живых организмов. Поэтому пресноводные организмы не приспособлены к существованию в морской воде, так же как многие морские рыбы не могут жить в пресноводных водоемах.

2.2. Понижение упругости пара над растворами

При одной и той же температуре давление пара над растворами всегда ниже, чем над растворителем. Например, при 20°C давление водяного пара над чистой водой равно 17,5; над насыщенным раствором наваренной соли - 13,2 и над 90% раствором серной кислоты - 0,005 мм рт. ст.

Понижение упругости или давления пара над растворами вызывается межмолекулярным взаимодействием растворенного вещества и растворителя. По закону Рауля относительное понижение упругости пара над раствором неэлектролита равно отношению числа молей растворенного вещества (n) к сумме молей растворенного (вещества и растворителя ($n+N$)).

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \frac{n}{n + N},$$

где $\Delta p = p_1 - p_2$;

p_1 - давление пара над растворителем;

p_2 - давление пара над раствором при той же температуре;

Δp — абсолютное понижение давления пара над раствором;

N — число молей растворителя.

Так как в разбавленных растворах $n \ll N$, то формулу можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \frac{n}{N},$$

учитывая, что $n = \frac{m_1}{M_1}$ и $N = \frac{m_2}{M_2}$, где m_1 и m_2 - масса растворенного вещества

и растворителя, уравнение, по которому рассчитывается понижение упругости пара над раствором неэлектролитов, можно записать в следующем виде:

$$\frac{\Delta p}{p_1} = \frac{m_1 M_2}{M_1 m_2}.$$

При вычислении Δp электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент i .

2.3. Повышение температуры кипения

и понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Растворы кипят при более высокой, а замерзают при более низкой температуре, чем растворитель. Например, чистая вода замерзает при $0,007^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, а одномолярный раствор неэлектролита - при температуре минус $1,86^\circ\text{C}$. Вода под давлением 760 мм рт. ст. закипает при 100°C , а одномолярный раствор неэлектролита при том же давлении - при $100,52^\circ\text{C}$.

Любая жидкость закипает при температуре, при которой упругость ее пара становится равной внешнему давлению. Поэтому, например, вода при давлениях, отличающихся от 760 мм рт. ст. будет закипать при иных

температурах.

Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой упругость ее пара над жидкой и твердой фазами становится одинаковой.

Для чистой воды это условие достигается при $0,007^{\circ}\text{C}$ (практически при нуле градусов). Одинаковое давление пара над раствором и льдом, как уже говорилось, наблюдается при более низких температурах.

Рассмотренные соотношения хорошо выражаются диаграммой состояния воды и водных растворов при обычных температурах и давлениях (рис. 2.1).

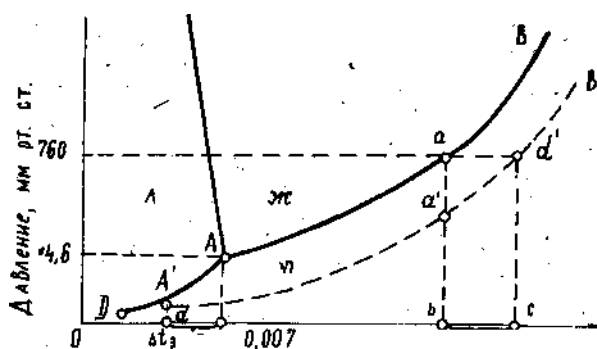


Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды и водных растворов:

AB и $A'B'$ - упругость пара над водой и над раствором соответственно; AD

упругость пара над льдом; Δt_3 и $\Delta t_{\text{кип}}$ - понижение температуры замерзания

и повышение температуры кипения растворов

На оси абсцисс диаграммы откладывается температура, а на оси ординат - давление пара над водой или раствором. В областях, ограниченных кривыми DAC , CAB и DAB устойчивыми фазами воды при данных температурах и давлениях соответственно являются лед, жидкость и пар. При 100°C упругость пара над жидкостью (ордината ab) становится равной внешнему давлению (760 мм рт. ст). При этой температуре давление пара над раствором выражается ординатой $a'b'$. Давление пара раствора становится

равным 760 мм рт. ст. (внешнему давлению) при температуре соответствующей точке c , при которой происходит кипение раствора. Замерзанию чистой воды соответствует температура $+0,007^{\circ}\text{C}$, замерзанию же раствора отвечает точка, d . Давление пара над раствором в этой точке равно ординате $A'd$.

Зависимость между повышением температуры кипения, понижением температуры замерзания и концентрацией раствора определяется законом Рауля, которой математически выражается формулами:

$$\Delta t_3 = K_{\text{кр}}c,$$

$$\Delta t_{\text{к}} = K_3c,$$

где $\Delta t_{\text{к}}$ - повышение температуры кипения раствора;

Δt_3 - понижение температуры замерзания раствора;

$K_{\text{кр}}$ - криоскопическая константа, равная для воды $1,86^{\circ}\text{C}$;

K_3 — эбулиоскопическая константа, равная для воды $0,52^{\circ}\text{C}$;

c - моляльная концентрация раствора.

Для разбавленных растворов электролитов Δt_3 и $\Delta t_{\text{к}}$ определяются в i раз большими величинами, поэтому при их вычислении необходимо пользоваться формулами:

$$\Delta t_3 = iK_{\text{кр}}c,$$

$$\Delta t_{\text{к}} = iK_3c,$$

где i - изотонический коэффициент.

На практике величины понижения температур замерзания; и повышения температур кипения для растворов электролитов, рассчитанные по закону Рауля, отклоняются от экспериментально наблюдаемых значений (табл. 2.1).

Например, для моляльного раствора NaCl при степени диссоциации, равной единице, i будет равно 2, тогда Δt_3 составит: $2 \cdot 1 \cdot 1,86 = 3,72^{\circ}\text{C}$, тогда как экспериментальное значение равно $3,478^{\circ}\text{C}$.

Эти отклонения вызываются силами межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 2.1

Экспериментальные значения Δt_3 для растворов электролитов

Моляльнос	NaCl	KCl	MgSO	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ S	AlCl ₃
0,02	0,073	0,073	0,065	-	-	-	-
0,20	0,731	0,732	-	-	-	0,97	1,324
0,50	-	1,752	1,21	2,487	2,443	5	3,01
1,00	3,478	3,451	0	4,938	4,832	-	5,68

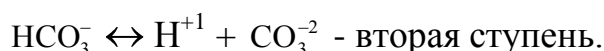
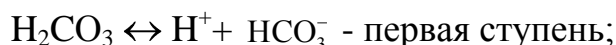
РАЗДЕЛ 3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

Сущность теории электролитической диссоциации заключается в том, что молекулы некоторых веществ (кислот, солей и оснований) в расплавах и растворах подвергаются диссоциации - распаду на положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные анионы. Такие вещества называются электролитами. Все электролиты делятся на сильные, которые полностью распадаются на ионы (редкие щелочи, многие минеральные кислоты и растворимые соли), и слабые, которые диссоциируют только частично. Это вода, гидрат аммиака, H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , органические кислоты и др. Следует помнить, что многие малорастворимые соли и основания считаются слабыми электролитами, однако та часть молекул малорастворимого вещества, которая находится в растворенном состоянии, подвергается полной диссоциации.

3.1. Константа диссоциации. Ионное произведение воды

Константа диссоциации электролитов (K_d) выражает отношение между произведением концентрации ионов, возникших при диссоциации и концентрацией исходного вещества в момент равновесия. (Относится только к слабым электролитам).

Например, угольная кислота, будучи двухосновной, диссоциирует ступенчато:



Первая константа диссоциации угольной кислоты определится соотношением

$$K_{d_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7},$$

и вторая константа диссоциации выразится равенством:

$$K_{d_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}.$$

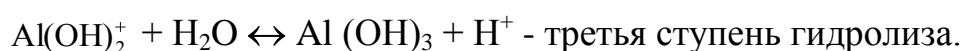
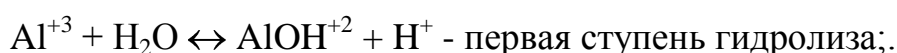
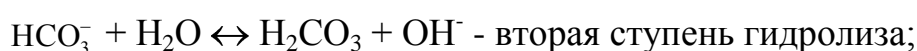
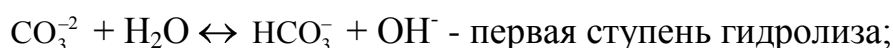
Зная концентрацию углекислого газа в воде, можно по первой константе диссоциации угольной кислоты рассчитать концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и рН воды. Зная рН и концентрацию бикарбонатных ионов, можно рассчитать содержание углекислого газа в воде. Аналогичные расчеты можно сделать и по второй константе диссоциации угольной кислоты. Следует помнить, что при ориентировочных расчетах в уравнение константы диссоциации подставляют концентрации ионов, выраженные в г-ионах на литр, а молекул - в грамм-молекулах (молях) на литр.

Ионным произведением воды (K_b) называется (произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в растворах. Численно при 25°C ионное произведение воды равно 10^{-14} .

$$K_b = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14}.$$

3.2. Гидролиз солей

Гидролизом солей называются реакции ионов соли с ионами воды, сопровождающиеся образованием слабых электролитов и нарушением равновесия диссоциации воды. В растворах солей слабых кислот и сильных оснований при гидролизе возникает щелочная среда, а в растворах солей слабых оснований и сильных кислот возникает кислотная реакция. Например:



Отношение между произведением концентраций возникших при гидролизе ионов к концентрации ионов до гидролиза в момент равновесия называется константой гидролиза (K_r):

$$K_{r_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]},$$

$$K_{r_1} = \frac{[\text{AlOH}^{+2}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{+3}]}.$$

Так как концентрация воды $c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,6$ моль/л - величина практически постоянная, то она входит в значение константы гидролиза.

Если в упомянутых уравнениях числитель и знаменатель дроби умножить на одно и тоже число, то получим:

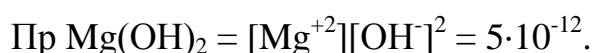
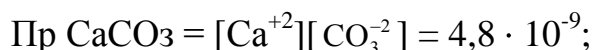
$$K_{r_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{HCO}_3^-}};$$

$$K_{r_1} = \frac{[\text{AlOH}^{+2}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Al}^{+3}][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{B}}}{K_{\text{AlOH}^{+2}}}.$$

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации слабой кислоты. Константа гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, равна отношению ионного произведения воды к константе диссоциации слабого основания.

3.3. Произведение растворимости (Пр)

Произведением растворимости называется произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данной температуре. Это постоянная величина. Например:



3.4. Буферные растворы

Буферными растворами называются растворы, содержащие слабые основания или слабые кислоты и их соли. Примерами буферных растворов могут служить:

- 1) раствор гидрата аммиака и хлористого аммония;
- 2) раствор уксусной кислоты и уксуснокислого натрия.

Природные воды также относятся к буферным растворам, так как всегда содержат слабую угольную кислоту и соли угольной кислоты.

Буферные растворы характеризуются тем, что значение рН этих растворов при разбавлении их водой или добавлении небольших количеств кислот или щелочей практически не изменяется. Это объясняется тем, что в таких растворах почти не изменяется соотношение между концентрациями недиссоциированных молекул слабого электролита и катионов или анионов соли этого электролита.

Состояние равновесия в буферных растворах определяется константой равновесия диссоциации слабого электролита. Например, в растворах $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ или $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]};$$

$$K_{d_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}.$$

Так как соли слабых кислот и оснований являются сильными электролитами, то, очевидно, что концентрации ионов CH_3COO^- , NH_4^+ или HCO_3^- в буферных растворах будут определяться концентрациями соответствующих солей. Тогда концентрации водородных или гидроксильных ионов в рассматриваемых буферных растворах будут равны:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_d c_k}{c_c};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_d[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_d c_o}{c_c};$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{d_1}[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{d_1} c_k}{c_c}.$$

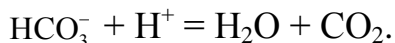
где c_k - концентрация кислоты в моль/л; c_c - концентрация соли в моль/л; c_o - концентрация основания в моль/л. (Концентрация ионов HCO_3^- в природных водах определяется бикарбонатной щелочностью).

Так как соотношения

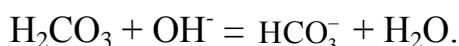
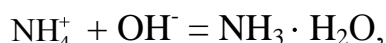
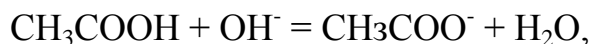
$$c_k : c_c, c_o : c_c \text{ и } c_k : c_c$$

в буферных растворах при разбавлении остаются практически постоянными, то значение рН также практически не изменяется.

При добавлении кислот к буферным растворам ионы водорода вступают в реакцию либо со слабыми основаниями, либо с анионами слабых кислот, образуя малодиссоциирующие соединения:



Точно так же при добавлении щелочей будут происходить реакции:



При этом соотношения, а, следовательно, и рН буферных растворов практически не изменяются.

Из уравнения видно, что концентрация ионов водорода в природной воде определяется соотношением:

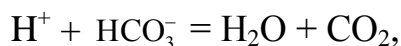
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{д1} c_k}{\text{Щ}_б}$$

и

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \lg \text{Щ}_б - \lg K_{д1} - \lg c_k.$$

При выпуске в водоемы общественного пользования некоторого количества кислот (x г-ион/л) ионы водорода вступают в реакцию с бикарбонатными ионами, содержащимися в воде, вызывая эквивалентное понижение концентрации бикарбонатов, т. е. бикарбонатной щелочности воды – $\text{Щ}_б$.

Концентрация угольной кислоты при этом повышается:



поэтому концентрация водородных ионов и рН воды будет определяться следующим образом:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{д1} (c_k + x)}{(\text{Щ}_б - x)}.$$

При выпуске в водоемы общественного пользования щелочей гидроксильные ионы (y г-ион/л) вступают в реакцию с эквивалентным количеством угольной

кислоты. При этом произойдет понижение концентрации угольной кислоты и повышение бикарбонатной щелочности воды:



Концентрация водородных ионов и рН воды будет определяться соотношением:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д}_1} (c_{\text{к}} - y)}{(\text{Щ}_6 + y)}.$$

При выпуске в водоемы кислот значение рН воды не должно быть ниже 6,5 (соответственно концентрация $[\text{H}^+]$ не должна быть выше $10^{-6,5}$ г-ион/л). При выпуске щелочей рН воды не должен превышать 8,5 и соответственно концентрация ионів $[\text{H}^+]$ - не ниже $10^{-8,5}$ г-ион/л.

Подставляя указанные значения рН в уравнения, определяют допустимые к выпуску в водоемы количества кислот (x) или (y) щелочей в г-ион/л.

РАЗДЕЛ 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Процессы окисления-восстановления имеют большое теоретическое и практическое значение. Они повседневно протекают в окружающей нас природе. Примерами их могут служить реакции окисления органических веществ, гниение, фотосинтез, коррозия металлов. Многие окислительно-восстановительные реакции используются в практической деятельности: процесс горения, восстановление металлов из руд, электролиз и др.

Различные методы очистки природных и сточных вод также основаны на применении окислительно-восстановительных процессов. К ним относятся: химические способы обескислороживания воды, обезжелезивание

и обезмарганцовывание воды, обеззараживание ее химическими веществами, процесс дехлорирования воды, очистка сточных вод на биоокислителях и др.

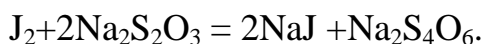
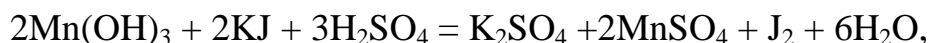
Окислительно-восстановительные реакции используются при анализе вод, например, при определении концентрации растворенного кислорода, при определении окисляемости воды, содержащегося в воде закисного железа, активного хлора и других веществ.

Остановимся на некоторых конкретных примерах.

Химическое обескислороживание воды для паровых котлов высоких параметров чаще всего осуществляется дозированием сульфита натрия или гидразингидрата или фильтрованием воды через железостружечные фильтры:



При определении кислорода, растворенного в воде, его связывают гидрозакисью марганца: $4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Mn}(\text{OH})_3$. После этого производят растворение $\text{Mn}(\text{OH})_3$ в серной кислоте. Йод, выделившийся из йодида калия, прибавленного к пробе вместе с едким натром, титруют тиосульфатом натрия:



1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованного на титрование раствора, отвечает 0,1 мг-экв или 0,8 мг кислорода.

При хлорировании воды активный хлор окисляет содержащиеся в воде вещества, в том числе бактерии. Введение в воду повышенных доз хлора приводит к необходимости удаления его избытка. Это осуществляется либо добавлением к воде сульфита натрия, либо фильтрованием через фильтры, загруженные активированным углем:





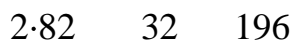
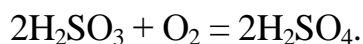
Многие процессы, протекающие при смешивании сточных вод, в цеховых коллекторах, являются окислительно-восстановительными. В этих случаях нередко возникает потребность в определении либо объемного соотношения сточных вод, в которых они должны быть смешаны для обеспечения полноты реакции окисления-восстановления, либо в определении концентрации окислителя или восстановителя в воде после смешения сточных вод. Например, травильный цех завода сбрасывает 100 м³/ч сточных вод, содержащих 30,4 г/л FeSO₄ и 7,84 г/л H₂SO₄: Второй цех завода сбрасывает 50 м³/ч сточных вод, содержащих 6,32 г/л перманганата калия. При смешении стоков произойдет реакция:



Из уравнения видно, что для полного восстановления 6,32·50 = 316 кг перманганата калия потребуется 7,84·100 = 784 кг серной кислоты и 1520 кг ферросульфата. В результате реакции в смешанном потоке (150 м³/ч) будет содержаться 1520 кг FeSO₄, 174 кг K₂SO₄, 2000 кг Fe₂(SO₄)₃ и 302 кг MnSO₄, что составит: FeSO₄ - 10,13 г/л, K₂SO₄ - 1,16 г/л, Fe₂(SO₄)₃ - 13,3 г/л и MnSO₄ - 2,01 г/л.

При выпуске сточных вод в водоемы можно рассчитать понижение концентрации растворенного кислорода на основе окислительно-восстановительных процессов. Например, в проточный водоем сбрасываются сточные воды, содержащие 41 мг/л сернистой кислоты. На один объем сточных вод приходится 4 объема речных. Концентрация кислорода в речной воде составляет 8 мг/л.

Реакция взаимодействия кислорода с сернистой кислотой протекает по уравнению:



На окисление 41 мг H_2SO_3 расходуется 8 мг кислорода. Обозначим:
 $[\text{O}_2]_c$ - концентрация кислорода после смешения сточных вод с речными;
 $[\text{O}_2]_н$ - начальная концентрация кислорода в речной воде; [
 $[\text{O}_2]_п$ - кислород, поглощаемый 1 л сточной воды;
 Q_p - расход речной воды, $\text{м}^3/\text{ч}$; q — расход сточной жидкости, $\text{м}^3/\text{ч}$.
Тогда:

$$[\text{O}_2]_c = \frac{[\text{O}_2]_н Q_p - [\text{O}_2]_п q}{Q_p + q} = \frac{32 - 8}{5} = 4,8 \text{ мг/л.}$$

Окислительно-восстановительные реакции, как видно из приведенных примеров, представляют собой реакции, сопровождающиеся образованием или разрушением полярных валентных связей. Следовательно, при этом происходит изменение степени окисления элементов. Степень окисления или окислительное число элемента не всегда совпадает с его валентностью.

Процессы окисления-восстановления сопряжены, т.е. протекают одновременно. Тот атом или ион, от которого оттягиваются связующие электронные пары, является восстановителем, а процесс носит название окисления, тот атом или ион, к которому перемещаются электронные пары от восстановителя, является окислителем, а процесс носит название восстановления.

а) Окислительно-восстановительные потенциалы

При протекании любого окислительно-восстановительного процесса между восстановленной формой вещества, содержащей большее количество электронов (более электроотрицательной), и окисленной формой, содержащей меньшее количество электронов (более электроположительной), возникает окислительно-восстановительный или redox-потенциал (от reduction - восстановление, oxydation - окисление).

Например, при реакции $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^{+1} + 4\text{e}^{-}$, между восстановленной (кислород воды) и окисленной формами кислорода (молекулярный кислород) устанавливается определенный окислительно-

восстановительный потенциал. Если в данную систему (кислород—вода) (погрузить электрод из инертного металла, например, платины, то окисленная и восстановленная формы кислорода при этом распределятся между средой и поверхностью электрода, на котором возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным потенциалом. Следовательно, окислительно-восстановительным потенциалом называется потенциал, возникающий на инертном электроде, погруженном в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму данного вещества.

Окислительно-восстановительные потенциалы, измеренные при стандартных условиях (активности окислителя и восстановителя, равной одному грамм-иону в 1000 г воды, при температуре 25°C и давлении, равном 1 атм), называются стандартными потенциалами и обозначаются E° . Активность всех твердых веществ принимается за единицу. Располагая окислительно-восстановительные процессы в порядке возрастания потенциалов, получают ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Этот ряд имеет большое теоретическое и практическое значение.

1. Окисленная форма вещества с большим редок-потенциалом является окислителем для всех восстановленных форм с более низким потенциалом, и наоборот. Например, кислород в кислой среде ($E^\circ = 1,23 \text{ В}$) является окислителем серебра, ртути, ионов йода, тиосульфата и т.д. при стандартных условиях. Молекулярный водород является восстановителем всех окисленных форм веществ с более высокими значениями редок-потенциалов. Следовательно, величины окислительно-восстановительных потенциалов (E°) (позволяют определить возможность или невозможность протекания данной окислительно-восстановительной реакции, и, значит, возможность сосуществования тех или иных веществ в данной среде. Так, в воде в присутствии растворенного кислорода невозможно нахождение сероводорода.

2. Значение redox-потенциала для двух одновременно протекающих окислительно-восстановительных процессов, указанных в ряду стандартных потенциалов, может быть вычислено по разности потенциалов отдельных элементарных процессов. Например, redox-потенциал реакции: $O_2 + 2H_2S = 2H_2O + 2S$ равен:

$$E^\circ = 1,23 - (+ 0,14) = 1,09 \text{ В.}$$

Если окислительно-восстановительная реакция протекает не при стандартных условиях, то окислительно-восстановительный потенциал может быть вычислен по формуле Нернста:

$$E_x = E^\circ + \frac{RT}{nF} = E^\circ + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,3}{96484 \cdot n} \lg K = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K ,$$

где E_x - искомый потенциал;

E° - стандартный потенциал;

R - универсальная газовая постоянная (8,314 Дж./моль·град);

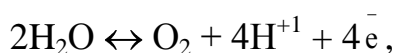
T - температура в градусах Кельвина;

F - число Фарадея (96 484 Кл);

n - число электронов, участвующих в процессе;

K - величина, совпадающая по форме с константой равновесия, отвечающая действительным концентрациям веществ в системе.

Окислительно-восстановительные потенциалы процессов, в которых принимают участие водородные или гидроксильные ионы, зависят от рН среды. Пусть окислительно-восстановительный процесс протекает по уравнению:



для него константа равновесия составит:

$$K = \frac{[O_2][H^{+1}]^4}{[H_2O]^2},$$

так как концентрация воды есть величина постоянная, которую можно объединить с величиной K , а концентрация кислорода зависит от его парциального давления, то:

$$K_1 = p_{O_2} [H^+]^4.$$

Следовательно, при $p = 1$ атм:

$$E_x = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K_1 = E^\circ + \frac{0,059}{4} \lg [H^+]^4 = E^\circ + 0,059 \lg [H^+]^4 = E^\circ - 0,059 \text{ рН}.$$

Величины редокс-потенциалов кислорода и водорода при различных значениях рН раствора приведены на рис. 4.1.

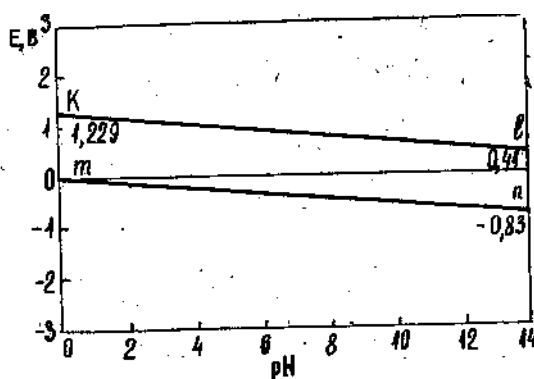
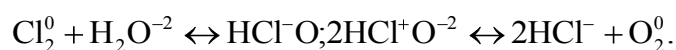


Рис. 4.1. Окислительно-восстановительные потенциалы водорода и кислорода

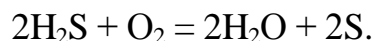
при различных значениях рН среды:

Kl — редокс-потенциалы кислорода (O_2); *mn* — редокс-потенциалы водорода (H_2)

Зона диаграммы, ограниченная линиями *Kl* и *mn*, отвечает электрохимической устойчивости воды при различных значениях рН. При потенциалах, лежащих выше линии *Kl*, например, при наличии в воде более сильных, чем кислород окислителей, вода будет подвергаться окислению, сопровождающемуся выделением кислорода. Так, при действии свободного хлора на воду, хлор будет восстанавливаться до ионов Cl^- , а кислород воды будет окисляться до свободного кислорода:



При потенциалах, лежащих ниже линии *mn*, например, при наличии в воде восстановителей, растворенный кислород, отбирая электроны от восстановителей, будет переходить в ионное состояние. Так, при введении в воду сероводорода ($E^\circ = 0,14 \text{ В}$) произойдет реакция:



Следовательно, любые вещества, поступающие в водоемы, будут поглощать растворенный в воде кислород и окисляться им, если их redox-потенциал будет ниже потенциала кислорода. Обеззараживание воды может быть осуществлено веществами с redox-потенциалами более высокими, чем потенциал кислорода в нейтральной среде ($+0,82 \text{ В}$), в присутствии которого могут существовать аэробные, в том числе патогенные бактерии.

РАЗДЕЛ 5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы образуются в том случае, когда одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе и между ними имеется граница раздела. Среда, в которой находится раздробленное (диспергированное) вещество, называется дисперсионной средой, а раздробленное вещество в виде частиц разных размеров – дисперсной фазой. Дисперсионные системы представляют основу всего биологического мира, велика их распространенность и в технике.

Дисперсионные системы, прежде всего, классифицируются по размеру частиц дисперсной фазы: грубодисперсные системы (диаметр частиц $10^{-7} \div 10^{-5} \text{ м}$), коллоидные системы ($10^{-9} \div 10^{-7}$) и истинные растворы ($<10^{-9}$).

5.1. Грубодисперсные системы

К грубодисперсным относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размеры $\geq 10^{-5} \text{ м}$. К ним относятся эмульсии, пены, суспензии, порошки. *Эмульсиями* называются грубо дисперсные системы из

несмешивающихся жидкостей (Ж/Ж). В таких системах одна жидкость (дисперсная фаза) взвешена в другой (дисперсной среде) в виде капелек. Размеры капелек могут достигать 5000 мкм и более. Эмульсии имеют выраженную поверхность раздела, неустойчивы и нуждаются в стабилизаторах (эмульгаторах). Главным фактором их устойчивости является заряд. 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).

Устойчивую и концентрированную эмульсию можно приготовить лишь при добавлении стабилизатора (эмульгатора). В зависимости от типа желаемой эмульсии следует брать гидрофильные и гидрофобные эмульгаторы, которые не только сообщают капельками эмульгируемой жидкости заряд, но, главным образом, создают вокруг них своеобразную оболочку, препятствующую коалесценции¹. Гидрофильные эмульгаторы необходимы для стабилизации эмульсий типа м/в. Молекулы гидрофильных эмульгаторов будут находиться большей своей частью в воде. В результате вокруг капельки масла образуется сплошной слой эмульгатора, сообщающий ей некоторую гидрофильность и повышающий ее устойчивость (рис. 5.1). Гидрофобные эмульгаторы стабилизируют эмульсии типа в/м: их молекула, находящаяся большей своей частью в дисперсионной среде (масле), удерживается на поверхности капелек воды своей гидрофильной группировкой (рис. 5.2). В результате вокруг каждой капельки воды образуется плотная оболочка из молекул эмульгатора, препятствующая слиянию дисперсной фазы (воды).

Эмульгаторы разных классов соединений могут сообщать системе различную степень дисперсности (табл.5.1). Тип эмульсии определяется добавленным стабилизатором: если к смеси равных объемов воды и бензола добавить гидрофильный эмульгатор, то образуется эмульсия

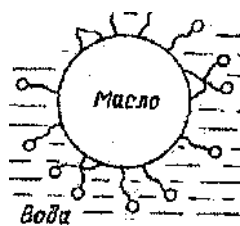


Рис. 5.1. Эмульсия типа м/в - гидрофильный эмульгатор

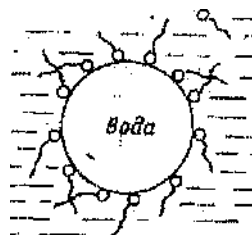


Рис. 5.2. Эмульсия типа масло в/м - гидрофобный эмульгатор

типа м/в, добавление гидрофобного эмульгатора приводит к возникновению эмульсии типа в/м. Образование эмульсии происходит и при отмывании жирных пятен мылом.

¹ Коалесценция - самопроизвольное слияние капелек в дисперсной фазе. Этот процесс может привести к разрушению эмульсии и разделению ее на два жидких слоя

По своему строению к эмульсиям приближаются *пены*. Пены характеризуются сплошным ячеистым строением и наличием газовой дисперсной фазы. Устойчивые пены образуются в присутствии поверхностно-активных веществ (мыла, белки и т.п.). Примером практического использования пенообразования являются огнетушители (дисперсная фаза – CO₂). Пенообразование используется также для обогащения руд способом флотации.

К грубодисперсным системам могут быть отнесены также *суспензии* и *порошки* (например, минеральные удобрения, пылевидные топлива, сухие краски, сажа, цемент, мел, мука и др.). Размеры частиц порошков колеблются в широких пределах (от 0,1 до 200 мкм).

Суспензиями называются грубодисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой - твердое

вещество. Суспензии, как правило, *седиментационно неустойчивы* и твердая фаза оседает (или всплывает, в зависимости от плотности твердой фазы) под действием силы тяжести частиц. Примером суспензий могут служить суспензии минеральных частиц в воде, сажи в воде и др.

Дисперсные системы, у которых дисперсионной средой является газ, называются *аэрозолями*. Диспергированным веществом в аэрозолях могут быть частицы твердого вещества (дым и др.), а также капельки жидкости (облака, туман и др.). Устойчивость аэрозолей объясняется наличием электрического заряда, возникающего на поверхности раздела двух фаз, а, кроме того, каждая частичка твердого или жидкого вещества адсорбирует на своей поверхности газ, в результате чего образуется оболочка, которая препятствует их объединению и, следовательно, быстрому оседанию.

Аэрозоли широко применяются в военном деле (дымовые завесы и др.), в сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства (распыление различных дезинфицирующих веществ: инсектицидов, гербицидов и т. п.). При разжигании костров в садах над определенным участком земли образуется стелющийся слой дыма, который задерживает теплоотдачу земли. На частицах аэрозоля, окутывающих деревья, происходит интенсивная конденсация водяных паров, и при этом выделяется скрытая теплота парообразования. Это предохраняет растения от замерзания.

Некоторые аэрозоли могут быть вредны для здоровья человека. Дым производства загрязняет рабочие помещения и окрестности предприятий, уничтожает растительность. В промышленных городах при наличии в атмосфере больших количеств аэрозолей (дыма, пыли и т.п.) и влажности воздуха происходит образование туманов (например, в Лондоне; в местностях, где происходили извержения вулканов и т.п.). Пыль, образующаяся при работе дробильных машин, создает антисанитарные условия для труда человека. Очень опасны аэрозоли, содержащие мельчайшие частички оксидов некоторых металлов (Pb, Zn и др.), кремнезема (SiO_2), которые, попадая в легкие, разрушают легочную ткань, а

также понижают сопротивляемость организма в отношении легочных инфекций. Образование аэрозолей в угольных шахтах, мукомольных и сахарных предприятиях может вызывать взрывы. Взрывы могут быть локализованы добавлением к указанным аэрозолям какой-нибудь индифферентной пыли. Так, например, в шахтах подвешивают ящики с известковой пылью, которая высыпается при локальном взрыве, и ограничивает его дальнейшее распространение.

Дымовые газы представляют собой аэрозоли. Очистка дымов не может быть обеспечена обычными механическими методами. Поэтому используются электрические свойства дыма как коллоидной системы. Частицы дымов обладают зарядом, который легко образуется при адсорбции ионов, но заряд этих частиц невелик и может быть разного знака в связи с различным химическим составом частиц. Для очистки дымовых газов используется электрофорез, который проводится при очень больших напряжениях (порядка десятков тысяч вольт). При этом катод, который расположен обычно в середине специальных газовых камер, служит источником сильного потока электронов, ионизирующих газ, благодаря чему частицы дыма получают большой и всегда отрицательный заряд и быстро переносятся к аноду, которым служат стенки камеры. Со стенок камеры массы пыли оседают на дно.

5.2. Коллоидные системы

Коллоидные частицы имеют весьма малые размеры ($10^{-9} \div 10^{-7}$ м) и поэтому участвуют в броуновском движении, в то же время они обладают заметной скоростью диффузии ($10^{-1} \div 10^{-3}$ см²/с), что способствует выравниванию концентрации частиц по объему. Кроме того, если раздробить 1 см³ вещества до размера коллоидной частицы, то суммарная площадь всех граней дисперсной фазы составит от 60 до 600 м². В этом случае частицы приобретают избыточную энергию, вследствие чего увеличивается адсорбция. Коллоидные растворы – принципиально неустойчивые системы.

Они стремятся к самопроизвольному уменьшению межфазной поверхности, то есть к снижению дисперсности.

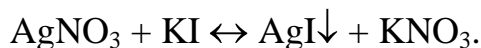
Свойство коллоидных систем увеличивать размер частиц путем их агрегации называется *агрегативной неустойчивостью*. Агрегативная неустойчивость преодолевается путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы, за счет чего на границе раздела фаз формируется скачок потенциала. Благодаря этому коллоидные системы обладают весьма высокой агрегативной устойчивостью, что при малых размерах частиц способствует седиментационной устойчивости, так как гравитационная сила, вызывающая седиментацию, нивелируется силами диффузии.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные растворы можно подразделить на *лиофобные* (частицы дисперсной фазы практически не взаимодействуют с дисперсионной средой) и *лиофильные* коллоиды (растворы высокомолекулярных соединений), которые могут образовываться самопроизвольно, благодаря сильному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Они способны сохранять агрегативную устойчивость без стабилизатора в двухкомпонентном растворе. Лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так, мыла и многие глины (например, бентонитовая) самопроизвольно «распускаются» в воде, а ВМС растворяются в «хорошем» растворителе до отдельных макромолекул и представляют собой истинные растворы. При длительном хранении гидрофильные золи переходят в гели. Структура геля такова, что мицеллы не разрушаются, а просто связываются друг с другом, образуя своеобразные ячейки, внутри которых сохраняются молекулы воды. Гель можно высушить, превратив его в твердый коллоид.

Все процессы обратимы: золь \leftrightarrow гель \leftrightarrow твердый коллоид.

5.2.1. Строение коллоидных частиц

Строение коллоидных частиц удобнее рассматривать, если проследить процессы образования частиц на примере образования коллоидной частицы AgI:



Молекулы AgI объединяются в практически нерастворимые частицы, в которых ионы Ag^+ и I^- образуют кристаллическую решетку. Если AgNO_3 и KI взяты в эквивалентных количествах, то частицы-кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц, и быстро выпадают в осадок.

Если же одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно

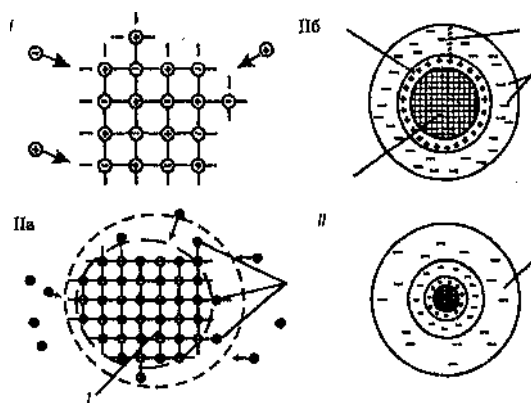


Рис. 5.3. Образование мицеллы AgI в избытке AgNO_3 : I-образование ядра по типу кристаллической решетки; II - образование адсорбционного слоя;

а - присоединение к ядру потенциалопределяющих ионов, достраивающих кристаллическую решетку;

1 - электронейтральное ядро; 2 - зона достройки ядра потенциалопределяющими ионами; б - адсорбция противоионов: 3 – адсорбционный слой; 4 - противоионы адсорбционного слоя; III- завершение построения коллоидной мицеллы; 5 – диффузный слой, состоящий из противоионов, не вошедших в адсорбционный слой гранулы

служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgI. При избытке AgNO_3 в растворе будут находиться ионы Ag^+ и NO_3^- .

Построение кристаллической решетки AgI согласно *правилу Панета-Фаянса* может идти только за счет ионов, входящих в ее состав, в данном случае - за счет ионов Ag^+ . Ионы Ag^+ будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра, входя в его структуру, и, сообщая ему электрический заряд (рис. 5.3-И), определяющий, так называемый, электротермодинамический потенциал. В связи с этим, ионы, достроившие кристаллическую решетку ядра, называются потенциалопределяющими ионами (рис. 5.3-Па). Величина электротермодинамического потенциала (ϕ или E-потенциала) у многих коллоидных частиц достигает 1 В. Частицы с таким высоким зарядом будут притягивать оставшиеся в растворе противоположно заряженные ионы NO_3^- (противоионы) (рис. 5.3-Пб).

В процессе адсорбции противоионов устанавливается динамическое равновесие между адсорбированными и свободными ионами. Основная часть всех противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, образует вместе с потенциалопределяющими ионами адсорбционный слой или плотную часть *двойного электрического слоя*. Ядро и адсорбционный слой вместе составляют *гранулу*.

Потенциалопределяющие ионы создают поверхностный заряд; противоположный по знаку заряд сосредоточен в жидкой фазе. Разность потенциалов между твердой фазой и раствором - термодинамический потенциал - имеет какое-то определенное значение E (ϕ). По мере удаления от поверхности твердой фазы термодинамический потенциал уменьшается. В адсорбционном слое он уменьшается по прямой, как в плоском конденсаторе. В диффузном же слое снижение потенциала происходит по кривой, так как противоионы в нем распределены неравномерно.

Наибольший интерес представляет потенциал на границе скольжения. При движении дисперсной фазы в электрическом поле (электрофорезе) часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается вместе с ней. Потенциал на границе скольжения определяет скорость

перемещения фаз при наложении электрического поля, т.е. является причиной всех электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название *электрокинетического или ζ - потенциала*. Электрокинетический потенциал является частью термодинамического потенциала. Значение его определяется числом противоионов диффузного слоя. Если по каким-либо причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит за границу скольжения, в адсорбционный слой. Термодинамический потенциал (φ) при этом не изменится, а электрокинетический - уменьшается. Чем меньше толщина диффузного слоя, тем больше противоионов этого слоя перейдет за границу скольжения и тем меньше станет значение электрокинетического потенциала. Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и φ -потенциал, но величина его меньше и зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Так, если 90% их адсорбировано, то потенциал гранулы составит 10% от φ -потенциала.

Гранула вместе с диффузным слоем образует *мицеллу* (рис. 5.4).

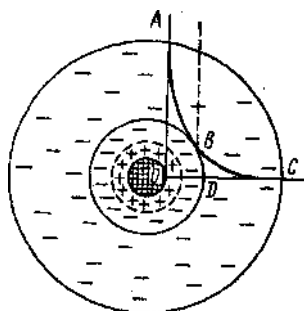
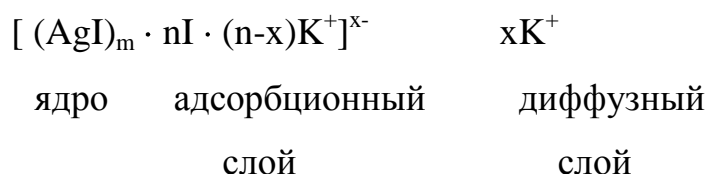


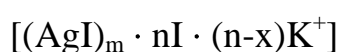
Рис. 5.4. Падение электрических потенциалов мицеллы: OA - максимальный электродинамический потенциал на поверхности ядра мицеллы; AB - падение потенциала в адсорбционном слое; DB - электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) на поверхности гранулы; BC - падение потенциала в диффузном слое

Устойчивость коллоидных растворов обусловлена присутствием стабилизатора, т.е. электролита, и зависит от величины заряда гранулы. Чем выше этот потенциал, тем сильнее оказываются силы взаимного отталкивания частиц. Исходя из строения коллоидных мицелл AgI в избытке

AgNO₃, легко представить строение других мицелл. Строение мицелл AgI в избытке KI можно изобразить схемой:



Потенциалопределяющими ионами являются I⁻, а противоионами - K⁺. Если все противоионы K⁺ из диффузного слоя переместятся в адсорбционный, то потенциал снизится до нуля и гранула станет электронейтральной (или изоэлектрической):

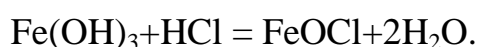


Строение мицеллы Fe(OH)₃

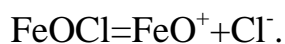
Гидроксид железа (III) образуется при гидролизе хлорида железа (III):



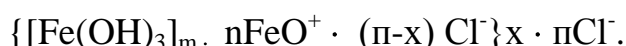
Продукты реакции взаимодействуют между собой:



Образующая хлорокись железа является стабилизатором:



Потенциалопределяющим ионом будет FeO⁺, так как ион Cl⁻ не входит в состав ядра коллоидных частиц, отсюда их строение должно быть



5.2.2. Оптические свойства коллоидных растворов

Отражение света поверхностью частиц возможно только в грубодисперсных системах (суспензиях, эмульсиях). Размеры частиц таких систем значительно больше, чем длина волны видимого света. Отражение света проявляется в мутности таких дисперсных систем как в проходящем, так и при боковом освещении.

Коллоидные частицы по размерам меньше, чем длина полуволны видимого света и поэтому рассеяние света обусловлено его дифракцией. Коллоидные частицы нельзя увидеть в оптический микроскоп. Для этих целей используется ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе. При освещении коллоидного раствора сбоку ярким и тонким лучом света рассеянный отдельными коллоидными частицами свет виден в микроскопе как светящиеся точки на темном фоне. Это свечение было названо *опалесценцией*. Концентрация коллоидного раствора должна быть очень мала, иначе в микроскопе будет видна сплошная светящаяся полоса (конус Тиндаля), а не отдельные точки.

Рассеянный белый свет богаче короткими волнами, то есть при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы имеют синеватую окраску. В проходящем же свете они окрашиваются в красноватый цвет.

5.2.3. Коагуляция коллоидов

Процесс слипания коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Её можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Прибавление электролита к коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется коагулянтом, а ион, вызывающий этот процесс - коагулятором.

Закономерности коагуляции можно объединить в общие правила.

1. Все электролиты вызывают коагуляцию коллоидных растворов при увеличении концентрации до некоторого значения. Минимальная концентрация, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*.

2. Коагулирующим действием обладает ион, который имеет заряд, одноименный с зарядом противоионов мицеллы..

3. Ионы высшей валентности вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях, чем ионы низшей валентности. По сравнению с одновалентным ионом коагулирующая способность двухвалентного будет больше в несколько десятков раз, а трехвалентного - в несколько сот раз.

4. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений всегда обладают более высокой коагулирующей способностью.

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал, и коагуляция наступает при его определенном значении - *критическом потенциале*. В большинстве случаев критический потенциал равен 0,03 В.

Коагуляционные процессы часто происходят в природе. Такие реки как Волга, Дунай, Нил при впадении в море образуют очень плодородную дельту. В речной воде всегда содержатся коллоидные частицы ила, глины или почвы. При смешивании речной воды с соленой морской начинается коагуляция этих частиц, а уменьшение скорости течения воды способствует оседанию агрегатов коллоидных частиц, которые оседают в устье рек, образуя мели и острова.

5.2.4. Коагуляция в процессе водоподготовки

Органические примеси, находящиеся в природных водах, создают в основном коллоидные системы. Как правило, их частицы несут отрицательный заряд. Наличие органических коллоидов в воде затрудняет некоторые процессы подготовки воды для паросиловых установок, а также и процессы самой генерации пара. В связи с этим водоподготовка предусматривает удаление коллоидных примесей из природных вод. Удаление их фильтрованием воды через какие-либо механические фильтры невозможно, так как размеры коллоидных частиц слишком малы. Поэтому удаление коллоидных примесей проводят коагуляцией.

Коагуляция осуществляется с помощью реагентов-коагулянтов, обычно сульфатов алюминия или железа. Эти соли, вводимые в определенных

количествах в очищаемую воду, подвергаются гидролизу с образованием соответствующих труднорастворимых гидроксидов $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Последние в процессе образования дают коллоидные растворы, частицы которых несут заряд, обратный по знаку заряду органических коллоидных частиц, т.е. положительный. В результате осуществляется процесс взаимной коагуляции: при взаимодействии двух коллоидных систем происходит уменьшение заряда, дегидратация и, наконец, укрупнение частиц. Образующиеся при этом крупные хлопья могут быть легко удалены с помощью фильтрования.

РАЗДЕЛ 6. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ВОД

Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих непосредственно в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального цикла круговорота воды, со способностью воды к растворению различных газов и минеральных солей, а также с тем, что любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды смываются с суши всевозможные твердые частицы. Кроме того, вода в силу своего широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве, в быту подвержена и непосредственному антропогенному загрязнению. Вместе с тем, будучи естественной средой обитания живых организмов (гидробионтов), вода находится в динамически равновесном состоянии обмена биогенными веществами с водной биотой. Присутствие загрязняющих веществ в водной среде, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных живых организмов и на функционирование всей водной экосистемы.

Вмешательство человека в гидродинамический режим водообмена и переноса масс воды также оказывает значительное влияние на водные экосистемы.

Все эти сложные взаимопереплетающиеся процессы воздействия человека на природную водную среду, реакции водной биоты на эти воздействия и, в конечном счете, влияние происходящих в водных экосистемах изменений на человека определяют неослабевающее внимание исследователей к изучению химии и экологии природных вод.

6.1. Природная вода как многокомпонентная дисперсная система

В процессе своего естественного круговорота вода соприкасается с большим числом различных минералов, органических соединений и газов. В силу этого природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ. Соответственно под химическим составом природных вод подразумевается весь набор растворенных газов, минеральных солей и органических соединений.

В гидрохимии компоненты химического состава природных вод делятся на шесть групп:

1. Главные ионы (макрокомпоненты), к которым относятся K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- (CO_3^{-2}). Содержание их в пресных поверхностных водах изменяется в широких пределах. Главные ионы поступают в природные воды из горных пород, минералов, почвы, а также в результате производственной деятельности человека. Обычно ионная сила пресных поверхностных вод не превышает 0,01.

Интересно отметить, что в открытом океане независимо от абсолютной концентрации соотношения между главными компонентами основного солевого состава остаются примерно постоянными.

2. Растворенные газы (O_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и др.). Концентрация газов воде определяется их парциальным давлением и константой Генри.

3. Биогенные вещества, главным образом соединения азота и фосфора. Их концентрация в пресных поверхностных водах изменяется в очень широких пределах: от следов до 10 мг/л. Наиболее важными источниками

биоогенных элементов являются внутриводоемные процессы и поступление с поверхностным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

К биоогенным элементам относят также соединения кремния, находящегося в воде в виде коллоидных или истинно растворенных форм кремниевой и поликремниевой кислот, и железа, находящегося в природных водах в основном в форме микроколлоидного гидроксида или в виде фульватных комплексов.

4. Микроэлементы. В эту группу входят все металлы, кроме главных ионов и железа (Cu^{+2} , Mn^{+2} , другие ионы переходных металлов), а также анионы (Br^- , F^- , I^- и др.), встречающиеся в природных водоемах в очень малых концентрациях.

5. Растворенные органические вещества (РОВ), по существу, органические формы биоогенных элементов. Эта группа веществ включает различные органические соединения: органические кислоты, спирты, альдегиды и кетоны, сложные эфиры, в том числе эфиры жирных кислот (липиды), фенолы, гуминовые вещества, ароматические соединения, углеводы, азотсодержащие соединения (белки, аминокислоты, амины) и т.д. Ввиду сложности определения индивидуальных органических веществ, их многообразия и малых природных концентраций для количественной характеристики РОВ используют косвенные показатели: общее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{орг}}$, $\text{P}_{\text{орг}}$, перманганатную или бихроматную окисляемость воды (**ХПК**), биохимическое потребление кислорода (**БПК**).

6. Токсичные загрязняющие вещества – тяжелые металлы, нефтепродукты, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), фенолы и т.д.

Примеси природных вод по их физико-химическим свойствам можно разделить на 3 группы:

К первой относятся вещества, полностью растворяющиеся в воде, они находятся в воде в виде молекул и ионов. По внешнему виду эту воду нельзя

отличить от чистой, лишенной примесей, воды. Обычными видами фильтров примеси не задерживаются.

Ко второй группе относятся примеси, образующие с водой коллоидные системы. Частички этих примесей состоят из целого ряда слипшихся молекул. Например, мыло в воде дает частицу, состоящую примерно из 50 молекул. Коллоидные системы образуются из практически нерастворимых в данной жидкости веществ.

В воде могут находиться в коллоидном состоянии вещества минерального происхождения [SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$] и органического происхождения (гуминовые вещества, фульвокислоты и др.). Последние могут придавать воде окраску от желтой до бурой.

К третьей группе относятся примеси, образующие с водой взвеси. К ним относятся частицы песка, глины, органической материи, которые смываются с поверхности почвы дождем, при таянии снега и льда и поступают со сточными водами.

Отличительной чертой таких примесей является их способность осаждаться при продолжительном отстаивании. Бумажными фильтрами они задерживаются, задерживаются частично и песчаными фильтрами.

Природная вода – принципиально негетерогенная среда из-за присутствия в ней большого числа взвешенных частиц и микропузырьков газа. Взвешенные твердые частицы в природных водах могут различаться по размерам.

Размер взвешенных частиц и микроорганизмов

Частица	Диаметр, мк
Микроколлоиды	0,003-0,01 (30-ЮОА)
Коллоиды	0.01-1
Седиментные частицы	1-3
Вирусы	0.01-0.03
Бактерии	0.5
Микроволокна	1-50
Молекулы	0.001
Макромолекулы	0,01

Для частиц размером менее 10 мк скорость осаждения меньше 0,01 см/с. При наличии даже слабого перемешивания и конвективных потоков эти частицы равномерно распределены по всей толще воды.

6.2. Неорганические и органические примеси природных вод

Из неорганических веществ в воде присутствуют растворимые в воде хлориды, сульфаты, карбонаты, нитраты, нитриты, фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Именно растворимые вещества играют главную роль в формировании качества среды обитания гидробионтов, непосредственно включаясь в обмен веществ.

К другой группе неорганических веществ относятся малорастворимые окислы, соли, гидроокиси и другие формы различных металлов и неметаллов. Однако возможны условия, при которых эти соединения могут превратиться в растворимые соединения, и тогда они станут активно влиять (часто неблагоприятно) на обмен веществ водных организмов.

Нормальное содержание растворенных веществ для каждого водоема индивидуально, к тому же оно может изменяться в течение года в зависимости от сезона, водности, деятельности гидробионтов, причем весьма значительно.

Катионы.

Натрий обычен в природных водах и участвует в формировании солености воды, в пресных водах его соли (вместе с другими растворенными солями) составляют не более 0,05%. Содержание Na увеличено в хозяйственно-фекальных и производственных сточных водах.

Калий. Обычно его меньше, чем натрия. Изотоп ^{40}K участвует в создании природной радиоактивности вод. Содержание K может увеличиваться в результате смыва с сельхозплощадей и в некоторых видах сточных вод.

Кальций. Соли Ca обычны в воде, их концентрация определяется гидрогеологическими условиями и зависит от равновесия углекислых солей и концентрации CO₂. В жестких водах при уменьшении концентрации CO₂ в воде CaCO₃ выпадает в осадок.

Магний. Магниевые соли постоянно присутствуют в грунтовых и поверхностных водах, как и соли кальция. Их обычно не больше, чем солей кальция. Избыток Mg нежелателен в питьевой воде.

Алюминий. Содержится в природных водах в малых концентрациях, не более десятых долей микрограмма на 1 л. Ему обычно сопутствует железо. Соли Al гидролизуются и выпадают в виде осадка гидроокиси. В кислой среде - катионы Al³⁺, в щелочной – алюминат-ион. Содержание Al необходимо проверять в водах, подвергающихся очистке с применением алюминиевых солей, при контроле работы станций водоподготовки, а также в стоках, где он является частью примесей.

Железо. Это один из наиболее распространенных элементов в земной коре и практически всегда присутствует в пресных водах в растворимых и нерастворимых формах. В связи с большой биологической ролью Fe рассматривается вместе с биогенными элементами.

Анионы. Хлориды - обычные компоненты поверхностных вод, наряду с сульфатами и карбонатами определяющие соленость. Во многих водоемах наблюдается антропогенное засоление. Например, в оз. Чаны с 1912 по 1975 г. концентрация хлоридов повысилась с 1194 до 4900 мг/л.

Сульфаты. Анион серной кислоты SO₄²⁻ преобладает по сравнению с другими формами соединений серы (сульфиты SO₃²⁻, сульфиды HS⁻ и S²⁻, тиосульфат S₂O₃²⁻, метилмеркаптан, диметилсульфид CH₃CH₃S, свободная сера и др.).

Карбонаты (бикарбонаты) представлены анионами угольной кислоты CO₃²⁻, но в основном анионами HCO₃⁻.

Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в относительно невысоких концентрациях (обычно < 0,1 мг/л, или < 10⁻⁵ М).

Как правило, основной вклад в РОВ вносят фульвокислоты (ФК), особенно в северных районах, где в гумифицированных реках содержание ФК достигает 100 мг/л. Вода при таких концентрациях ФК приобретает коричневую окраску.

По происхождению РОВ можно разделить на автохтонные – продукты метаболизма и биохимического распада остатков организмов и аллохтонные – органические вещества, поступающие в водную среду с поверхностными стоками, атмосферными осадками, сточными водами.

Для речных вод наиболее характерны органические вещества, поступающие с водосборной площади, а для морей, озер и водохранилищ – вещества, образующиеся в результате внутриводоемных процессов. Средний элементный состав РОВ природных вод соответствует химической формуле $C_{13}H_{17}O_{12}$.

Состав природных вод обычно меняется во времени. Минеральные и органические вещества, находящиеся в воде во взвешенном состоянии, под влиянием силы тяжести постепенно осаждаются. Часть органических веществ используется живыми организмами, населяющими водоемы, в качестве питательного материала. Протекающие в природных водах химические и биологические процессы приводят к разрушению легко окисляющихся органических примесей. Образование гидроокисей железа, марганца, алюминия и связывание ими коллоидных примесей воды также меняет ее состав.

Биологическое загрязнение воды. Природные воды обильно заселены бактериями, водорослями, простейшими, червями и другими организмами. Биологические загрязнители развиваются тем интенсивнее, чем больше в воде питательных веществ. Самыми распространенными из микроорганизмов являются бактерии, которые принимают активное участие в образовании всех водных сообществ. Они в изобилии развиваются в иле и других грунтах, входя в состав донного населения; бактерии могут образовывать весьма обильные обрастания подводных предметов

(перифитон). В виде бактериопланктона они входят в состав планктонного сообщества, относящегося к наиболее мелкой части планктона (наннопланктон). Бактерии образуют устойчивые взвеси, так как они по плотности близки к плотности воды из-за содержания в клетке высокой влажности (около 85% воды).

К основным обитателям водоемов относятся также водоросли, которые, приспосабливаясь к окружающим условиям среды, участвуют во всех водных сообществах. Среди них есть бентические организмы, которые заселяют донный ил; планктонные, обитающие в толще воды; и организмы, развивающиеся в поверхностной пленке воды, составляющие нейстон. На дне водоемов на подводных частях растений, на камнях наблюдаются налеты и наросты в виде корочек/подушечек, кустиков. В зависимости от состава они имеют разнообразные оттенки. В водоемах, богатых растворимыми солями кальция, водоросли образуют «подводные луга».

В планктон входят организмы, плотность которых близка к плотности воды. Тяжелые организмы вырабатывают приспособления для «парения». Они накапливают в клетках масла, образуют слизь, газовые вакуоли (псевдовакуоли), шипики, цепочки, спирали - все это увеличивает объем организма и облегчает вес. Планктонные водоросли иногда развиваются в таком большом количестве, что окрашивают воду, обуславливая так называемое «цветение» водоема.

В водоемах, загрязненных органическими веществами растительного и животного происхождения, обильно развиваются простейшие. Простейшие питаются бактериями и взвешенными веществами. Некоторые виды простейших относятся к плотоядным, например корненожки уничтожают в значительных количествах других простейших, а также коловраток и мелких червей.

РАЗДЕЛ 7. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД И ИХ ПРИМЕСЕЙ

Существует несколько способов деления природных вод на группы. В их основу положены разные принципы в зависимости от цели, которая при этом ставится: по происхождению, по количеству и характеру примесей, по принципу использования и т.д.

7.1. Классификация природных вод по происхождению

По этой классификации различают:

1. Атмосферные воды.
2. Подземные воды.
3. Поверхностные воды.

Атмосферные воды являются наименее минерализованными. Они содержат растворенные газы: кислород, азот, углекислый газ, а также минеральные и органические вещества, поглощаемые из воздуха. Атмосферные осадки, выпадающие над большими промышленными городами, содержат сероводород, сернистую кислоту, частицы пыли. Общее количество растворенных веществ в атмосферных водах обычно не превышает 50 мг/л.

Поверхностные воды рек, озер и водохранилищ содержат взвешенные и различные растворенные вещества: NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, H_2SiO_3 и др.

Грунтовые воды, выходящие на поверхность из артезианских скважин, родников и ключей, от поверхностных вод отличаются высокой прозрачностью, низкой цветностью и более высокой концентрацией солей. В них нередко содержится сероводород и сульфиды, а также повышенное против поверхностных вод количество железа и марганца.

Морские и океанические воды от всех других природных вод отличаются большой минерализацией. Содержание в них солей, в основном хлористого натрия, доходит до 35 г/л.

Ввиду того, что морская вода содержит много растворенных веществ, она непригодна для питья, хозяйственных и технических целей.

Содержание солей в морской воде, г/л

Балтийское море	7,5
Черное море	18,0
Северное море	32,8
Тихий океан	33,6
Атлантический океан . . .	36,0
Средиземное море	39,4
Красное море	43,0

В воде океанов и морей содержится больше всего поваренной соли. Примерный состав растворенных в морской воде солей следующий:

NaCl - 83,67%, MgCl₂ - 8,50%, MgSO₄ - 3,60%, CaSO₄ - 4,20
KCl - 0,03%

В соленых озерах вода нередко содержит еще больше солей (до 5,82 г/л, как, например, в Иссык-Куле и даже до 360 г/л в озере Гюсгундаг в Закавказье).

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

Подземные минеральные воды содержат многие химические элементы, которые находятся в виде простых катионов и анионов, кислород-, водородсодержащих анионов и сложных комплексных соединений. В слабоминерализованных и маломинерализованных водах содержатся в основном: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca, Mg, Cu, Zn, Mo и др. Термальные воды содержат преимущественно: Si, Fe, Al, Mn, B, Ti, Cr, Rb, As, V, Sb, Ge, Ga. В крепких рассолах растворены ионы: Cl, Br, Ca, K, Sr, Ba, Ra, Li, Ag, Tl, Pb, La. Минеральные лечебные подземные воды содержат в растворенном состоянии разнообразные газы. В.И. Вернадский выделил 6 классов природных вод по основному составу содержащихся в них газов: 1) кислородные; 2) углекислые; 3) азотные; 4) метановые; 5) сероводородные; 6) водородные.

ГОСТ 13273-88 «Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые» устанавливает предельно допустимые концентрации отдельных компонентов в минеральных питьевых лечебных и лечебно-столовых водах.

Минеральные воды могут быть от сильноокислых до сильнощелочных (величина pH от 0,4 до 8,5÷9,5). Величина pH зависит главным образом от присутствия в них CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . В связи с тем, что растворимость диоксида углерода зависит от давления p и температуры T , pH минеральной воды будет изменяться при изменении p - T условий. С изменением p - T условий изменяются структурные особенности минеральной воды, физические и термодинамические свойства. По мере снижения T воды отмечается следующее: свободная энергия образования воды увеличивается, соответственно уменьшается ее энтропия; доля воды в диссоциированной форме снижается; уменьшается парциальное давление водорода и кислорода, а также концентрация H^+ и OH^- . Это значит, что при достаточно быстром установлении равновесия в новых p - T условиях (в атмосфере воздуха, при снижении температуры и непосредственном соприкосновении с воздушной средой) химический состав минеральной воды не будет соответствовать ее

составу в водоносном горизонте. Это обстоятельство следует особо учитывать при изучении минеральных вод, оценке их лечебных свойств.

Речная вода обычно содержит от 0,05 до 1,6 г/л солей (чаще от 0,1 до 1,2 г/л). Из питьевых вод наиболее минерализованы воды р. Темзы (Англия) и Нила (Африка), которые содержат 1,6 г/л растворенных веществ.

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

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

При характеристике природных источников воды следует отметить существование аномальных явлений. Известно, что моря обладают соленой водой, непригодной для питья. Однако в прибрежной зоне некоторых морей иногда обнаруживаются источники пресной воды, которую нередко используют для местного водоснабжения. Источники эти многочисленны. Они имеются в карстовых районах там, где берега и прилегающие участки дна сложены из известняков. Атмосферные осадки, поглощенные карстовыми воронками, колодцами и трещинами, разгружаются в виде пресных источников на берегу и на дне морей.

7.2. Классификация природных вод по характеру и количеству примесей

7.2.1. Классификация по минерализации

Под минерализацией воды понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Его выражают в виде или общей минерализации, или сухого остатка, или удельного веса. Общая минерализация представляет собой сумму компонентов минеральных веществ, определенную в результате анализа воды; сухой остаток получают путем выпаривания конкретного объема (навески) воды, последующего высушивания и взвешивания остатка¹;

приближенное значение величины минерализации дает удельный вес воды, т. е. вес единицы ее объема при нормальных условиях. Общую минерализацию и сухой остаток выражают для пресных и солоноватых вод в граммах на 1 л, для рассолов – в граммах на 1 л или в граммах на 1 кг (промилле, ‰). Пресной называется вода, имеющая минерализацию ниже 1 г/л (1 ‰). При этом по величине минерализации (г/л) выделяют очень пресные – менее 0,1, пресные – 0,1-0,5, жесткие пресные – 0,5-1,0, соленые – 1-35 (солоноватые – 1,0-3,0, слабосолоноватые – 3,0-10,0, среднесоленые – 10,0-18,0, сильносоленые – 18,0-35,0), рассольные – более 35.

В пресных водоемах возможно наличие участков, где воды могут иметь повышенную соленость, связанную с антропогенным загрязнением или притоком (разгрузкой) подземных минерализованных вод.

7.2.2. Классификация по преобладающим ионам

В основу широко распространенной химической *классификации природных вод* положены принципы: преобладающих ионов и соотношений между ними. По данной классификации все природные воды по преобладающему аниону делятся на три класса, характеризующие в общих чертах гидрохимический облик воды:

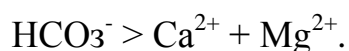
- класс гидрокарбонатных вод;
- класс сульфатных вод;
- класс хлоридных вод.

К *гидрокарбонатному* классу относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторых подземных вод. К классу *хлоридных* вод относятся в основном минерализованные воды различного генезиса. Воды *сульфатного* класса по своему гидрохимическому облику являются промежуточными гидрокарбонатными и хлоридными водами.

Каждый класс, в свою очередь, делится на три группы вод: *кальциевую, магниевую и натриевую*. Кроме того, каждая группа подразделяется на

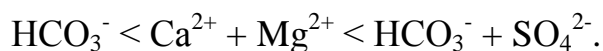
четыре типа вод, определяемых соотношением между ионами, выраженных в эквивалентной форме.

Первый тип характеризуется соотношением



Воды этого типа являются щелочными, мягкими, образуются при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительные количества натрия и калия. Они могут образовываться также за счет обменных реакций между кальцием вод и натрием в поглощенном комплексе пород. Воды обычно маломинерализованные, но в бессточных водоемах их минерализация может повышаться.

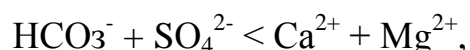
Второй тип характеризуется соотношением



1. В случае, когда вода имеет повышенную минерализацию и в ней присутствуют сульфатные и хлоридные соли кальция и магния, сухой остаток определяют с добавкой соды или фторида натрия, чтобы предотвратить образование кристаллогидратов, основных солей и поглощение влаги при высушивании сухого остатка.

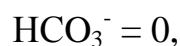
Они формируются при взаимодействии с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород. К ним относится большинство вод рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации.

Третий тип характеризуется соотношением



или, что, то же самое, $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$. Генетически воды этого типа являются смешанными и метаморфизованными, формируются в результате испарения молекул воды и катионного обмена. К ним принадлежат воды океана, морей и других водоемов с сильноминерализованными водами.

Четвертый тип характеризуется соотношением



т. е. воды этого типа кислые. Они не входят в класс гидрокарбонатных вод, а его воды находятся только в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} , где нет первого типа вод. К такому типу вод относятся болотные, рудничные, а также воды, загрязненные промышленными стоками.

7.3. Классификация по жесткости

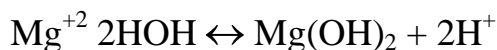
Жесткостью называется сумма концентраций в воде ионов магния и кальция. Различают временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жесткость, вместе оба показателя дают общую жесткость.

Жесткость природных вод обычно связана с присутствием в них ионов кальция и магния.¹ При использовании вод, содержащих эти катионы, могут образоваться малорастворимые соединения, что приводит к нежелательным последствиям:

1) Применение жестких вод в паровых котлах приводит к твердым отложениям (так называемой "накипи") на поверхностях нагрева в виде CaCO_3 , CaSO_4 и т.п. Образование накипи на поверхностях нагрева затрудняет передачу тепла от топочных газов к воде, в результате чего увеличивается расход топлива на единицу испаряемой -воды. Накипь толщиной в 1 мм значительно повышает расход топлива.

Кроме того, вследствие ухудшения теплопередачи металл под слоем накипи нагревается до более высоких температур (чем в отсутствии накипи), а это благоприятствует окислению металла и ведет к прогару его в нагреваемых участках котла.

2) Если вода, нагреваемая в паровом котле, содержит ионы Mg^{+2} то возникает процесс гидролиза:



(так как $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ничтожно растворим, а степень диссоциации воды возрастает с повышением температуры).

Ионы H^+ , возникающие в результате гидролиза, вступают во взаимодействие с металлом парового котла:



Это понижает концентрацию ионов H и тем самым смещает вправо равновесие гидролиза. Следовательно, присутствие в воде ионов Mg^{+2} не только дает материал для накопления в котлах твердых отложений, но и способствует коррозии котельного металла.

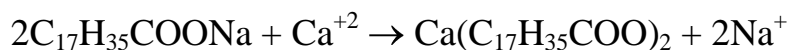
3) Отложение накипи из воды, применяемой для охлаждения в двигателях внутреннего сгорания, снижает эффект охлаждения, и мощность двигателей уменьшается.

4) Присутствие в воде двухвалентных катионов отрицательно сказывается на всех процессах, связанных с применением мыла.

¹ Встречаются воды, жесткость которых обусловлена прием ствием и других двухвалентных катионов: Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} .

Мылами называются соли жирных кислот (чаще всего стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ и пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$). Хорошо растворимы в воде только натриевые и калиевые мыла.

Моющее действие мыла проявляется только в том случае, когда оно растворено в воде. При пользовании жесткой водой пена, свидетельствующая о присутствии в воде растворенного мыла, появится только после того, как все двухвалентные катионы будут удалены из воды за счет реакции с растворимым натриевым или калиевым мылом. Например:



Поэтому, чем больше жесткость воды (т.е., чем больше концентрация в ней двухвалентных катионов), тем больше будет непроизводительный расход мыла.

При ополаскивании жесткой водой намыленных тканей происходит образование кальциевых и магниевых мыл на волокнах, вследствие чего

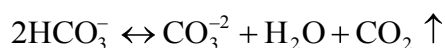
гибкость нитей уменьшается. Поэтому в процессе носки нити скоро ломаются, укорачиваются, и ткань рвется.

Эти немногие примеры показывают, что применение жестких вод, особенно в промышленных масштабах, невыгодно, а в ряде случаев и недопустимо, например, в паровых котлах с давлением пара выше 30 атм.

Для оценки вод по величине их жесткости необходимо знать общее содержание двухвалентных катионов, которое характеризует общую жесткость вод J_0 .

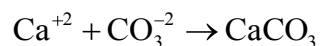
Международной единицы для количественной характеристики жесткости нет, в России за единицу жесткости принято содержание 1 мэкв кальция или магния в 1 л воды.

Однако знания только суммарной концентрации двухвалентных катионов недостаточно для характеристики жесткости воды, так как уже давно замечено, что при кипячении жесткость природных вод может уменьшаться. Это происходит в результате образования ионов CO_3^{-2} за счет разложения обычно присутствующих в воде ионов HCO_3^- :



Чем выше температура, тем меньше растворимость газов в воде, а удаление CO_2 смещает равновесие этой реакции вправо.

Превращение ионов HCO_3^- в ионы CO_3^{-2} приводит к образованию малорастворимого карбоната кальция:

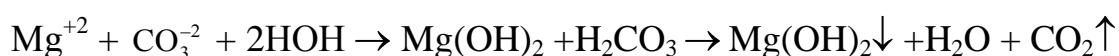


Образовавшийся CaCO_3 выделяется из раствора в виде осадка, за исключением количества, отвечающего растворимости этого соединения ($\sim 0,30$ мг-экв/л).

Если концентрация ионов CO_3^{-2} , образовавшихся при нагревании воды, превышает исходную концентрацию ионов Ca^{+2} , то после осаждения CaCO_3 в растворе остаются свободные ионы CO_3^{-2} .

Так как растворимость MgCO_3 ($\sim 6,4$ мг-экв/л) превышает обычную концентрацию ионов Mg^{+2} в природных водах, то ионы CO_3^{-2} , оставшиеся свободными после осаждения ионов Ca^{+2} , не вызывают снижения магниевой жесткости.

Но одновременное присутствие в растворе ионов Mg^{+2} , образующих с ионами OH^- малорастворимое соединение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и ионов CO_3^{-2} , образующих с ионами H^+ слабую угольную кислоту, а также усиление электролитической диссоциации воды при повышении температуры и удалении CO_2 – создают условия для протекания реакции полного гидролиза:



Образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ выделяется из раствора в виде осадка, за исключением количества, отвечающего растворимости ($\sim 0,30$ мг-экв/л).

Жесткость воды, которая может быть удалена за счет превращения ионов HCO_3^- в ионы CO_3^{-2} , принято называть карбонатной и обозначать $\text{Ж}_к$ (взамен прежнего названия "временная жесткость").

Новое название "карбонатная жесткость" подчеркивает то обстоятельство, что снижение жесткости при нагревании связано с появлением ионов CO_3^{-2} (в результате разложения ионов HCO_3^-). Разность между величинами общей жесткости и жесткости карбонатной дает величину жесткости некарбонатной $\text{Ж}_{нк}$:

$$\text{Ж}_{нк} = \text{Ж}_о - \text{Ж}_к.$$

Следовательно, для характеристики жесткости вод нужно знать не только суммарную концентрацию двухвалентных катионов, определяющую величину общей жесткости, но и концентрацию ионов HCO_3^- , определяющую величину карбонатной жесткости.

Так как вещества вступают в химическое взаимодействие эквивалент на эквивалент, то очевидно, что:

Если $[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]$, то вся жесткость будет карбонатной, т.е. $\text{Ж}_0 = \text{Ж}_к$ и, следовательно, $\text{Ж}_{\text{нк}} = 0$.

Если же $[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] > [\text{HCO}_3^-]$, то за счет продуктов термического превращения ионов HCO_3^- будет удалена только часть жесткости, эквивалентная содержанию ионов HCO_3^- , т.е. $\text{Ж}_к = [\text{HCO}_3^-]$ и тогда $\text{Ж}_{\text{нк}} = \text{Ж}_0 - \text{Ж}_к$.

Мягкой называется вода с показателем жесткости менее 4 мг-экв/л, средней - 4-8 мг-экв/л, жесткой – 8-12 мг-экв/л и очень жесткой – более 12 мг-экв/л. Общая жесткость озер и рек тундры 0,1-0,2 мг-экв/л, в Ладожском озере – 0,6 мг-экв/л. Особенно важен этот показатель для организмов, имеющих известковые скелеты и раковины. Вода большинства водоемов Северо-Запада РФ является «мягкой» – содержит мало ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , как и других минеральных соединений. Более жесткая вода характерна для некоторых водоемов Волосовского района и южного берега Финского залива: они находятся или текут с территории плато, сложенного ордовикскими известняками. Избыточная жесткость приводит к образованию корок карбонатов кальция на поверхности тел водных растений, личинок насекомых, на раковинах моллюсков и др.

7.4. Классификация по кислотно-основным свойствам воды

Кисотно-основные свойства воды природных водоемов определяются прежде всего характером питания водоема, породами, слагающими его ложе, а также происходящими в нем химическими и биологическими процессами. рН зависит от содержания растворенного кислорода, низкие значения рН наблюдаются чаще всего при дефиците кислорода. Концентрация ионов водорода рН является важным показателем качества среды. Нормальной кислотностью обладают воды, рН которых находится в пределах 5,6-7,5; при этом допустимы небольшие колебания в пределах двух единиц рН-показателя в течение короткого времени, например, суток. При активно

идушем фотосинтезе рН воды может возрастать до 8-9 из-за истощения запасов углекислоты, но всего лишь на несколько часов в сутки. Ночью рН снижается до 6-7, так как все гидробионты продолжают дышать и насыщать воду углекислым газом, а фотосинтез не происходит.

На севере большинство водоемов имеет кисловатые воды с рН 5,6-6,8. В небольших водоемах на сфагновых болотах рН воды может составлять до 3,4.

Признаком неблагополучия в водоеме является заметное постоянное уменьшенное или увеличенное значение рН, наблюдаемое продолжительное время – от нескольких месяцев до нескольких лет и свидетельствующее о подкислении или защелачивании вод. Изменения рН коррелируют с окислительно-восстановительной способностью воды Еh.

Еh - *окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал* - характеристика окислительно-восстановительных особенностей водной среды, обусловленная рядом факторов, к одному из главных относится концентрация пероксида водорода H_2O_2 [38]. Положительное значение Еh означает, что среда окислительная. При этом обязательно присутствие растворенного кислорода. Отрицательное значение редокс-потенциала возможно лишь в анаэробной среде при восстановительных условиях. В аэробной воде в норме присутствует пероксид водорода H_2O_2 – промежуточный продукт круговорота кислорода в окружающей среде. Источниками H_2O_2 являются:

- атмосферный H_2O_2 , концентрация которого в воде возрастает после дождя, но быстро возвращается к исходному состоянию;
- H_2O_2 , образующийся в водоемах под действием ультрафиолетовой части солнечного излучения;
- H_2O_2 , образующийся при попадании неочищенных сточных вод в природные воды за счет процессов окисления легкоокисляемых органических веществ;

- выделение H_2O_2 в воду многими водорослями (в ходе фотохимических реакций при действии ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения) и многими бактериями как побочных продуктов обмена веществ в клетках.

Содержание H_2O_2 в водной среде изменяется в течение суток, поскольку наряду с процессами образования идут процессы разложения. Размах суточных колебаний концентрации зависит от сезона, температуры воды, гидрологических особенностей водоема (проточность, эффективность перемешивания слоев и т.д.) и наличия ряда веществ.

Разложение H_2O_2 идет в основном благодаря действию ферментативных систем микроорганизмов и некоторых серосодержащих веществ-восстановителей, выделяемых бактериями и синезелеными водорослями. Особую активность в разложении пероксида водорода проявляют синезеленые водоросли, для размножения которых наличие окислительных условий в воде нежелательно и которые сами создают для себя благоприятную среду с восстановительными условиями благодаря продуцированию соединений с восстановительными свойствами.

Переход воды от нормальных окислительных условий к восстановительным сопровождается значительными изменениями в состоянии химических компонентов водной среды. При этом показатели рН, Eh, O_2 , ХПК и ВПК меняются незначительно.

В начале «цветения» синезеленых водорослей имеющийся H_2O_2 расходуется на окисление веществ-восстановителей, выделяемых синезелеными водорослями. По мере убывания концентрации H_2O_2 нарастает токсичность воды, которая сопровождается переводом растворимой меди в нерастворимое комплексное состояние. Таким образом, водные организмы испытывают токсичность за счет малого количества H_2O_2 и ингибирование дыхания у личинок и растущих организмов из-за недостатка доступной меди. Эксперименты показали, что недостаток H_2O_2 в период появления личинок рыб из икры снижает выживаемость и, видимо, формирует пороки

жироуглеводного обмена рыб на всю их жизнь, снижая сопротивляемость стрессам, особенно в зимний период и период нереста, как следствие дефицита H_2O_2 и биологически доступных ионов меди. Медь необходима в формировании активных центров дыхательных ферментов.

Известно, что восстановительная среда, возникшая при деятельности синезеленых водорослей, несет в себе некие факторы токсичности, повреждающие инфузорий, дафний, личинок рыб на ранних стадиях их развития. Гибель личинок рыб обусловлена невозможностью их жаберного дыхания даже при наличии растворенного кислорода, но связана не с самим H_2O_2 , а с ненормальным уровнем окислительно-восстановительного состояния воды, который поддерживается одновременно и H_2O_2 , и ионами меди в нетоксичных концентрациях. Добавление к такой остротоксичной воде пероксида водорода снижает ее токсичность.

РАЗДЕЛ 8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЫТОВЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

8.1. Сточные воды

Сточные воды подразделяются на три вида: промышленные, хозяйственно-бытовые и дождевые (атмосферные).

Промышленные сточные воды образуются при переработке органического и неорганического сырья в промышленную продукцию (переработка древесины, твердого топлива и нефтепродуктов, получение металлов из руд и т.д.), в процессе изготовления из нее товаров широкого потребления, а также при промывке аппаратов и оборудования.

Хозяйственно-бытовые сточные воды представляют собой жидкие отходы продуктов обмена веществ, поступающие от населения. В настоящее время чисто бытовые сточные воды встречаются редко, так как практически во всех городах в той или иной степени развита промышленность. Поэтому

под термином хозяйственно-бытовые сточные воды понимается смесь бытовых и производственных вод.

На долю промышленных стоков приходится около 70% всех загрязнений, сбрасываемых со сточными водами, а на долю хозяйственно-бытовых - около 30%. Сточные воды отличаются от природных степенью загрязнения и разнообразием содержащихся в них веществ. Загрязнения могут быть растворимыми и нерастворимыми, твердыми, жидкими и газообразными, органического и неорганического происхождения, ядовитыми и неядовитыми. Поступление их в водоемы приводит к засорению последних нерастворимыми веществами, к ухудшению химических и физических свойств воды и даже к изменению ее состава. Под влиянием сточных вод может ухудшиться вкус, цвет, запах, прозрачность воды, нарушиться существующее в воде равновесие,



что, в свою очередь, приведет к изменению активной реакции среды (рН).

Загрязнение сточными водами вызывает ухудшение кислородного режима водоема, увеличение окисляемости и БПК, изменение щелочности и жесткости воды. Со сточными водами в водоемах могут появиться не свойственные природным водам соединения: аммиак, сульфиды, масла, сероводород, красящие и дубильные вещества, нефтепродукты, фенолы, щелочи, кислоты, ионы тяжелых металлов. Некоторые сточные воды содержат не только токсичные вещества, но и патогенные бактерии. Следовательно, под влиянием сточных вод может происходить коренное изменение и ухудшение всего гидрохимического режима водоема и условий обитания в нем микро- и макроорганизмов.

8.2. Промышленные сточные воды

По количеству загрязнений промышленные сточные воды делятся на три группы: 1) относительно чистые воды; 2) малозагрязненные воды; 3) грязные воды.

На большинстве предприятий встречаются все три типа сточных вод. Относительно чистые воды (например воды, полученные после охлаждения конденсаторов паровых турбин, холодильников и т.д.) и малозагрязненные воды используются в качестве оборотной воды, а также для разбавления грязных вод при появлении в них недопустимо высоких концентраций загрязнений. Грязные воды подвергаются очистке перед спуском их в водоемы или в городскую канализационную сеть. Количественная и качественная характеристика сточных вод определяет методы их очистки, возможность повторного использования или выпуска в водоемы общественного пользования.

Применение различных методов обработки сточных вод должно обеспечить такую степень очистки, при которой сброс сточных вод не приведет к нарушению «Правил охраны поверхностных вод от загрязнений». № 372-61 и, следовательно, не вызовет увеличения предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового использования.

8.3. Хозяйственно-бытовые воды

Это воды, поступающие в канализационную сеть после мытья продуктов, посуды, купания, стирки белья, а также фекальные воды. Они загрязнены большим количеством органических и неорганических примесей. Весьма значительно в них бактериальное загрязнение, в частности, в них присутствуют патогенные микроорганизмы.

8.4. Дождевые воды

К ним относятся атмосферные осадки (снег, дождь, град), выпавшие на поверхность, а также воды, которые используются для поливки улиц и зеленых насаждений. В этих водах преобладают вещества неорганического происхождения (песок, пыль, глина). Органических веществ в них очень мало, патогенные микробы, как правило, не встречаются.

Состав хозяйственно-бытовых стоков определяется средним количеством загрязнений, поступающих от одного человека в сутки. Концентрация загрязнений хозяйственно-бытовых сточных вод зависит от нормы водопотребления. Для различных городов норма водопотребления колеблется от 50 до 400 л на одного человека в сутки. Среднее количество загрязнений, поступающих от одного жителя, выражается следующими величинами (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Среднее количество загрязнений, поступающих в канализационную сеть от одного жителя

Наименование	Количество, г/сут
Взвешенные вещества	65
БПК ₅	35
Перманганатная окисляемость	5-7
Азот аммонийный (по азоту)	8
Хлориды (Cl ⁻)	9
Фосфаты (P ₂ O ₅)	167
Калий (K ₂ O)	9

Загрязнения, содержащиеся в хозяйственно-бытовых стоках, по степени дисперсности и химической природе можно классифицировать следующим образом (табл.8.2).

Виды загрязнений, содержащихся в хозяйственно-бытовых сточных водах

Виды загрязнений	Количество вещества в % от общего количества загрязнений	В том числе	
		Минеральных веществ	Органических веществ
Взвешенные вещества	20	5	15
Коллоидные вещества	10	2	8
Суспензии	50	30	20
Молекулярно-растворимые вещества			

По характеру воздействия на природные водоемы различные сточные воды можно разделить на несколько групп:

1. Тепловое загрязнение возникает при использовании воды для отвода избыточной теплоты. Экологическая опасность теплового загрязнения природных водоемов связана с интенсификацией процессов жизнедеятельности водных организмов, что может вызвать перестройку и расбалансировку экосистемы.

2. Загрязнение минеральными солями создает опасность для одноклеточных организмов, обменивающихся с внешней средой путем осмоса. Минерализация вод в водоборотных системах приводит к ухудшению их технологических характеристик.

3. Загрязнение вод взвешенными частицами ухудшает прозрачность вод, снижает фотосинтетическую аэрацию водной среды, способствует заилению дна в зонах с низкой скоростью течения. Взвешенные частицы могут оказывать неблагоприятное воздействие на жизнь гидробионтов-фильтраторов. Кроме того, взвешенные частицы служат эффективными сорбентами и комплексообразователями различных загрязняющих веществ. Оседая на дно, они могут стать источниками вторичного загрязнения водной среды.

4. Загрязнение вод тяжелыми металлами не только оказывает отрицательное экологическое воздействие, но и наносит значительный экономический ущерб. Источниками загрязнения воды тяжелыми металлами служат гальванические цехи, а также предприятия горной добычи, черной и цветной металлургии, машиностроительные заводы. Источником загрязнения природных вод ионами меди может служить виноградарство, поскольку для борьбы с вредителями здесь широко применяется медный купорос.

5. Загрязнение вод высокомолекулярными соединениями, в частности лигнинами, представляет большую опасность для водных экосистем в зоне выброса сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

6. Загрязнение вод нефтепродуктами создает опасность возникновения нефтяной пленки на поверхности воды, препятствующей газообмену воды с атмосферой. Кроме того, при наличии неполярной фазы нефтепродуктов (в виде пленки или эмульсий тяжелых фракций) в них накапливаются гидрофобные загрязняющие вещества, сами нефтепродукты накапливаются в жировых фракциях гидробионтов. Основным источником загрязнения вод нефтепродуктами являются водный транспорт и поверхностный сток с городских территорий в период снеготаяния и ливневых дождей.

7. Загрязнение вод органическими веществами – красителями, фенолами, СПАВ, пестицидами и другими ксенобиотиками – создает опасность возникновения токсичности в водоеме, может влиять на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы.

8. Загрязнение вод биогенными элементами приводит к возникновению вторичных эффектов самозагрязнения водной среды.

Приведенная классификация условна. Обычно в сточной воде присутствуют загрязняющие вещества нескольких видов, причем зачастую сточные воды промышленных предприятий смешиваются с городскими.

Количество бытовых сточных вод составляет около 200 л в день на человека. Для их обеззараживания широко применяют методы биологической очистки. Сельскохозяйственные сточные воды, содержащие различные пестициды и химикаты, либо поступают в водоемы с поверхностным и почвенным стоком, либо на пути стока ставятся различного рода «экраны» - торфяные или карбонатные сорбенты, дренажные сооружения и т.д.

РАЗДЕЛ 9. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И САНИТАРНО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ ВОД

Перед использованием воды для питья или технических целей она подвергается тщательному физико-химическому, санитарно-бактериологическому и технологическому анализам.

При химическом анализе определяются виды и концентрация веществ, содержащихся в воде, при санитарно-бактериологическом анализе определяются виды и количество микробов, содержащихся в одном миллилитре воды. При технологическом анализе устанавливаются технологические свойства воды: скорость осаждения (взвешенных веществ, фильтруемость воды, коагулируемость, обезжелезиваемость, коррозионность воды и другие свойства. При биологическом анализе определяются виды и количество микро- и макроорганизмов, составляющих бентос-прикреплённые формы и планктон-плавающие формы. Бентос и планктон

представляют собой два биоценоза (сообщества) организмов, обитающих в воде.

По качественному и количественному составам биоценозов-устанавливают степень загрязненности или сапробности воды. Анализ воды позволяет определить пригодность ее для питья или технических целей путем сопоставления состава воды с требованиями, предъявляемыми к воде. Если концентрация того или иного вещества в воде окажется выше допустимой по ГОСТу или ТУ на воду для данного производства, то устанавливаются степень и способ очистки воды.

По анализу воды определяется характер воздействия воды на строительные материалы и сооружения. Анализы воды должны выполняться с возможно большей точностью и аккуратностью. Неправильно выполненный анализ воды может повлечь за собой ошибочное заключение о методах очистки воды, что, в свою очередь, может вызвать ошибки в проектировании очистных сооружений.

Для производства всех видов анализа отбираются пробы воды. Из открытых источников пробы воды отбираются в месте проектируемого водозабора. Отбор проб производится четыре раза в году: весной, летом, осенью и зимой — с глубины 1 —1,5 м, при этом следует избегать взмучивания воды. Пробы отбираются в чистую посуду, чтобы предотвратить загрязнение воды случайными веществами, не содержащимися в исследуемой воде. При отборе проб воды из артезианских скважин, водоразборных колонок или кранов вода, застоявшаяся в трубах, предварительно сливается.

Пробы воды для санитарно-бактериологического анализа отбираются в стерильную посуду. Стерилизация посуды (склянок, пипеток, пробирок, колб, чашек и т. д.) производится в сушильном шкафу при 160°С в течение 1 ч.

При отборе проб сточных вод промышленных предприятий необходимо ознакомиться с технологическими процессами,

осуществляемыми в отдельных цехах, с целью выявления видов загрязнений, поступающих в воду. Уточняется планировка внутри- и внецеховой канализации завода для определения наиболее целесообразных мест отбора проб сточных вод.

При исследовании состава сточных вод обычно отбирают разовые пробы из отдельных цеховых выпусков и из общезаводского коллектора через определенные промежутки времени, например, через каждый час рабочей смены. Каждая проба анализируется отдельно от других.

9.1. Требования к качеству воды

С 1 января 1998 года контроль качества питьевой воды в России осуществляется по нормативному документу «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.» (СанПиН 2.1.4.559-96).

Этот документ, пришедший на смену ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая», построен на научной концепции, в основу которой положен принцип регионального подхода к контролю качества питьевой воды. Он был создан на основе последних разработок российских ученых с учетом рекомендаций ВОЗ. СанПиН устанавливает гигиенические требования к питьевой воде, нормирует содержание вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах, а также поступающих в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека, определяет органолептические и некоторые физико-химические параметры питьевой воды.

9.2. Схема физико-химического анализа природных вод

При анализе природных и сточных вод определяются их физические свойства (органолептические показатели), химический состав и содержание различных бактерий.

9.2.1. Физические показатели воды

Физические показатели воды должны отвечать следующим требованиям:

- *Температура воды.* Температура воды определяется в источнике. Для питьевых целей желательна температура 7—11°C, а для охлаждения — не выше 30°C.

- *Цветность воды.* Цветность воды определяется путем сопоставления ее цветности с цветностью эталона, содержащего в литре раствора определенное количество бихромата калия, сульфата кобальта и серной кислоты. Цветность воды выражается в градусах Со—Pt шкалы. Для питьевой воды она должна быть по ГОСТу 2874—73 не выше 20°. По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы цветность воды может быть увеличена до 35°.

- *Мутность воды.* Мутность воды определяется по количеству взвешенных веществ, содержащихся в 1 л воды. Для этого пробу воды фильтруют через плотный бумажный фильтр (белая лента), предварительно просушенный до постоянного веса при 105°C. По окончании фильтрования фильтр снова просушивают и взвешивают. По разности между весом фильтра после опыта и его весом до опыта определяют концентрацию взвешенных веществ. Мутность питьевой воды должна быть не более 1,5 мг/л.

- *Запах воды.* Запах воды выражается в баллах. При отсутствии в воде запаха его интенсивность принимают за нуль баллов. Если запах обнаруживается опытным наблюдателем, то он оценивается в 1 балл. Если запах обнаруживается после того, как он замечен посторонним наблюдателем, то интенсивность запаха оценивается в 2 балла. Интенсивность запаха оценивается в 3 балла, если запах воды заставляет к ней относиться неодобрительно. Наконец, если вода неприятна для питья, то ее запах будет равен 4 баллам, и если вода непригодна для питья, то ее запах оценивается в 5 баллов. Запах питьевой воды должен быть не более 2 баллов.

9.2.2. Химические показатели воды

- *Щелочность воды.* Щелочность воды: бикарбонатная ($Щ_б$), карбонатная ($Щ_к$), гидратная ($Щ_г$) и общая ($Щ_о$) —определяется соответственно концентрацией (ионов: бикарбонатных $НСО_3^-$, карбонатных $СО_3^{-2}$, и гидроксильных $ОН^-$. Общая щелочность равна сумме мг-экв ионов $НСО_3^-$ и $СО_3^{-2}$ или $СО_3^{-2}$ и $ОН^-$, содержащихся в 1 л воды. Общая щелочность воды определяется по количеству миллилитров 0,1 н раствора кислоты, израсходованной на титрование 1 л воды в присутствии фенолфталеина, метилоранжа или смешанного индикатора. Смешанный индикатор представляет собой смесь растворов индигокармина и метилоранжа.

Щелочной раствор в присутствии смешанного индикатора окрашивается в зеленый, а кислотный раствор — в фиолетовый цвет. 1 мл 0,1 н раствора любого реагента, расходуемого при определении в растворе того или другого вещества, соответствует 0,1 мг-экв определяемого вещества.

- *Кислотность воды.* Концентрация сильных кислот в воде определяется по количеству миллилитров 0,1 н раствора щелочи, израсходованной на титрование 1 л воды в присутствии метилоранжа или смешанного индикатора. Концентрация сильных кислот в воде выражается в мг-экв/л.

- *Общая кислотность воды.* Общая кислотность воды выражается также в мг-экв/л и определяется по количеству миллилитров 0,1 н раствора щелочи, израсходованной на титрование 1 л воды в присутствии фенолфталеина,. При этом в реакцию со щелочью вступают сильные и слабые кислоты (в основном, угольная кислота: $СО_2 + ОН^- = НСО_3^-$). Разность между кислотностью воды, определяемой в присутствии фенолфталеина и смешанного индикатора или метилоранжа, выражает концентрацию слабых кислот в воде.

- *Водородный показатель (pH) воды.* рН воды представляет собой показатель концентрации водородных ионов в данной воде. рН является

отрицательным десятичным логарифмом концентрации (точнее активности) водородных ионов. $pH = - \lg a_{H^+}$, где a_{H^+} - активность водородных ионов. Последняя в разбавленных растворах равна концентрации водородных ионов. По ГОСТ 2874—73 pH питьевой воды должен лежать в пределах 6,5—8,5.

В дальнейшем при расчете значений pH, окислительно-восстановительных потенциалов, констант равновесия, произведений растворимости и других величин для разбавленных растворов можно пользоваться молярными или моляльными концентрациями (с) различных веществ, а не их активностями (а). Активность вещества в концентрированных растворах меньше концентрации. Она становится равной концентрации только в том случае, когда коэффициент активности равен единице. Коэффициент активности показывает, какая доля ионов участвует в данной реакции. Вследствие электростатического взаимодействия между ионами эта доля в концентрированных растворах всегда меньше единицы. Коэффициент активности (f) равен отношению активности ионов к их концентрации:

$$f = a/c \text{ и } a = fc$$

В разбавленных растворах, когда $f = 1$, активность становится равной концентрации $a = c$.

Природные воды, за исключением морских и подземных, относятся к разбавленным растворам с концентрацией ионов меньше 0,1 г-экв/л. Поэтому в этих случаях без больших погрешностей можно пользоваться концентрацией ионов, а не их активностью.

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в водном растворе любых веществ при 25°C равно 10^{-14} . Эта величина получила название ионного произведения воды (K_w). Зная концентрацию водородных или гидроксильных ионов, легко можно определить значение pH. Например, концентрация ионов $[OH^-] = 10^{-4}$ г-ион/л, тогда концентрация ионов $[H^+]$ будет равна 10^{-10} г-ион/л и $pH = 10$. Если концентрация ионов

водорода равна $10^{-4,5}$ г-ион/л, то $pH = 4,5$ и т.д. Зная pH воды, можно определить концентрацию водородных и гидроксильных ионов. Например, pH воды равен 5, тогда концентрация ионов водорода составит 10^{-5} г-ион/л, а $[OH^-] = 10^{-9}$ г-ион/л.

Между щелочностью воды, ее кислотностью и значением pH существует зависимость, определяемая по первой (K_I) и второй (K_{II}) константам диссоциации угольной кислоты. Двухосновная угольная кислота диссоциирует ступенчато:



$$K_I = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4 \cdot 10^{-7};$$



$$K_{II} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}.$$

Зная определенное значение pH раствора, можно по величине K_I и K_{II} рассчитать соотношение между бикарбонатной щелочностью и свободной угольной кислотой или между карбонатной и бикарбонатной щелочностью. Следовательно, зная концентрацию бикарбонатных ионов и угольной кислоты или бикарбонатных и карбонатных ионов в воде, можно определить значение pH .

При одновременном нахождении в воде угольной кислоты и ее солей с другими слабыми кислотами и солями, например сероводородной, соотношения между кислотностью и щелочностью воды становятся более сложными. Однако и в этом случае кислоты, титруемые по метилоранжу или смешанному индикатору, могут рассматриваться как сильные, а титруемые по фенолфталеину – как слабые.

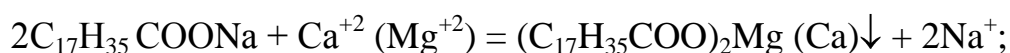
- *Сухой остаток.* Сухой остаток выражается в мг/л и определяется по привесу фарфоровой чашки, из которой выпаривается определенный объем воды. Чашка до и после опыта высушивается в термостате при $105^\circ C$ до

постоянного веса. Сухой остаток характеризует общее количество растворенных нелетучих при 105°C веществ, содержащихся в 1 л воды и для питьевой воды должен быть не более 1000 мг/л. По согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы содержание плотного остатка: допускается до 1500 мг/л.

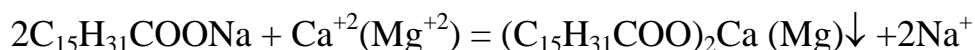
- *Жесткость воды.* Вода, содержащая растворимые соли кальция и магния, называется жесткой. Различают жесткость постоянную ($J_{п}$), которая обуславливается присутствием в воде солей сильных кислот кальция и магния, и карбонатную или временную ($J_{к}$), определяемую присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния $[Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2]$. Общая жесткость равна сумме постоянной и карбонатной жесткости $J_0 = J_{п} + J_{к}$. Выражается жесткость в мг-экв/л.

При высокой жесткости воды на стенках теплообменников образуется малотеплопроводящая накипь, что уменьшает теплопередачу от топочных газов к нагреваемой воде, вследствие чего уменьшается паропроизводительность котлов. Повышенная жесткость воды при использовании ее для стирки тканей увеличивает расход мыла. В этом случае ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют нерастворимые в воде кальциевые и магниевые соли жирных кислот. Например, стеарат или пальмитат натрия приводит к образованию следующих нерастворимых солей:

стеарат натрия:



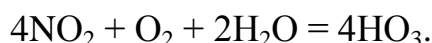
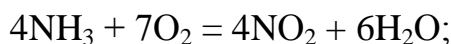
пальмитат натрия:



Жесткость хозяйственно-питьевой воды должна быть не более 7 мг-экв/л. По согласованию с органами санэпидслужбы жесткость воды для питья может допускаться до 10 мг-экв/л.

- *Закисное и окисное железо, марганец.* При анализе воды всегда устанавливается концентрация закисного, окисного железа, а также марганца. Вода, содержащая более 0,3 мг/л ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} и 0,1 мг/л ионов Mn^{+2} , приобретает неприятный вяжущий вкус и становится малоприспособленной для питья. Вода, содержащая более 0,3 мг/л железа и марганца, становится непригодной для стирки тканей, а также для производства целлюлозы и прозрачных пластмасс. В этом случае на тканях и пластмассах образуются отложения окислов железа и марганца бурого цвета.

- *Азотсодержащие соединения.* Нитриты (NO_2^-), соли азотистой кислоты, нитраты (NO_3^-), соли азотной кислоты и солевой аммиак (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) характеризуют те виды загрязнений, которые чаще всего в воду попадают с хозяйственно-бытовыми стоками. Относительные количества аммиака, нитритов и нитратов в воде свидетельствуют о времени поступления азотистых загрязнений в данный водоем. Чем выше в воде концентрация аммиака, тем меньше время, прошедшее с момента поступления загрязнений в водоем до момента анализа воды. Окисление аммиака до нитратов можно выразить следующими уравнениями реакции:



- *Концентрация растворенного кислорода.* Концентрация растворенного кислорода в воде при растворении его из воздуха лежит в пределах от 14,6 мг/л при 0°C до нуля при температуре воды, равной 100°C. Концентрация кислорода в воде зависит от температуры воды и содержания в ней веществ, окисляющихся кислородом. Чем выше температура воды и концентрация восстановителей в воде, тем ниже концентрация растворенного кислорода. По концентрации растворенного кислорода определяется степень загрязнения воды восстановителями, а также то количество загрязнений, которое может быть сброшено в водоем со сточными водами до допустимого понижения концентрации кислорода в

водоеме (4—5 мг/л). При более низкой концентрации растворенного кислорода в воде наблюдается гибель рыб, обитающих в водоемах.

- *Окисляемость воды.* Окисляемость воды определяется по количеству миллилитров 0,1 н раствора перманганата или бихромата калия, расходуемых на окисление всех восстановителей, содержащихся в 1 л воды. 1 мл 0,1 н раствора окислителя (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) отвечает 0,1 мг-экв или 0,8 мг кислорода. Это дает возможность пересчитывать окисляемость воды на кислород и выражать ее в мг кислорода, расходуемого на окисление всех веществ, содержащихся в 1 л воды. Окисляемость воды, определяемая по бихромату калия, получила название химического потребления кислорода (ХПК). Окисляемость воды, определяемая по перманганату калия, называется перманганатной окисляемостью (перманганатный индекс). Окисляемость воды является одной из важнейших характеристик воды, определяющих содержание в ней восстановителей (в основном органических веществ).

- *Биохимическое потребление кислорода (БПК).* Определение БПК в природной воде основано на естественном расходовании растворенного кислорода на окисление различных соединений в этой воде, в основном органических, благодаря деятельности бактерий. Разница между концентрациями кислорода в момент взятия пробы и после периода экспозиции (1, 5, 10, 20 суток) и до полного исчезновения кислорода составляет величину БПК_1 , БПК_5 , БПК_{10} , БПК_{20} или $\text{БПК}_{\text{полн}}$.

Соотношение БПК и ХПК, выраженное в % ($\text{БПК}_{\text{полн}}/\text{ХПК} \cdot 100\%$), может дать представление о качестве органики. Если отношение равно или превышает 50%, то считается, что органические вещества поддаются биохимическому окислению.

- *Содержание в воде различных ионов.* При анализе воды определяется концентрация в ней катионов K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , NH_4^+ , Fe^{+2} , Mn^{+2} , анионов Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , F^- , J^- и др. Концентрация этих ионов выражается в мг/л или, в

мг-экв/л. Содержание йода в питьевой воде должно быть таким, чтобы человек с водой в течение суток мог получить около 0,3 мг йода. Допустимые концентрации отдельных ионов в питьевой воде определяются следующими величинами (в мг/л):

хлориды (Cl^-)	— не более	350;
сульфаты (SO_4^{-2})	— » »	500;
медь (Cu^{+2})	— » »	0,1;
цинк (Zn^{+2})	— » »	1;
алюминий (Al^{+3})	— » »	0,5;
селен (SeO_3^{-2})	— » ».	0,001;
молибден (Mo^{VI})	— » »	0,5;
мышьяк ($\text{AsO}_3^{-3}, \text{AsO}_4^{-3}$)	— » »	0,05;
нитраты (по азоту)	— » »	10;
стронций (Sr^{+2})	— » »	2;
бериллий (Be^{+2})	— » »	0,0002.

При концентрации фторидов в воде менее 0,7 мг/л наблюдается разрушение зубной эмали, а при концентрации выше 1,5 мг/л — образование на зубной эмали темных пятен. Поэтому нормальное содержание ионов фтора в питьевой воде должно лежать в пределах 0,7—1,5 мг/л. При концентрации ионов фтора более 1,5 мг/л воду дефторируют, а при содержании менее 0,7 мг/л в воду вводят фторсодержащие вещества, например NaF , $\text{Na}_2(\text{SiF}_6)$ и др.

9.2.3. Санитарно-бактериологический анализ воды

При санитарно-бактериологическом анализе воды по ГОСТ 18936-73 производятся следующие определения:

- а) микробное число — общее количество бактерий в 1 мл воды, развивающихся на питательной среде — мясопептонном агаре (МПА) при температуре $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 24 ч;

б) коли-титр, т.е. количество миллилитров воды, в котором содержится одна кишечная палочка. Кишечные палочки для человека безвредны, но служат показателем возможного наличия других патогенных кишечных микроорганизмов: возбудителей брюшного тифа, дизентерии, холеры.

9.3. Мониторинг качества питьевой воды

В условиях антропогенного воздействия в водные объекты может попасть более тысячи индивидуальных загрязняющих веществ различной токсичности и устойчивости. С этой точки зрения полный анализ состава вод по индивидуальным соединениям, а тем более по формам их существования является нереальной задачей. Поэтому, исходя из распространенности, токсичности и диапазона наблюдаемых концентраций загрязняющих веществ, был определен их приоритетный перечень. Исходя из этого перечня основное внимание обращено на разработку эффективных методик аналитического контроля следующих групп загрязняющих веществ: тяжелые металлы, нефтепродукты, пестициды, фенолы, СПАВ, биологические и радиоактивные загрязнения. Кроме того, решаются также вопросы аналитического контроля главных ионов, природных и специфических загрязняющих веществ.

До настоящего времени наиболее распространенными методами определения тяжелых металлов в водах являются фотометрический и атомно-эмиссионный. Применяемые способы обычно предусматривают специальные методы пробоподготовки, предполагающие селективное выделение и концентрирование определяемых компонентов (экстракция, сорбция, мембранное разделение). Нередко выделение металлов проводят после предварительного образования комплексов с различными органическими реагентами. Такие методы как масс-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия,

рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ позволяют непосредственно определять ультрамикроколичества примесей.

Наиболее перспективными методами при анализе питьевой воды являются хроматографические (высокоэффективная жидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия), позволяющие достигать предела обнаружения порядка 10^{-8} ÷ 10^{-10} г/л. Ионная хроматография, электрохимические методы с успехом применяются при определении нитратов, нитритов, катионов металлов. В последнее время активно развиваются биохимические методы анализа воды. Ферментные микробиотесты предложены как для определения токсичных металлов (свинец, кадмий), так и для органических примесей (пестициды, хлорорганические соединения). Для определения радионуклидов применяются различные радиохимические методы, обычно в сочетании с предварительным выделением.

Выпускается разнообразное аналитическое оборудование, необходимое для контроля качества воды, и непрерывно совершенствуются методы анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. ЭБС Книгофонд: Куранова Н.Г. Микробиология ч.1: уч.-СПб:Прометей,2013
2. Сватовая Л.Б. Современная химия: уч. Пособие. М.:Маршрут,2013
3. ЭБС Книгофонд: Иванова Е.П.,Дроздова Т.Е.Основы микробиологии и биотехнологии.М:МГОУ,2010
4. ЭЭЭ: Комплексный тренажер по эксплуатации технологических схем водоподготовки ТЭЦ
5. ЭЭЭ: Каталог трехмерных моделей оборудования водоподготовки электростанций
6. ЭЭЭ: Электронный учебник «Водоподготовка в энергетике»

Подписано в печать 15.03.21.

Электронное издание.

Издательство АНО ВО СТУ
390008, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.
(4912) 300630, 30 08 30