

NALCO CHEMICAL COMPANY
Френк Н. Кеммер редактор

Книга **Налко о Воде**

Второе издание

Издательство McGraw-Hill Book Company
Нью-Йорк, Сант-Луис, Сан-Франциско, Окленд,
Богота, Гамбург, Лондон, Мадрид, Мехико,
Милан, Монреаль, Нью-Дели, Панама,
Париж, Сан-Паулу, Сингапур,
Сидней, Токио, Торонто

**Данные, использованные в настоящем издании,
внесены в каталог Библиотеки Конгресса**

Практическое руководство по воде компании Nalco

Включая указатель

I. Вода - Практические руководства, инструкции и т.д.,

И.Кеммер, Френк Н. П. Nalco Chemical Company.

QD169.W3N34 1987 628.1'62 87-4171

ISBN 0-07-045872-3

Авторское право от 1988 1989 гг. принадлежит издательству McGraw-Hill.
Все авторские права сохраняют силу. Опубликовано в Соединенных Штатах
Америки. За исключением тех случаев, когда это разрешено Законом США
об авторских правах, никакая часть этого издания не может быть воспроизве-
дена, распространена в любом виде и любым способом, а также сохранена
в базе данных или в системах восстановления служебной информации
без письменного разрешения, предварительно полученного
от издательства.

90 DOC/DOC 987

ISBN 0 - 07 - 045872-3

Эта книга напечатана на бумаге, не содержащей кислоты.

Редакторами этой книги также были Гарольд Б. Крофорд
и Рита Т. Марголиез; контроль за ходом издательских работ
Ричард А. Аусберн. Шрифт Times Roman - University Graphics, Inc.

Печать и переплет - компания R.R Donnelley & Sons Company.

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ 1 ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

1. МОЛЕКУЛА ВОДЫ	3
2. ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	9
3. ОСНОВНАЯ ХИМИЯ	39
4. ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ	60
5. БИОЛОГИЯ ВОДЫ?	91
6. ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ	09
7. ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ	139

ЧАСТЬ 2 ТИПОВЫЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

8. КОАГУЛЯЦИЯ И ФЛОКУЛЯЦИЯ	197
9. РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ЖИДКОСТЕЙ	219
10. ОСАЖДЕНИЕ	285
11. РАССЛОЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ	311
12. ИОННЫЙ ОБМЕН	331
13. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ	381
14. ДЕГАЗАЦИЯ	393
15. МЕМБРАННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ	403
16. АЭРАЦИЯ	425
17. АДСОРБЦИЯ	435
18. ВЫПАРИВАНИЕ И ВЫМОРАЖИВАНИЕ	449
19. ОКИСЛЕНИЕ - ВОССТАНОВЛЕНИЕ	463
20. БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ	475
21. ПРОФИЛАКТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ	503
22. БОРЬБА С МИКРООРГАНИЗМАМИ	517
23. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА	541

ЧАСТЬ 3 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДЫ

24. АЛЮМИНИЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	567
25. АВТОМОБИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	577
26. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	595

СОДЕРЖАНИЕ

27. УГЛЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ: КОКС, ГЕНЕРАТОРНЫЙ ГАЗ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО	607
28. ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	623
29. ГОРНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	639
30. ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	655
31. НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	689
32. СТАЛЕЛИТЕЙНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	707
33. ТЕКСТИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	731
34. ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ ОБЩЕГО ПОЛЬЗОВАНИЯ	743
35. ВОДА ДЛЯ СНАБЖЕНИЯ НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ	783
36. ОЧИСТКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД	799
37. ОБРАБОТКА ВОДЫ ДЛЯ ОБЩЕСТВЕННЫХ НУЖД, ДЛЯ СНАБЖЕНИЯ УЧРЕЖДЕНИЙ И КОММУНАЛЬНО-БЫТОВОГО ХОЗЯЙСТВА	817

ЧАСТЬ 4 СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

38. ОБРАБОТКА ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ВОДЫ	833
39. ОБРАБОТКА КОТЛОВОЙ ВОДЫ	865
40. ВЫБОР НАИБОЛЕЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД	937
41. МОКРАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ	959
42. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ	983
43. ТЕХНОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	993
44. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДЫ ВЫСШЕЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ	1019
45. СИСТЕМЫ ДОЗИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ	1031
46. ПОСОБИЕ ДЛЯ НАЧИНАЮЩИХ ЭНЕРГЕТИКОВ	1051
ПРИЛОЖЕНИЕ	1099
СЛОВАРЬ СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ	1103

ВВЕДЕНИЕ

За период, прошедший после выхода первого издания данного справочника в 1979 году, после внедрения в промышленность новых технологий, способных решать растущие проблемы борьбы с загрязнением окружающей среды, рационального использования энергии и получения воды высшей степени очистки для новых областей применения, прежние пределы знаний значительно расширились. Во втором издании, дополненном на базе новых данных, показаны новые области применения этих технологий.

Первоначальная цель издания данного справочника в настоящее время все еще остается актуальной: предоставить в доступной форме необходимую информацию в области технологий обработки воды тем, кому она необходима для работы, но кто при этом не собирается стать специалистом по обработке воды. Как утверждается во введении к первому изданию, читателями этой книги «могут быть представители самых разных профессий - руководители предприятий, архитекторы, управляющие коммунально-бытовыми службами, инженеры-градостроители, законодатели или работники управлений охраны окружающей среды». Первое издание одновременно являлось и учебником и справочником для обучающихся этой и смежным специальностям.

Данный справочник состоит из четырех частей. В части 1 представлены основные свойства воды и проведено исследование в области основ химии, биологии, водных ресурсов и анализов воды. В части 2 подробно описаны типовые химико-технологические операции для установления заданного водного режима. В части 3 дан обзор наиболее важных областей применения воды для промышленного водоснабжения и для нужд городского хозяйства, включая ее повторное использование и сброс сточных вод; в качестве примеров практического промышленного применения воды описаны технологические процессы, типичные для большей части предприятий, учреждений и городских хозяйств. Главы части 4 посвящены специальным технологиям очистки воды для последующего ее использования, например, в системах охлаждения, производства пара и улавливания масла. Первая часть вышла отдельным изданием в мягкой обложке под названием «Вода: универсальный растворитель».

Учитывая, что я уже 48 лет работаю в этой области, я не могу точно назвать имена всех моих коллег и авторов, чей опыт, наряду с моим собственным, нашел отражение в этой книге. К счастью я могу выразить признательность многим моим коллегам в компании Nalco Chemical Company, кто участвовал в составлении отдельных глав по их специальности. В их числе П.А.Баркер, Дж.А.Бердсли, Г.А.Кейсди, Дж.Л.Коул, Л.Дж.Домцальски, К.И.Фулкс, К.Р.Хёфс, Дж.К.Дженингс, К.И.Ламперт, Г.Ф.МакИнтайр, К.Одлэнд, М.Т.Перин, Дж.И.Фелан, Р.С.Робертсон и Р.Ф.Тука. К сожалению, я не могу перечислить здесь фамилии многих других специалистов, ценные предложения которых были мною использованы, и выражаю каждому из них свою благодарность.

Для того чтобы обеспечить выход в свет этого справочника, потребовалась многомесячная кропотливая работа Джона МакКаллиона по редактированию содержания и Беверли Ньюмиллера по подготовке иллюстраций и текста для печати.

Ч • А • С • Т • Ь • 1

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

ГЛАВА 1

МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Три четверти поверхности земного шара покрыты водой. Хотя это - впечатляющая информация, однако, еще больший эффект производят фотографии, сделанные из космоса. На них мы видим прекрасную голубую планету, обширные площади которой заняты водой, частично скрытую туманной завесой.

Жизнь берет свое начало из воды. По мере того как строение живых организмов становилось все более сложным и разнообразным, они выходили из воды на сушу, при этом вода составляла основную часть массы этих организмов. На планете Земля вода означает жизнь.

Для философа при изучении происхождения человеческого рода основным объектом является человек; гидрохимик мог бы перефразировать эту мысль следующим образом: "Для того, чтобы получить правильное представление о том, что такое вода, необходимо изучить молекулу воды". Формула воды - H_2O - сама по себе показывает нам только ее состав и молекулярный вес. Она не дает нам представления об особых свойствах воды, обусловленных уникальным расположением молекул (см. рис. 1.1). Два атома водорода расположены по отношению друг к другу под углом 105° и соединены с атомом кислорода. Таким образом, молекула является асимметричной, положительно заряженной на стороне водорода и отрицательно заряженной на стороне кислорода. Поэтому вода относится к полярным веществам. По этой причине происходит агрегация молекул: водород одной молекулы притягивает кислород соседней молекулы. Соединение молекул под действием силы притяжения называют образованием водородных связей.

Вследствие образования водородных связей межмолекулярное притяжение препятствует испарению молекул H_2O с поверхности водоема. Для разрыва водородной связи и освобождения молекулы H_2O с образованием пара требуется гораздо больше энергии по сравнению с другими обычными химическими соединениями. По этой причине водяной пар характеризуется высоким энергосодержанием и может служить эффективной средой для переноса энергии в процессах, осуществляемых на промышленных установках и в системах теплоснабжения зданий и сооружений.

При замерзании вода выделяет большее количество теплоты, чем другие соединения. Кроме того, при любом изменении температуры вода или поглощает, или выделяет большее количество тепла по сравнению со многими другими веществами, т.е. она имеет большую теплоемкость и, следовательно, является эффективным теплоносителем. Процесс замерзания воды отличается от замерзания других жидкостей. Водородные связи способствуют образованию кристаллической структуры, за счет его объем образующегося льда превышает первоначальный объем жидкости. Следовательно, плотность льда меньше плотности жидкости, поэтому лед промерзает на поверхности воды, в противном случае, водоемы начинали бы промерзать от самого дна и в них, как мы знаем, не могла бы существовать жизнь.

В Таблице 1.1 приведено сравнение температуры кипения и других тепловых свойств воды со свойствами аналогичных молекул, например, молекул сероводорода, и со свойствами несхожих соединений, которые при комнатной температуре находятся в жидком состоянии.

Благодаря необычной структуре молекулы, вода присутствует в природной среде во всех трех состояниях вещества: твердом - в виде льда, жидком - в виде

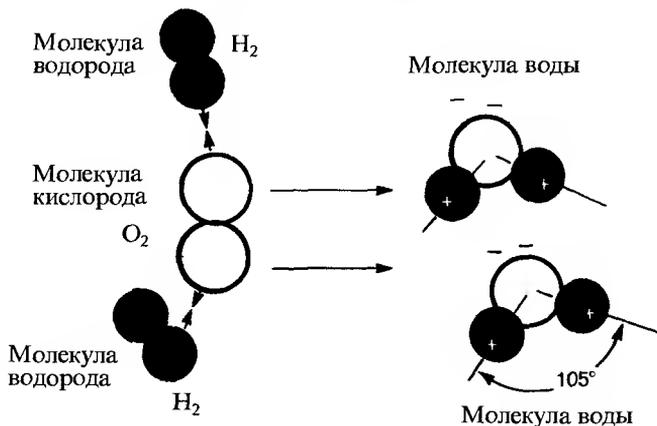


Рис. 1.1. Соединение двухатомных молекул водорода и молекул кислорода с образованием полярных молекул воды

Таблица 1.1 Тепловые свойства воды и аналогичных соединений

Вещество	Удельная теплоемкость	Температура заморзания, $^\circ C$	Температура кипения, $^\circ C$	Скрытая теплота испарения, кал/г
H_2O	1,00	0	100	540
H_2S		-83	-62	132
Метанол	0,57	-98	65	263
Этанол	0,54	-117	79	204
Бензол	0,39	6	80	94



Рис. 1.2. Стальная игла, плотность которой примерно в семь раз больше плотности воды, благодаря высокому поверхностному натяжению воды может плавать на ее поверхности.

МОЛЕКУЛА ВОДЫ

воды и газообразном - в виде пара. Вода является единственным химическим соединением, которое обладает таким необычным свойством.

Наряду с необычными тепловыми свойствами, вода имеет физические свойства, совершенно отличающиеся от свойств других жидкостей. Высокое поверхностное натяжение воды легко продемонстрировать путем опыта, в котором игла "плавает" на поверхности воды, налитой в стакан (рис. 1.2).

Кроме того, такое высокое поверхностное натяжение, возникающее в результате образования водородных связей, заставляет воду подниматься по капиллярной трубке (рис. 1.3). Таким капиллярным действием частично обусловлена циркуляция в корневых и тканевых системах растений

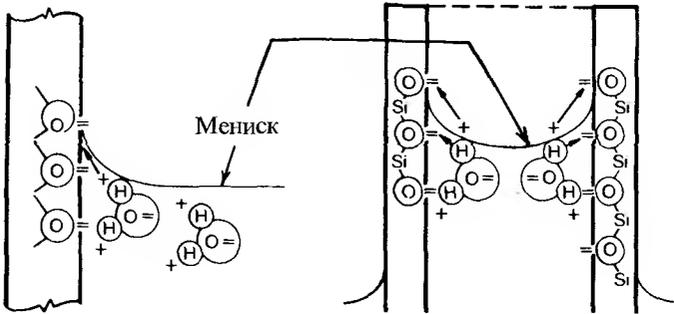


Рис. 1.3. Образование мениска (рисунок слева) за счет перемещения атомов водорода вверх и смачивания окисной поверхности стеклянной трубки. На рисунке справа показано, каким образом водород, обеспечивающий сцепление воды с тонкими стенками стеклянной трубки, заставляет воду в трубке подниматься выше своего уровня. Некоторые другие жидкости не смачивают стеклянную поверхность и образуют выпуклый мениск.

Воду нередко называют универсальным растворителем. Молекулы воды, контактируя с кристаллической структурой, нейтрализуют силы притяжения между ионами. Свободные ионы гидратируются этими молекулами воды, как показано на рис. 1.4, что препятствует их рекомбинации и рекристаллизации. Гидратирующая и растворяющая способность воды количественно характеризуется относительно высокой диэлектрической постоянной воды.

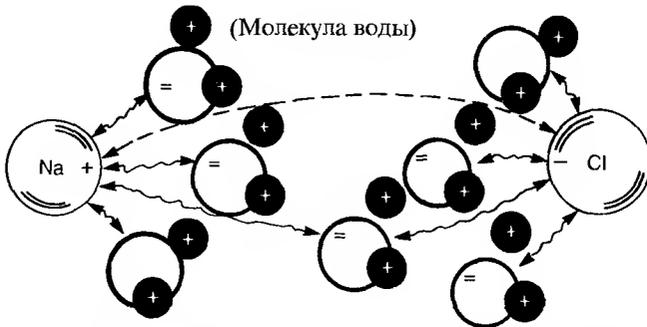


Рис. 1.4. Ориентация молекул воды препятствует рекомбинации ионов и, следовательно, выпадению осадка из раствора. Этим объясняется растворяющая способность воды

Вода так слабо ионизируется, образуя при этом лишь 10^{-7} молей водорода и 10^{-7} гидроксильных ионов на 1 литр, что она практически является изолятором - она не может проводить электрический ток. При растворении в воде солей или других ионизирующихся веществ ее электропроводность увеличивается. Электропроводность природной воды зависит от содержания в ней растворенных минеральных веществ (рис. 1.5).

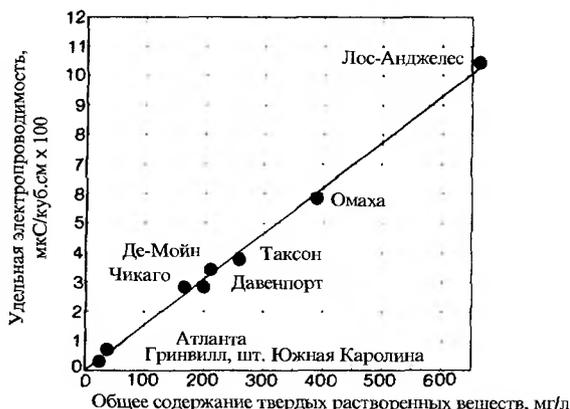


Рис. 1.5. Содержание растворенных твердых веществ в воде можно определить по ее удельной электропроводности. Для большей части коммунальных систем водоснабжения коэффициент пересчета равен 1,55 мкС (электропроводность на мг на литр общего содержания твердых растворенных веществ). В других случаях, например, если речь идет о сточных водах и котловой воде, коэффициент пересчета следует определять для каждого конкретного случая.

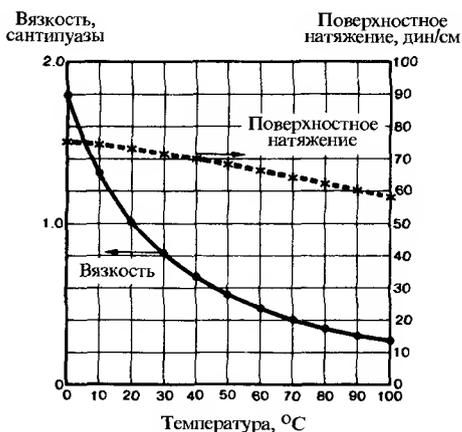


Рис. 1.6. Уменьшение поверхностного натяжения и вязкости при нагревании воды

МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Другое важное явление, наблюдающееся в водных растворах и касающееся скорее не воды (растворителя), а растворенных веществ, - осмотическое давление. Если два водных раствора разделяются при помощи мембраны, вода будет переходить из более разбавленного раствора в более концентрированный. Этот важный процесс регулирует жизнедеятельность всех живых клеток. Этим объясняется эффективность консервирования продуктов питания при помощи соли; соль образует концентрированный раствор, разрушая клетки микроорганизмов, приводящих к порче пищевых продуктов, так как содержащаяся в них вода расходуется на разбавление внешнего солевого раствора. В специальных мембранных ячейках осмотическое давление потока воды через мембрану можно изменить путем приложения достаточно высокого давления к более концентрированному раствору. Этот процесс "обратного осмоса" применяется на практике для обессоливания воды.

И, наконец, еще одним свойством воды, от которого зависят способы ее обработки и использования, является вязкость. Вязкость определяется внутренним трением - трением молекул одного слоя при прохождении их через другой слой. По мере повышения температуры воды внутреннее трение уменьшается. Под действием температуры ускоряется диффузия растворенных солей и газов в более теплой воде, и, следовательно, ускоряется процесс химической обработки, а также быстрее протекают физические процессы осаждения и дегазации. На рисунке 1.6 показана зависимость вязкости от температуры.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Boys, C.V.: *Soap Bubbles*, Doubleday, New York, 1959 г.
Buswell, A.M., and Rodebush, W.H. : " Water", *Sci.Am.*, April 1956, p.76.
Carson, Rachel: *The Sea Around Us*. Oxford University Press, New York, 1951.
Day, John A., and Davis, Kenneth S.: *Water: The Mirror of Science*, Doubleday, New York , 1961
King, Thompson: *Water, Miracle of Nature*, Macmillan, New York, 1953.
Leopold, Luna B., and Davis, Kenneth S.: *Water*, Life Science Library, Time-Life, New York, 1974

ГЛАВА 2

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

На протяжении всей истории вода на поверхности Земли находится в непрерывном движении. Хорошо известные всем морские течения, такие как Гольфстрим и течение Гумбольдта, оказывают влияние на климат и создают условия для рыбного промысла, являющегося средством к существованию для многих народов мира. Встречая на своем пути естественные преграды, морская вода, не желая полностью отступать, испаряется с последующей конденсацией и выпадением в виде дождя где-либо на материковой части суши, разрушая эти естественные преграды. Такой непрерывный процесс испарения и конденсации называют круговоротом воды в природе (гидрологическим циклом).

В США на материковой части суши среднее количество дождевых осадков составляет примерно 4250×10^9 гал/сутки ($1,6 \times 10^{10}$ куб.м/сутки). Примерно 2/3 этого количества возвращаются в атмосферу в результате испарения непосредственно с поверхности озер и рек и с поверхности листвы растений. Остальное количество, составляющее около 1250×10^9 гал/сутки ($0,46 \times 10^{10}$ куб.м/сутки), перемещается по поверхности земли или просачивается в землю и возвращается в море (Таблица 2.1).

ТАБЛИЦА 2.1 Водный баланс в США
*[Данные приведены в млрд. гал/сутки (bgd)]**

Атмосферные осадки	4250
Испарение и транспирация	3000
Поверхностные стоки	1250
Водозабор	310
Орошение	142
Промышленное потребление**	142
Муниципальное водоснабжение	26
Потребление воды***	90
Возврат в водотоки	220

* $\text{bgd} \times 44 = \text{куб. м/с}$

** В основном, охлаждающая вода, используемая на электростанциях (примерно 100 bgd)

*** В основном, потери при орошении в результате испарения и просачивания в землю.

Источник: National Academy of Science- National Research Council

Publ. 1000-B, 1962

Хотя для коммунального снабжения используется лишь небольшая доля от этого объема, потребление воды на душу населения в США очень высокое: 100-200 гал/сутки (0,38-0,76 куб. м/сутки), вероятно, из-за относительно невысокой стоимости питьевой воды (0,50-1,50 доллара/1000 галлонов). В Европе стоимость воды, используемой для коммунального водоснабжения, в целом намного выше, и потребление воды на душу населения составляет лишь 25-35% от объема потребления в США. Стоимость воды, используемой для систем орошения, являющихся самыми крупными потребителями воды в США, как правило, составляет менее 10% от стоимости питьевой воды. В связи с этим возникают сомнения в отношении приоритетности использования водных ресурсов и эффективности национальной политики водопользования.

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

протекающих через районы геологических формаций, состоящих из относительно растворимых горных пород.

На рисунках 2.1а и 2.1б приведены данные сравнительного анализа химических свойств некоторых больших рек США. В Таблице 2.2 приведены данные об изменении качества воды в реке Колорадо на всем ее протяжении от истока

G. Миссури у г. Грейт-Фолс, шт. Монтана	J. Колорадо (вода для снабжения г. Лос-Анджелес), шт. Калифорния						
H. Миссури у г. Канзас-Сити	K. Колумбия у г. Уиначи, шт. Вашингтон						
I. Нечес у г. Эвадейл, шт. Техас	L. Сакраменто у г. Сакраменто, шт. Калифорния						
Название рек, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице							
Компоненты	В пересч. на	G	H	I	J	K	L
Кальций	CaCO ₃	100	152	17	198	50	12
Магний	"	49	70	16	105	16	8
Натрий	"	47	86	23	220	25	5
Общее содержание электролита	CaCO ₃	196	308	56	523	91	25
Бикарбонат	CaCO ₃	140	158	17	113	60	20
Карбонат	"	0	следы	0	7	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	36	120	13	302	22	2
Хлорид	"	16	27	25	100	2	2
Нитрат	"	2	3	1	отсутств.	1	1
Фторид	"	2	NR	0	1	следы	0
М-щелочность	CaCO ₃	140	158	17	120	60	20
Р-щелочность	"	0	следы	0	4	0	0
Двуокись углерода	"	Следы	NR	4	0	4	2
РН		8,4	8,3	6,7	8,4	7,7	7,2
Диоксид кремния	SiO ₂	19	12	16	8	9,6	9,2
Железо	Fe	Следы	NR	0,6	отсутств.	следы	0
Мутность		150	2000	35	NR	3	36
Солеcодержание		234	365	96	661	100	36
Цветность		NR	NR	60	NR	NR	15
pH - в единицах pH; цветность - в единицах АРНА (Американская ассоциация общественного здравоохранения); все остальные данные - в мг/л.							

Рисунок 2.1(б) Река Миссисипи. Западная часть США.

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

зом, от угольных шахт и сталеплавильных заводов, расположенных вверх по течению. [Эти анализы проводились до учреждения в США Управления охраны окружающей среды (EPA)]. Качество воды зависит от коммунально-бытовых сточных вод даже в тех случаях, когда отсутствуют промышленные сбросы, обычно приводящие к увеличению соледержания в местах сброса сточных вод на 50 мг/л по сравнению с местами водозабора (см. главу 6).

Название рек, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице							
G. Тис (Дарем)		J. Ди (в нижнем течении)					
H. Тайн		K. Большой Уз					
I. Ди (у истоков в Уэльсе)		L. Северн, г. Глостер (Канада)					
Компоненты	В пересч. на	G	H	I	J	K	L
Кальций	CaCO ₃	74	77	8	78	357	136
Магний	"	30	33	1	21	25	45
Натрий	"	15	20	10	39	58	30
Общее содержание электролита	CaCO ₃	119	130	19	138	440	211
Бикарбонат	CaCO ₃	77	80	3	62	242	71
Карбонат	"	0	0	0	0	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	24	32	2	38	144	70
Хлорид	"	17	17	13	37	51	68
Нитрат	"	1	1	1	1	3	2
M-щелочность	CaCO ₃	77	80	3	62	242	71
P-щелочность	"	0	0	0	0	0	0
Двуокись углерода		3	3	5	3	отсутств.	3
PH		7,6	7,5	6,3	7,7	8,1	7,7
Диоксид кремния	SiO ₂	4	NR	1,5	8,0	NR	5
Железо	Fe	0,5	0,6	0,6	0,5	0,1	отсутств.
Мутность							
Соледержание		NR	NR	NR	NR	NR	NR
Цветность		82	60	NR	NR	26	17
Электропроводность		219	NR	NR	NR	665	440

Рисунок 2.1(с) (продолжение)

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

В этой главе не ставится задача провести экскурс в геологию, однако, для того чтобы дать более полное представление о гидрохимии, необходимо сообщить некоторые сведения о минералах. Среди элементов земной коры, легко растворимых в воде, наиболее известен кальций (глава 4), и повышение жесткости воды в реке Колорадо на всем ее протяжении до впадения в море (Таблица 2.2) вызвано растворением кальций-содержащих горных пород. Основной минерал, являю-

Название рек, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице							
M. Северный Саскачеван (Канада)				P. Гвадалквивир (юго-запад Испании)			
N. Сагней (Канада)				Q. Эбро (северо-восток Испании)			
O. Оттава (Канада)				R. Сава (Югославия)			
Компоненты	В пересч. на	M	N	O	P	Q	R
Кальций	CaCO ₃	107	12	20	248	350	119
Магний	"	54	4	8	179	110	39
Натрий	"	12	3	15	42	333	27
Калий					NR	NR	
Общее содержание электролита	CaCO ₃	173	19	43	469	793	185
Бикарбонат	CaCO ₃	110	10	18	76	180	150
Карбонат	"	10	0	0	0	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	48	1	18	198	290	30
Хлорид	"	4	8	6	191	323	5
Нитрат	"	1	0	отсутств.	4	NR	не определюсь
Фторид				1			
M-щелочность	CaCO ₃	120	10	18	76	180	150
P-щелочность	"	5	0	0	0	0	0
Двуокись углерода		0	5	4	следы	10	10-12
pH		8,4	6,8	7,1	8,0	7,6	7,4
Диоксид кремния	SiO ₂	3,3	6,8	4,7	20	4	3
Железо	Fe	отсутств.	0,4	0,3	NR	NR	0
Мутность		5	0,8	8	NR	NR	NR
Солеcодержание		208	35	57	NR	NR	NR
Цветность		13	40	30	NR	NR	NR
Электропро-водность		-	44	72			385

Рисунок 2.1(с) (продолжение)

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

ний-содержащими горными породами, такими как кремниевая галька, кварц и песчаник. Вследствие гниения растительного покрова образуются гуминовые кислоты, а в результате кислотности почвы и речной воды, обусловленной отсутствием известняка, обладающего щелочными свойствами, создаются условия, неблагоприятные для существования людей и определенных видов растений и животных. (Данные анализа воды в реке Карони, подтверждающие выше-сказанное, представлены на рис. 2.1(с). Как правило, в районах озер, расположенных на территории бассейнов с малым содержанием известняка и нередко имеющих почвы, богатые гумусом, часто выпадают кислотные дожди; вода в этих озерах не обладает щелочными свойствами, необходимыми для нейтрализации кислот, содержащихся в ливневых стоках.

На рис. 2.1(с) представлены данные различных анализов воды в реках других стран. Реки в различных странах мира, протекающие в местах с густым растительным покровом и большим количеством дождевых осадков, как правило, имеют довольно высокие показатели цветности воды, указанные в колонках А - Н рис. 2.1(с). В Венесуэле и Бразилии минерализация воды рек Карони и Амазонка, характеризующихся высокими показателями цветности, ограничивается особенностями литосферы, в первую очередь, отсутствием известняка, а также высокой интенсивностью дождевых осадков. (Объем воды, отводимой Амазонкой с такой огромной территории с большим количеством выпадающих осадков, составляет примерно 20% мирового стока пресной воды в океаны). Данные об увеличении содержания минералов в речной воде в результате ее использования для водоснабжения населенных мест и промышленных предприятий приведены в колонках I и J (река Ди в юго-западной части Великобритании) и колонках P и Q (реки Испании, вода в которых часто используется многократно и почти не разбавляется в засушливый период года с мая по октябрь).

ТАБЛИЦА 2.2 Река Колорадо - 1964-1965 гг.

Место проведения анализа	Общее соле-содержание, мг/л	Общая жесткость, мг/л, CaCO ₃	pH
Хот-Спрингс, шт. Колорадо	92	56	7,4
Гленвуд-Спрингс, шт. Колорадо	292	159	7,6
Кэмио, шт. Колорадо	380	181	7,7
Циско, шт. Юта	530	276	7,7
Лиис-Ферри, шт. Аризона	609	300	7,6
Гранд-Каньон, шт. Аризона	655	307	7,8
Паркер-Дэм, шт. Аризона-Калифорния, 15/3/65 г.	753	360	7,8

Источник: USGS Water Supply Paper , 1965

ВЛИЯНИЕ ДОЖДЕВЫХ ОСАДКОВ

Быстрое разбавление воды в реке в результате выпадения большого количества осадков может вызвать сбой в работе водоочистных сооружений. Учитывая это обстоятельство, необходимо уделить особое внимание выбору места для устройства водозабора из реки. При эксплуатации водоочистной станции количество химикатов, используемых для обработки воды, обычно корректируется в зависимости от требуемого качества очистки. Однако, ввиду того, что очищенная вода может использоваться для самых различных целей, при выборе способов химической обработки необходимо, в первую очередь, исходить не из требований к качеству очищенной воды, а из характеристик сырой воды. Это со-

здает трудности в работе операторов очистных сооружений, так как требуется постоянный контроль и изучение данных анализов.

Приливы и отливы также оказывают существенное влияние на качество поверхностных вод, замедляя или, фактически, изменяя обычное направление течения реки. Это особенно характерно для периодов с малым количеством дождевых осадков. Изменение качества воды в период между полной и малой водой иногда является основанием для устройства водохранилищ неочищенной воды для создания ее запасов в период малой воды, когда имеет место нормальное речное течение и качество воды - оптимальное. Оборудованные такими водохранилищами очистные сооружения прекращают накопление воды в период полной воды, когда соленые воды залива поступают вверх по течению в верхний канал. В Таблице 2.3 на примере показаны значительные изменения характеристики воды в реке Делавэр вблизи г. Уилмингтон, шт. Делавэр, вызванные приливами и отливами, а также сезонными поверхностными стоками.

ТАБЛИЦА 2.3 Река Делавэр у Мемориального моста вблизи г. Уилмингтон, шт. Делавэр
Удельная электропроводность, мкС/см при 25°C, октябрь 1969-сентябрь 1970 г., показывающая суточные изменения и дни с максимальными и минимальными показателями

Дата	Максимальное значение	Минимальное значение	Среднее значение
16 октября	6880	2660	4420
7 октября	6220	1400	3540
2 ноября	8820	3500	5650
26 ноября	2460	420	1370
9 декабря	6940	1100	3610
27 декабря	240	100	145
23 января	5440	960	2580
17 января	2700	100	1470
27 февраля	980	180	493
24 февраля	560	100	235
21 марта	3240	200	1450
27 марта	1700	100	
23 апреля	1240	220	289
5 апреля	120	100	105
24 мая	4520	920	
12 мая	870	170	613
22 июня	3900	200	1110
1 июня	1740	180	905
20 июля	6380	860	2930
7 июля	2500	100	1380
19 августа	8920	1900	5030
2 августа	4060	560	2060
20 сентября	8300	3500	5630
1 сентября	5940	1740	3820

Источник: USGS Water Supply Paper 2151.

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДРУГОГО ХАРАКТЕРА

Поверхностные воды характеризуются также сезонными изменениями температуры. Это усложняет очистку воды, особенно процесс коагуляции в зимнее время. При низких температурах, вследствие повышения растворимости газов и увеличения вязкости воды, в фильтрах возникают воздушные прослойки, препятствующие движению воды. Такое сопротивление воздушной прослойки движению воды увеличивает перепад давления в фильтрующих слоях, что приводит к выделению газа и нарушению потока.

Изменение температур сказывается также и на работе водоохлаждаемых систем промышленных установок, где теплообменное оборудование обычно рассчитано на наименее благоприятные условия - высокие летние температуры поверхностных вод. Зимой при низких температурах нередко приходится ограничивать поток во избежание переохлаждения. Малая скорость движения воды может привести к заливанию теплообменников, в результате чего может возникнуть коррозия и могут иметь место потери давления в тех случаях, когда требуется более высокая скорость охлаждения.

В большинстве случаев при проектировании систем, в которых используется вода, проектировщики учитывают тот факт, что летом вода в реках имеет более высокую температуру. Однако, могут возникать проблемы, связанные с определенным теплосодержанием технологических сточных вод, за счет чего в летний период происходит дополнительное повышение и без того высокой температуры воды. Иногда высокая температура очищенных сточных вод создает неблагоприятные условия для существования водной флоры и фауны. Загрязняющие сбросы увеличивают не только тепловую нагрузку реки, но и, как правило, потребление кислорода, и могут серьезно повлиять на содержание кислорода в речной воде.

При сбросе загрязняющих веществ, поддающихся биологическому разложению, деятельность бактерий в реке активизируется по мере повышения концентрации загрязнений, что приводит к уменьшению содержания растворенного кислорода в реке (см. главу 5); однако, имеется и ряд компенсирующих факторов. Главным из них является наличие в реке водорослей; в дневное время водоросли в процессе фотосинтеза выделяют кислород - в солнечные дни часто имеют место перенасыщение воды кислородом, а в ночное время, когда этот процесс замедляется, происходит уменьшение содержания кислорода в воде. Такой ежедневный цикл оказывает влияние не только на содержание растворенного кислорода, но и на содержание углекислого газа и, следовательно, на величину рН. Это может существенно повлиять на процесс коагуляции воды, поступающей на городские и промышленные водоочистные станции.

Содержание растворенного железа в поверхностных водах редко достигает высокого уровня, за исключением тех случаев, когда вода имеет высокие показатели цветности и сравнительно низкую величину рН. В таких случаях железо, как правило, встречается в виде комплексного соединения с органическим веществом, чем и обусловлена цветность. Это не относится к тем случаям, когда в реку отводятся кислые воды; при этом железо попадает в воду в восстановленном состоянии (двухвалентное железо), а недостаток растворенного кислорода препятствует его окислению до менее растворимого трехвалентного железа.

Если на реке имеется плотина, то качество воды может значительно отличаться от качества воды в незапруженной реке. Вода в водохранилище, образованном плотиной, имеет примерно такие же характеристики, как и озерная вода. В глубоких водохранилищах обычно имеет место стратификация, характеризующаяся кислородным обеднением придонного слоя, наличием застойной зоны и значительным увеличением уровней содержания железа и марганца в придонном слое воды, даже если в поверхностном слое эти тяжелые металлы

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

отсутствуют. Иногда в водохранилищах имеют место градиенты концентрации, на что указывает повышение электропроводности по мере увеличения глубины. Например, электропроводность воды в озере Мид, образовавшемся на реке Колорадо у плотины Хувер на границе штатов Невада и Аризона, на поверхности составляет 900 мкС, на глубине 50 футов (15м) начинается постепен-

Название рек, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице							
A. Гринвилл, шт. Южная Каролина		D. Фредерик, шт. Мэриленд					
B. Нью-Йорк (Катскилл)		E. Литл-Рок, шт. Аризона					
C. Бостон		F. Колорадо-Спрингс, шт. Колорадо					
Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO ₃	3	12	10	2	6	15
Магний	"	2	7	3	1	4	4
Натрий	"	4	4	1	6	1	11
Общее содержание электролита	CaCO ₃	9	23	14	9	11	30
Бикарбонат	CaCO ₃	6	8	5	4	8	15
Карбонат	"	0	0	0	0	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	2	11	6	3	0	4
Хлорид	"	1	4	3	2	3	4
Нитрат	"	0	0	0	0	0	1
Фторид	"	0	0	0	0	0	6
М-щелочность	CaCO ₃	6	8	5	4	8	15
Р-щелочность	"	0	0	0	0	0	0
Двуокись углерода		6	2	5	8	2	2
pH		6,2	6,9	6,3	6,1	7,1	7,4
Диоксид кремния	SiO ₂	7,8	2,5	0,9	3,0	3,5	8,4
Железо	Fe	0	0	0,1	0	NR	0,4
Марганец	Mn	0	0	0	0	NR	0,0
Мутность		NR	2	1	1	10	NR
Общее количество твердых растворенных веществ		17	34	33	12	25	33
Цветность		6	1	7	3	35	NR
pH - в единицах pH; цветность - в единицах АРНА (Американская ассоциация общественного здравоохранения); все остальные данные - в мг/л.							

Рисунок 2.2 Водохранилища на водосборных площадях, снабжаемых водой, главным образом, за счет обильного выпадения осадков

ное увеличение электропроводности, пока она не достигнет стабильной величины 1150 мкС на глубине 300 футов (90м); в придонном слое, на глубине примерно 460 футов (138м), электропроводность резко повышается почти до 1500 мкС.

При низком уровне грунтовых вод на прилегающей местности возможна диффузия потоков воды и рек в подземный водоносный горизонт; в то же время при высоком горизонте грунтовых вод вода может просачиваться в реку. От этого, в свою очередь, зависит химический состав воды, в частности, содержание в воде некоторых рек железа и марганца.

При перекрытии плотинами больших рек, таких как Колумбия, Колорадо, а также рек в бассейне реки Теннесси, содержание минералов в водохранилищах после плотин, предположительно такое же, как и в реках. С другой стороны, естественное или искусственное запруживание рек при небольших водосборных площадях с обильным выпадением осадков обеспечивает очень низкое содержание минералов в воде. Этим объясняется очень высокое качество воды для снабжения городов Гринвилл, шт. Южная Каролина, Нью-Йорк и Бостон (см. Рис. 2.2).

КАЧЕСТВО ВОДЫ В УСТЬЯХ РЕК

Качество воды в устьях рек при впадении их в море трудно поддается определению, так как оно зависит от течения реки, приливно-отливных циклов, площади водосбора или залива, а также от наличия или отсутствия ландшафтных образований, образующих препятствия на пути реки к морю. На больших водосборных площадях, например, в заливе Албемарл на восточном побережье, вода, хотя и соленая, имеет относительно постоянный состав, вследствие перемешивания ветром на мелководье; однако, качество воды в небольших бухтах определяется приливно-отливными циклами и течением рек. Чудом природы является то, что в таких приливно-отливных зонах водные флора и фауна прекрасно приспосабливаются к этим изменениям.

В конечном итоге, большая часть крупных рек мира впадает в океан, образуя в месте впадения дельту, условия в которой близки к условиям в устьях рек. Течение в этих реках часто бывает настолько сильным, что речная вода проникает в океан на многие мили, о чем свидетельствуют данные анализов морской воды. Некоторые предприятия используют эту солоноватую воду заливов для подпитки градирен, так как количество твердых растворенных веществ в этой воде достаточно низкое, что позволяет осаждать их выпариванием, не сталкиваясь с серьезной проблемой накипеобразования, как и в случаях использования пресной воды.

Использование солоноватой воды для этих целей позволяет монтировать трубопроводы меньшей длины, чем при применении прямоочных систем охлаждения. Примером может служить химический завод на острове Тринидад, который имеет возможность использовать воду залива в качестве подпиточной воды градирен. Эта вода за счет сильного течения в реке Ориноко является достаточно разбавленной, ее соленость ниже солености обычной морской воды, что обеспечивает возможность концентрирования выпариванием без серьезных проблем, связанных с накипеобразованием.

В открытом море, где поверхностные воды участвуют в круговороте воды в природе, состав морской воды является достаточно постоянным, согласно данным, приведенным в Таблице 2.4. Разумеется, как уже упоминалось ранее, местами наблюдаются различия в солености воды, обусловленные подъемом подземных вод на поверхность океана, впадением в море рек с сильным течением или таянием ледников и полярных шапок. Даже если такая морская вода не пригодна для обитающих на суше животных, она успешно используется для промышленного водоснабжения и находит широкое применение в системах охлаждения.

ТАБЛИЦА 2.4 Состав морской воды
(*U.S. Naval Oceanographic Office, 1966 г.*)

Места отбора проб	Температура, °С	Соленость, частей/тыс.
Северная часть		
Атлантического океана		
Вода на средней глубине	4-17	35,1-36,2
Донная вода	1-3	34,8-34,9
Южная часть		
Атлантического океана		
Вода на средней глубине	5-16	34,3-35,6
Донная вода	0-2	34,5-34,9
Средиземное море	6-10	35,3-36,4
Красное море	9	35,5
Индийский океан, вода на средней глубине	6-15	34,5-35,4
Северная часть Тихого океана		
На востоке	10-16	34,0-34,6
На западе	7-16	34,1-34,6
В субарктической зоне	2-10	33,5-34,4
Южная часть Тихого океана		
На востоке	9-16	34,3-35,1
На западе	7-16	34,5-35,5
В субантарктической зоне	3-7	34,1-34,6

ОЗЕРА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ ВОДОХРАНИЛИЩ

К основным источникам пресной воды относятся озера. Особо важное значение они имеют в Северной Америке, на границе Канады и США в бассейне Великих озер, который считают крупнейшим в мире источником пресной воды. В России только один единственный водоем - озеро Байкал в Сибири - вмещает примерно такой же объем пресной воды, как все Великие озера - 5500 куб. миль ($2,3 \times 10^4$ куб. км). Глубина озера Байкал - около 5000 футов (1525 м), площадь поверхности - примерно 11000 кв. миль ($2,8 \times 10^6$ га); для сравнения - площадь Великих озер составляет 95000 кв. миль. Суммарный запас пресной воды в Великих озерах и озере Байкал составляет 40% всего объема пресной воды, имеющегося в настоящее время на земном шаре. Кроме Великих озер, часть которых находится на территории США, а часть - в Канаде, территория Канады испещрена многочисленными мелкими озерами ледникового происхождения, вмещающими еще 15% современных мировых запасов пресной воды.

Среди Великих озер самым большим является озеро Верхнее: его общая площадь составляет около 32000 кв. миль (82947 кв.км), а максимальная глубина - примерно 1300 футов (390 м). Кроме того, оно отличается от других Великих озер гораздо меньшим содержанием твердых растворенных веществ, так как имеются большие различия в геологических формациях дна озера и в температуре (Рисунок 2.3). На рисунке 2.3 представлены данные анализов воды в озере Мичиган и в озере Эри. Несмотря на то что эти два озера имеют различную конфигурацию, площадь и глубину, химический состав воды в них почти одинаков. Концентрация минеральных веществ остается почти постоянной до выхода воды Великих озер из озера Онтарио в реку Святого Лаврентия.

Состав воды в озерах меняется в зависимости от времени года, а иногда да-

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

же и в течение суток, при изменении погодных условий. Хотя смена времен года и погоды не может оказать сильного влияния на большую часть растворенных минеральных веществ, такие показатели, как содержание растворенного кислорода, температура, содержание взвешенных твердых веществ, мутность и содержание углекислого газа могут меняться вследствие биологической активности. Другой фактор, вызывающий определенные изменения, – это сезонное

Название озер, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице							
А. Озеро Верхнее у г. Дулут		D. Озеро Сенка. Женева, шт. Нью-Йорк					
В. Озеро Мичиган у г. Чикаго		E. Озеро Кер-д'-Ален, шт. Айдахо					
С. Озеро Эри у г. Эри, шт. Пенсильвания		F. Озеро Чистое. Уэст-Палм-Бич, шт. Флорида					
Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO ₃	35	80	90	100	18	68
Магний	"	9	41	33	41	10	11
Натрий	"	6	19	20	135	2	23
Общее содержание электролита	CaCO ₃	50	140	143	276	30	102
Бикарбонат	CaCO ₃	42	113	91	97	19	50
Карбонат	"	0	0	0	0	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	1	18	25	35	10	12
Хлорид	"	5	9	27	142	1	40
Нитрат	"	2	NR	отсутств.	2	отсутств.	NR
Фторид	"	следы	следы	следы	следы	следы	1
М-щелочность	CaCO ₃	42	113	91	97	19	50
Р-щелочность	"	0	следы	0	0	0	0
Двуокись углерода	"	4	отсутств.	5	5	4	2
рН		7,4	8,2	7,5	7,6	7,0	7,7
Диоксид кремния	SiO ₂	3,3	2,3	1,2	1,9	10	2,2
Железо	Fe	0,2	0,1	следы	следы	NR	0,6
Мутность		1	12	отсутств.	NR	7	18
Общее количество твердых растворенных веществ		54	171	172	323	58	173
Цветность		1	3	2	1	NR	25
рН - в единицах рН; цветность - в единицах АРНА (Американская Ассоциация общественного здравоохранения); все остальные данные - в мг/л.							

Рисунок 2.3 Выборочные данные анализов озерной воды

перемешивание слоев воды, которое происходит в большей части озер США весной и осенью.

СЕЗОННОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ СЛОЕВ ВОДЫ

Подробная классификация озер дана в работе Уппла и Фэйра "Анализ питьевой воды под микроскопом". Взяв за основу для классификации озер характер термоклина (теплового барьера) в разное время года, они определили три основные категории озер: полярные озера, озера с умеренной температурой воды и тропические озера; озера США были отнесены, в основном, ко второй категории.

В озерах с умеренной температурой, имеющих глубину более 200 футов (60 метров) (озера первого порядка), придонная вода в течение всего года имеет температуру 39,2°F (4°C), при которой плотность воды максимальная. Весной, после таяния ледяного покрова, поверхностный слой воды постепенно прогревается от 32 до 39,2°F (от 0 до 4°C); в этих температурных пределах происходит повышение плотности воды; вертикальная циркуляция воды начинается, по мере того как температура воды на поверхности приближается к температуре придонной воды. После такого перемешивания слоев воды весной температура поверхностного слоя воды поднимается выше 39,2°F (4°C), и плотность воды уменьшается по мере дальнейшего нагревания в летний период. Градиент температуры в летний период показан на рис. 2.4.

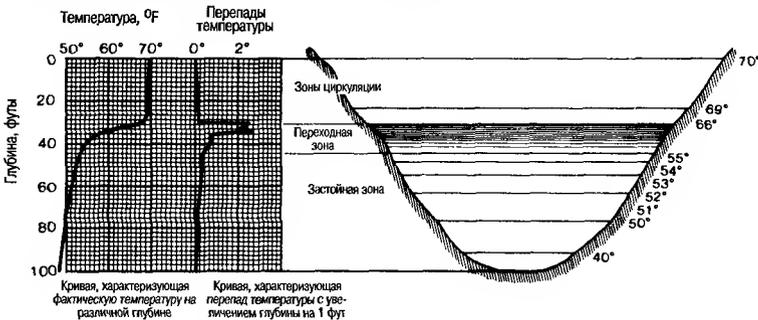


Рис. 2.4. В летнее время температура воды в озерах снижается с увеличением глубины (упрощенная схема, представленная Уипплом и Фэйром, 1933 г.)

При охлаждении осенью и зимой температура поверхностного слоя воды вновь снижается до температуры, при которой вода имеет максимальную плотность, и начинается осеннее перемешивание слоев воды.

В период летней стагнации воды вертикальная циркуляция возникает под действием ветра, однако, сила ветра не может обеспечить перемешивание придонной воды (гиполимнион). На рис. 2.5 показан характер циркуляции, вызванной ветром.

Аналогичное перемешивание слоев воды происходит в озерах второго порядка глубиной приблизительно 25-200 футов (7,5-60 м). В озерах второго порядка происходит заметное изменение температуры придонной воды, однако разница между этой температурой и температурой, при которой вода имеет максимальную плотность, никогда не бывает большой. На графике рис. 2.6 показаны температуры поверхностного и донного слоя воды в озере глубиной 60 футов и перемешивание слоев воды в точках пересечения температурных кривых.

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

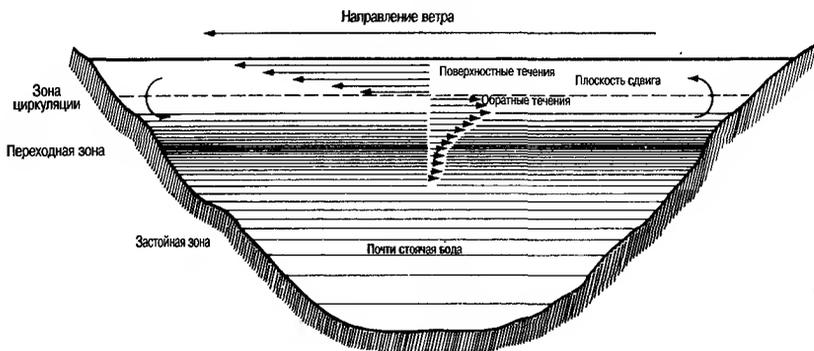


Рис. 2.5. Циркуляция воды в озере под действием силы ветра (упрощенная схема, представленная Уитплом и Фэйром, 1933 г.)

В озерах глубиной менее 25 футов (7.5м) (озера третьего порядка) вертикальная циркуляция почти всегда возникает под действием ветра, а не из-за градиента плотности, таким образом, разница температур поверхностного и придонного слоя воды невелика.

Изучение вышеуказанных характеристик озер необходимо для правильного выбора мест забора и сброса воды. Это помогает планировать изменения программы обработки воды, необходимые в связи с изменением ее состава в процессе перемешивания слоев воды и циркуляции воды под действием ветра.

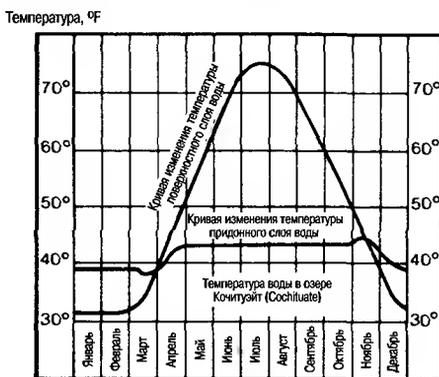


Рис. 2.6. Изменение температуры поверхностного и придонного слоя воды в озере глубиной 60 футов (16м) в течение года (упрощенная схема, представленная Уитплом и Фэйром, 1933 г.)

Еще одной характерной особенностью озерной воды, обычно отмечаемой в определенное время года и связанной с биологической активностью, является наличие у воды привкуса и запаха. За исключением тех случаев, когда привкус и запах появляются в результате сброса сточных вод, привкус и запах воде обычно придают органические вещества, например, эфирные масла, выделяемые в процессе роста водорослей.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Одним из основных источников пресной воды являются подземные водохранилища. Мировые запасы пресной воды, содержащейся в слоях подземного водоносного горизонта, составляют более 90% всего запаса пресной воды, используемой для нужд человека (рис. 2.7).

В большинстве случаев водоносные слои подземного водоносного горизонта залегают на слишком большой глубине, что делает их использование экономически невыгодным. В США, где Великие озера содержат огромные запасы пресной воды, соотношение объемов поверхностной и подземной воды намного выше. Однако, расчеты показывают, что даже в США не менее 50% всех имеющихся запасов пресной воды содержатся в подземных водоносных слоях (рис. 2.8).

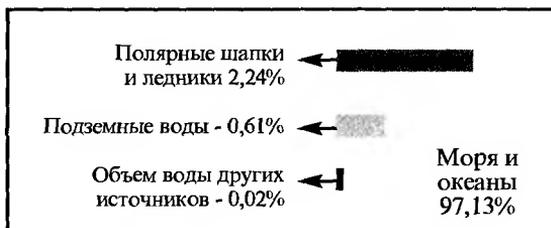


Рис. 2.7. Более 97% всей воды на земном шаре находится в морях и океанах. На все реки земного шара приходится только 0,02% мировых запасов воды. (Среди экспертов нет единого мнения относительно точного количества воды в подземном водоносном горизонте). (Из публикации "Водные ресурсы земного шара", Управление исследований земных недр/геологической разведки).

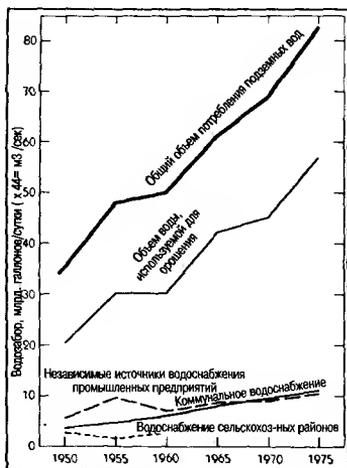


Рис. 2.9. С 1950 года в США отмечено быстрое увеличение объемов водозабора подземных вод для орошения. (Графические данные представлены с разрешения The Johnson Drillers Journal, июль-август 1979 г.).

В США более 60 млрд. галлонов воды в сутки (227 млн. куб. м/сутки) забирают из скважин для орошения земель (рис. 2.9). Объемы воды, забираемой из скважин для орошения, почти в 2 раза превышают общий объем воды, используемой для водоснабжения городов США. Более 80% городов в США снабжаются водой из скважин, хотя для городского водоснабжения используется менее 30% общего объема очищенной воды из этого источника. В США наибольший объем потребления воды из скважин - 72 млн. галлонов в сутки (273 тыс. куб. м/сутки) - отмечен в г. Такома. Объем воды из скважин, используемой для промышленных нужд, составляет примерно 12 млрд. галлонов в сутки (45,5 млн. куб. м/сутки).

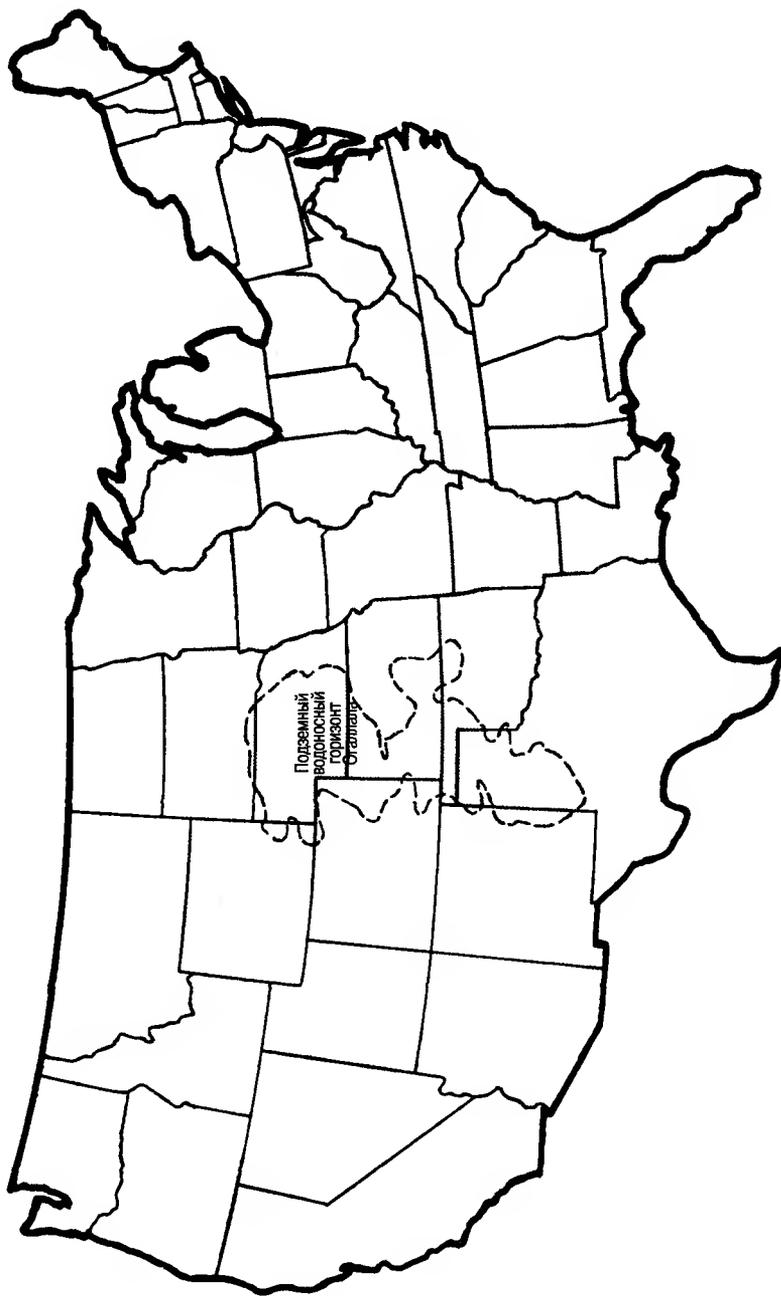


Рис.2.8. Запасы подземной воды с США. На 1/3 западной части страны эти запасы довольно скудные, однако, на востоке и на среднем западе имеются большие запасы подземной воды. Запасы воды в подземном водоносном горизонте Огаллала, который считается самым большим в мире (его границы обозначены на карте), составляют 650×10^{12} галлонов воды ($2,47 \times 10^{12}$ куб. м). Запасы подземной воды обычно пополняются примерно на 10% в год. Это означает, что объемы водозабора на территории к западу от реки Миссисипи в настоящее время превышают объемы пополнения запасов подземных вод. (Информация из "Счетная Иссек", полученная по специальному разрешению. Авторское право принадлежит McGraw-Hill, Inc. 1977 г.)

ПОСТОЯНСТВО ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ ИЗ СКВАЖИН

Движение подземных вод происходит с очень малой скоростью порядка нескольких футов в год. Для сравнения: скорость течения поверхностных водотоков измеряется в футах в секунду. Благодаря такому медленному движению состав воды в скважине, как правило, почти не меняется. Хотя в неглубоких скважинах температура воды в разное время года неодинакова, все же в большинстве скважин температура воды является постоянной, как правило, в пределах от 50 до 60°F (10-16°C). Поскольку вода на своем пути проходит протяженные участки пористых горных пород, она неизменно остается чистой при условии правильного устройства скважины, при котором исключается попадание мелкого песка в обсадную трубу.

Так как состав воды зависит от химического состава геологических формаций, сквозь которые она проходит, вода из скважин, пробуренных в различных водоносных пластах, имеет различные характеристики. Некоторые подземные водоносные горизонты настолько велики, что они могут пролегать по всей территории нескольких штатов, и вода в скважинах, пробуренных в этом водоносном горизонте, имеет почти одинаковый состав. Поэтому, имея достаточно полное представление о геологических формациях, можно сделать некоторые обобщения относительно состава воды в скважинах, расположенных в различных областях США. Выборочные данные анализов представлены на рисунке 2.10.

В процессе просачивания воды сквозь землю присутствующие в почве организмы потребляют растворенный кислород и выделяют углекислый газ - одно из основных веществ, вызывающих коррозию при растворении минералов, входящих в состав геологических структур. В воде, в которой после контакта с железосодержащими минералами уже отсутствует кислород, обычно обнаруживаются железо и марганец. В воде неглубоких скважин, содержащей кислород, железо, как правило, отсутствует.

В Управлении исследования земных недр и геологической разведки США, а также в Управлении по использованию природных запасов воды многих штатов имеются данные многочисленных анализов состава воды скважин. Многие компании, занимающиеся бурением скважин, также располагают данными о запасах подземных вод, в том числе данными об их химическом составе и водоотдаче скважин.

Вода из скважин на нефтепромыслах, так называемые реликтовые воды или нефтепромысловые минерализованные (пластовые) воды, имеет нетипичный состав, что создает специфические проблемы при ее обработке и очистке перед повторным использованием или сбросом. Как правило, концентрация солей в ней выше, чем в морской воде, общее содержание солей часто превышает 100000 мг/л; это обстоятельство, а также снижение температуры и давления по мере поднятия пластовых вод с большой глубины, существенно затрудняют борьбу с накипью и коррозией. В Таблице 2.5 представлены некоторые данные анализов.

Во многих районах страны, особенно в западных и юго-западных, ведется добыча подземных вод. В результате такой добычи наблюдаются общие потери воды, за счет которых неуклонно снижается уровень подземных вод и увеличивается просадка грунта. В некоторых районах, таких как остров Лонг-Айленд, большой забор воды привел к вторжению морской воды на сушу. Поэтому практикуется закачка хорошо очищенных сточных вод в подземные слои, для того чтобы создать промежуточную преграду, защищающую скважины пресной воды от проникновения соленой воды. Вода, используемая для такой закачки, не должна содержать загрязняющих веществ во избежание сильного загрязнения подземного водоносного горизонта, так как удаление загрязнений из подземных водоносных слоев требует больших затрат времени.

Если вблизи имеется источник поверхностной воды, то практикуется также пополнение источника подземных вод путем искусственного подпитывания.

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

бурена нагнетательная скважина для закачки воды из реки Делавэр с целью пополнения объема воды в подземном водоносном слое в те периоды, когда ее качество оптимальное, благодаря чему стала возможной дальнейшая эксплуатация установки с использованием действующих насосных станций. В Лос-Анджелесе объем воды в подземном водохранилище пополняется водой, поступаю-

Название городов, снабжаемых водой из скважин, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице:							
G. Камден, шт. Нью-Джерси, скважина No.1		J. Форт-Лодердейл, шт. Флорида					
H. Камден, шт. Нью-Джерси, скважина No.7		K. Бастроп, шт. Луизиана					
I. Камден, шт. Нью-Джерси, скважина No.9N		L. Даллас, шт. Техас, скважина No.39					
Компоненты	В пересч. на	G	H	I	J	K	L
Кальций	CaCO ₃	60	18	42	230	(4)	(15)
Магний	"	38	19	41	8	(2)	(9)
Натрий	"	42	28	31	22	616	838
Общее содержание электролита	CaCO ₃	140	65	114	260	622	862
Бикарбонат	CaCO ₃	50	1	91	235	356	452
Карбонат	"	0	0	0	0	0	следы
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	38	42	12	(следы)	(2)	270
Хлорид	"	50	18	10	25	262	134
Нитрат	"	1	4	1	NR	1	1
Фторид	"	1	0	0	NR	1	5
M-щелочность	CaCO ₃	50	1	91	235	356	452
P-щелочность	"	0	0	0	0	0	следы
Двуокись углерода		80	80	30	10	5	нуль
pH		6,0	(4,6)	6,8	7,7	8,0	8,2
Диоксид кремния	SiO ₂	13	6,1	3,9	22	11	22
Железо	Fe	1,2	следы	(21)	1,6	следы	следы
Марганец	Mn	0,3	следы	(5,6)	NR	NR	0
Мутность							
Общее количество твердых растворенных веществ		181	103	118	314	697	(1040)
Цветность		3	2	3	(59)	(35)	0
pH - в единицах pH; цветность - в единицах АРНА (Американская Ассоциация общественного здравоохранения); все остальные данные - в мг/л.							

Рисунок 2.10(b) Выборочные данные анализов воды из скважин США (нетипичные показатели обведены в кружок)

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

щей самотеком из реки Лос-Анджелес, куда с водоочистных сооружений города сбрасываются регенерированные ливневые стоки и сточные воды после их раздельной очистки до требуемого качества. Естественное русло реки было покрыто бетоном во избежание непредвиденного просачивания воды в грунт, а в устье реки была сооружена разборчатая плотина. Собранные воды растекаются по бывшей естественной дельте реки, где речное русло покрыто гравием, и

Название городов, снабжаемых водой из скважин, данные анализа воды в которых приведены ниже в таблице:							
A. Вена (Австрия) (1)		D. Таррагона (Испания)					
B. Риека (Югославия) (2)		E. Онтарио (Восточная Канада) (4)					
C. Канарские острова (3)		F. Саскачеван (Центральная Канада) (4)					
Компоненты	В пересч. на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO ₃	160	136	50	557	180	352
Магний	"	120	27	135	672	80	232
Натрий	"	6	39	760	1891	22	750
Калий	"	NR	NR	NR	NR	NR	23
Общее содержание электролита	CaCO ₃	286	202	445	3120	282	1357
Бикарбонат	CaCO ₃	220	180	144	181	210	380
Карбонат	"	0	0	6	0	0	0
Гидроксил	"	0	0	0	0	0	0
Сульфат	"	40	10	48	510	41	307
Хлорид	"	26	12	251	2429	21	670
Нитрат	"	NR	NR	NR	NR	10	NR
М-щелочность	CaCO ₃	220	180	150	181	210	380
Р-щелочность	"	0	0	3	0	0	0
Двуокись углерода		10	8-10	0	отсутств.	15	40
РН		7,7	7,5	8,4	7,9	7,5	73
Диоксид кремния	SiO ₂	5-10	1,5	30	13	7,3	14
Железо	Fe	NR	отсутств.	0,8	0,1	отсутств.	2,6
Мутность		отсутств.	отсутств.	NR	NR	0	2
Общее количество твердых растворенных веществ		NR	NR	NR	NR	300	1650
Цветность		NR	NR	NR	NR	5	5
Примечания: (1) Латеральные скважины вблизи реки Дунай.							
(2) Небольшое отношение содержания магния к содержанию кальция.							
(3) Небольшое соотношение содержания кальция к содержанию магния, типичное для разбавленной морской воды.							
(4) Существенные различия в составе воды в скважинах восточных и западных регионов Канады.							

Рисунок 2.10(с) Выборочные данные анализов воды из скважин в других странах.

просачиваются в подземные водохранилища. При сильном ливне плотину медленно разбирают для смыва твердых веществ, а затем вновь устанавливают. Такая система обеспечивает наиболее полный сбор ливневых стоков в этом крупном городе с малым количеством осадков.

Таблица 2.5 Примерный состав реликтовых вод

Компоненты	A	B	C	D
Кальций, мг/л Ca	8300	2630	1500	630
Магний, мг/л Mg	260	690	500	40
Натрий, мг/л Na	56250	16800	9150	5640
Бикарбонат, мг/л HCO ₃	50	315	1000	500
Сульфат, мг/л SO ₄	180	2880	2000	120
Хлорид, мг/л Cl	98300	30500	17800	8350
Общее количество твердых растворенных веществ, мг/л	166652	54072	32329	15417

ИСТОЧНИКИ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ И ПРАКТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИХ СОХРАНЕНИЯ В ДРУГИХ СТРАНАХ

Как и в США, водные ресурсы других стран характеризуются в зависимости от количества и качества выпадающих осадков, характера литосферы, продолжительности их контакта с растворимыми минералами, а также в зависимости от факторов социального и промышленного характера.

Артезианские воды Мексики, как и на юго-западе Соединенных Штатов, часто имеют высокое содержание диоксида кремния. Поверхностные воды северной части Испании, где годовой объем выпадающих осадков составляет примерно 60 дюймов (152 см), по своим характеристикам аналогичны поверхностным водам северо-западного побережья Тихого океана, в то время как в засушливых районах этой страны соленость поверхностных вод значительно выше, как и в юго-западных районах США. Количество осадков, выпадающих на центральном плато Мезета, занимающего почти 75% территории Испании, составляет не более 18 дюймов (46 см) в год; воды реки Гвадалквивир, берущей начало на плато, застойные, как в мельничной запруде, в течение 6 засушливых месяцев в году, во время которых соленость вод повышается за счет испарения, подземного стока и сброса сточных вод.

Артезианские воды стран Центральной Европы аналогичны водам среднего запада США, и их качество меняется в зависимости от местонахождения, характера геологических формаций, через которые они проходят, и глубины залегания. В таблице рисунка 2.10(с) представлены выборочные данные анализов воды из промышленной артезианской скважины, расположенной в пригороде Вены. Результаты анализа артезианской воды, полученные экспертами нефтеперерабатывающего завода, расположенного в Югославии на побережье Адриатического моря, являются необычными из-за очень низкого содержания сульфата и хлорида, низкого соотношения магния/кальция, а также низкого содержания двуоксида кремния. Вода в реке Илова, протекающей в той же местности, также имеет низкую концентрацию сульфата и хлорида по отношению к общему количеству растворенных твердых веществ. По результатам этих и других анализов, представленных в данном разделе, очевидно, что спрогнозировать характеристики артезианских вод невозможно, и что воды любого источника, расположенного в любой стране мира, имеют свои отличительные признаки.

Практические способы накопления водных ресурсов неодинаковы в различ-

ных странах и, в основном, определяются стоимостью земли. В Нидерландах, где процесс отвоевания земли у моря происходит очень медленно и связан с большими издержками, для создания водохранилищ используются даже песчаные дюны. В качестве источника воды в настоящее время особую важность приобретают как коммунально-бытовые, так и промышленные сточные воды. Сегодня уже не редкость повторное использование городских сточных вод промышленными предприятиями; при этом в каждом случае необходимо решение конкретных проблем, однако, потребность в воде в засушливых районах является экономическим стимулом для поиска практических решений. В США повторное использование коммунально-бытовых сточных вод в качестве барьерной воды, как было описано выше, является единственным примером, когда небольшой объем очищенных сточных вод может в конечном счете возратиться в источники питьевой воды. Однако, в Южной Африке, где суммарный объем имеющейся в распоряжении воды - всего лишь 20 млрд. галлонов/сутки (76 млн. куб.м/сутки) – почти равномерно распределяется между системой орошения и всеми другими видами применения, были проведены исследования по проблеме возврата части сточных вод непосредственно на городские водозаборные станции после их тщательной очистки. В г. Виндхук, Намибия, возврат очищенных сточных вод практикуется уже более 10 лет; такой способ может получить широкое применение, поскольку Южной Африке необходимо скомпенсировать 5%-ный дефицит природных вод, ожидаемый в 2000 году

УГРОЗА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ВОДЫ: КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ

Окислы серы и азота, содержащиеся в выбросах электростанций общего пользования, плавильных заводов и двигателей внутреннего сгорания, которые используются в локомотивах, легковых и грузовых автомобилях, вступают в реакцию с водой, содержащейся в атмосфере, с образованием серной и азотной кислот. Эти вещества подкисляют дождевые осадки, выпадающие в направлении ветра от густонаселенных районов с промышленными предприятиями. На рис. 2.11 показано изменение величины pH выпадаемых дождевых осадков в США (пояснения, касающиеся кислотности и показателя pH, см. в главе 4). Аналогичные изменения характерны также и для большинства европейских стран, из которых наибольшему влиянию кислотных дождей подвержены Скандинавские страны.

Если воды озер и водохранилищ, в которые направляются ливневые стоки, уже имеют низкую естественную щелочность в виду отсутствия в этом районе известняка, то кислотные дожди могут привести к их заболачиванию и подкислению озерной воды. В результате это может привести к бесплодию водной среды, если кислотность воды не будет нейтрализована при помощи известняка, кальцинированной соды или других щелочей. В основном, озера и водохранилища, подверженные воздействию кислотных дождей, находятся в бассейнах с гранитной материнской породой. Воды таких водохранилищ имеют низкую щелочность, как показано на рис. 2.2, и даже без кислотных дождей являются достаточно коррозионно- агрессивными. Водные ресурсы с таким низким буферным объемом, как правило, "страдают" от деятельности человека, и возможность их использования как источников водоснабжения не поддается точному определению. Согласно оценкам, в США основным источником выбросов окислов азота – 25 млн. т/г (45%) – является транспорт; основным источником выбросов окислов серы – 29 млн. т/г (65%) – электростанции. Это означает, что озера, щелочность воды в которых уже на протяжении многих лет не превышает 20 ppm, подвержены пагубному действию кислотных дождей. Предварительные исследования, проведенные в штате Нью-Йорк, показали, что изветкование воды в таких озерах может применяться в качестве эффективной защиты их экологии. Однако, даже в тех случаях, когда вода озер будет защище-

ВОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Таблица 2.6 Годовые объемы водопотребления по отраслям промышленности
(данные переписи промышленных предприятий за 1977 г. - оценочные данные на 1978 г.)

Промышленность	Суммарный объем*	Использование воды, млрд. галлонов/г		Изменение, %**
		Водозабор	Сброс	
Первичная обработка металла	17,7	9,26	8,55	-34
Производство химических веществ и смежных продуктов	34,1	11,8	10,7	отсутств.
Производство бумаги и смежных изделий	28,4	5,36	4,82	-24
Производство нефтехимических и углекислотных продуктов	22,4	3,20	2,63	-19
Производство продуктов питания	3,79	2,02	1,77	-10
Производство транспортного оборудования	6,65	0,64	0,60	отсутств.
Машиностроение	1,08	0,45	0,43	-43
Производство текстильной продукции	1,05	0,44	0,40	отсутств.
Все отрасли промышленности	121,5	35,5	31,9	-17

*) Разница между суммарным объемом водопотребления и объемом водозабора показывает объем воды, сэкономленной за счет ее повторного использования на предприятиях. Согласно данным Совета по природным ресурсам Америки, к 2000 году водозабор воды промышленными предприятиями будет на 62% ниже по сравнению с 1975 годом, в то время как суммарный объем водопотребления возрастет примерно на 150%.

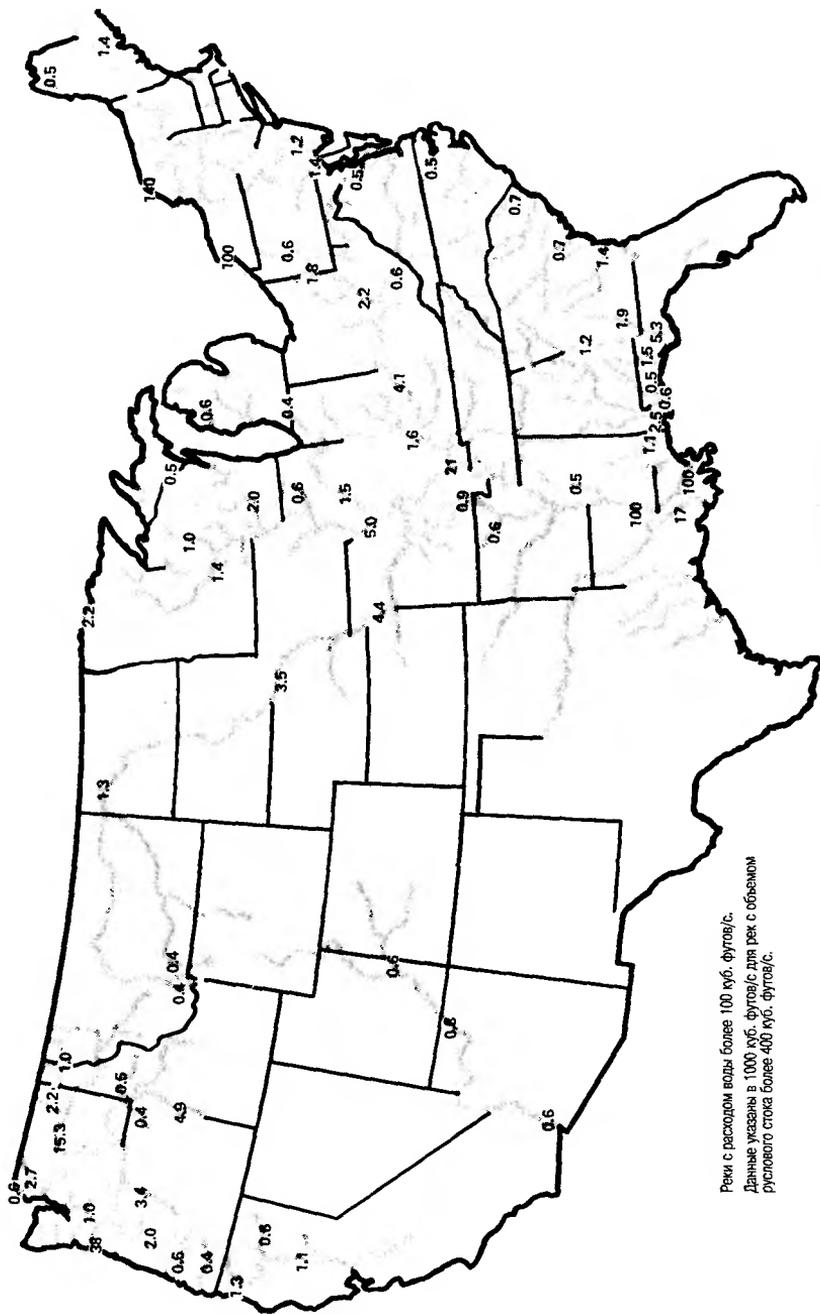
***) Изменения по сравнению с данными по сбросам за 1973 г.

ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ, СВЯЗАННАЯ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ГРУНТОВЫХ ВОД ФИЛЬТРАТАМИ СВАЛОК

В течение многих лет на свалках и полигонах осуществлялось бесконтрольное и беспорядочное захоронение бытовых (городских) и промышленных твердых отходов и контейнеров с жидкими отходами. Связанный с этим огромный риск загрязнения подземных вод лишь в последнее время стал рассматриваться в промышленных странах как одна из основных экологических проблем.

В Соединенных Штатах Управлением охраны окружающей среды выявляются сотни больших участков, требующих очистки, обеззараживания и восстановления статуса безопасной территории. Опасность многих таких участков обусловлена наличием токсичных химических веществ, как правило, в результате утечек из поврежденных или частично опорожненных транспортных контейнеров. Разумеется, каждый такой участок имеет свои особенности, определяющиеся огромным разнообразием химических веществ, доставляемых для захоронения. Водорастворимые вещества обычно проникают в почву с ливневыми стоками. В некоторых случаях почвенные бактерии обладают способностью к перевариванию органических химических веществ с высоким отношением БПК : ХПК. В зоне аэробного разложения основным побочным продуктом является CO₂; при попадании фильтрата в зону анаэробного распада в виде побочных продуктов выделяются аммиак, CO₂, метан и не поддающиеся разложению остатки органических веществ.

Во многих случаях почва впитывает некоторые токсичные вещества, например, полихлордифенилы (PCBs) и дихлордифенилтрихлорэтан (DDT) до насы-



Реки с расходом воды более 100 куб. футов/с.
 Данные указаны в 1000 куб. футов/с для рек с объемом
 руслового стока более 400 куб. футов/с.

Рис. 2.12. Наиболее крупные реки в США. Карта показывает, что восточные штаты США значительно более богаты поверхностными водами. (По специальному разрешению из Chemical Week, Авторское право (1977 г.) принадлежит McGraw-Hill, Inc.)



КОНСУЛЬТАТИВНАЯ СЛУЖБА
 ДАННЫЕ О КАЧЕСТВЕ ОЧИЩЕННОЙ ВОДЫ

Название: Фильтрат из водоносного слоя, расположенного на 80-100 футов ниже городской свалки (восточное побережье США) Дата: 1/10/1986 г.

Характеристика анализа, данные которого приведены ниже в таблице:

A. Модель, полученная на основе нескольких анализов D. _____
 B. _____ E. _____
 C. _____ F. _____

Компоненты	В пересчете на	A	B	C	D	E	F
Кальций	CaCO ₃	480					
Магний	"	170					
Натрий	"	450					
Калий	"	150					
Аммоний	"	250					
Общее содержание катионов	CaCO ₃	1500					
Бикарбонат	CaCO ₃	1100					
Карбонат	"	0					
Гидроксил	"	0					
Сульфат	"	40					
Хлорид	"	350					
Нитрат и нитрит	"	5					
Фторид	"	5					
Фосфат	"	отсутств.					
Общее содержание катионов	CaCO ₃						
M-щелочность	CaCO ₃	1100					
P-щелочность	"	0					
Двуокись углерода (расч.)	"	275					
pH		267					
Диоксид кремния		12					
Железо (суммарное)	Fe	48					
Железо (растворимое)		1					
БПК	O ₂	19					
Общее сод-с орг-го угл-да	C	82					
Растворенный O ₂	0						
Экстрагир-ые вещ-ва и газ	масло	63					
Окис-но-восст-ный потен-л		- 150					
Запах	Углеводороды и сульфиды						
Мутность		48					
Общее количество твердых растворенных веществ		1560					
Цветность	APHA	75					
Взвеш-ные твердые вещ-ва	-	122					
Химическое вещество	цент./фунт		на 1000 галлонов				
		фунты	фунты	фунты	фунты	фунты	фунты
		фунты	фунты	фунты	фунты	фунты	фунты
		фунты	фунты	фунты	фунты	фунты	фунты
		фунты	фунты	фунты	фунты	фунты	фунты
Общие зат-ты на 1000 гал-нов		центы	центы	центы	центы	центы	центы

Рисунок 2.13 Данные анализа фильтрата свалки, используемого в качестве источника воды для промышленного водоснабжения

щения, после чего эти вещества проникают глубже, до уровня грунтовых вод, и приводят к их загрязнению. В таких случаях становится необходимым обеззараживание почвы.

На рис. 2.13 приведены данные анализа пробы фильтрата, взятой из экспериментальной скважины, расположенной на более низком уровне, чем городская свалка; эти данные мало отличаются от данных анализа сточных вод, подвергнутых анаэробному разложению. В данном конкретном случае фильтрат накопился в водоносном слое, расположенном непосредственно над городским источником питьевой воды, отделенном от него слоем глины. Во избежание потенциальной угрозы источнику питьевой воды городским органам власти приходится отводить фильтрат и направлять его на очистку для последующего использования в качестве технической воды, а также в циркуляционных системах испарительных градирен и в качестве бокового потока в системах получения деминерализованной воды.

Проектирование такой водоочистой системы всегда связано с определенными трудностями. Для отбора проб необходимы специальные методы. К тому же, данные анализа проб из различных скважин неодинаковы. После начала откачки качество воды может постепенно улучшаться; это зависит от объема и формы водоносного слоя, количества осадков и формы депрессионной воронки на водозаборной скважине.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- AWWA Research Foundation : *Water Reuse Highlights- A Summary of Wastewater Reclamation and Reuse Information*, Denver, Colo., January 1978.
- Ember, Lois R.: "Acid Pollutants: Hitchhikers Ride the Wind," *Chem.Eng. News*, September 14, 1981.
- Espena J.M.: "The Case for Artificial Recharge," *The Johnson Drillers J.*, Jan-Feb 1980.
- Freeze, R. Alan, and Cherry, John A.: *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., June 1979.
- Murray, C.R., and Reeves, E.B.: "Groundwater Withdrawal", *USGS Circular 765*, 1977.
- Nordell, Eskel: *Water Treatment for Industrial and Other Uses*, Reinhold, New York, 1961.
- Penman, H.L.: "The Water Cycle". *Sci. Am.*, September 1970, p. 149.
- Rogers, Peter: "The Future of Water," *The Atlantic*, July 1983, p.80.
- Rudd, R.T.: "Water Pollution Control in South Africa", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51.3 453 (1979).
- Todd, David K., ed.: *The Water Encyclopedia*, Water Information Center, Port Washington, N.Y., 1970.
- U.S. Department of Commerce: "Water Use in Manufactures", *1972 Census of Manufactures*, MC 72(SR)4.
- U.S. Geological Survey: "The Industrial Utility of Public Water Supplies in the United States", Papers 1299 and 1300, 1952.
- Whipple, George C.: *The Microscopy of Drinking Water*, 4th ed. (Fair, G.M., and Whipple, M.C., eds.), Wiley, New York, 1933.
- Wolman, M.G.: "the Nation's Rivers", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 44 715, 1972.

ГЛАВА 3

ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

Для того чтобы лучше понять законы химии можно сравнить атом с солнечной системой. Солнце можно рассматривать как ядро атома, а планеты - как электроны, движущиеся по орбитам вокруг ядра. Ученого-физика, которому такое сравнение, вероятно, покажется слишком упрощенным, интересует, главным образом, то, что происходит внутри ядра, тогда как ученый-химик, в основном, изучает активность электронов, движущихся по орбитам вокруг ядра. В химических реакциях между атомами или молекулами участвуют только эти электроны; в ядре никакие изменения не происходят.

Ядро состоит из протонов - носителей положительного заряда и незаряженных нейтронов. Положительный заряд протонов ядра уравновешен отрицательным зарядом вращающихся вокруг ядра электронов. Поскольку масса электрона составляет менее 0,02% массы протона, на практике принято считать, что вес атома полностью соответствует весу ядра.

Все атомы имеют название, порядковый [атомный] номер и атомный вес. Порядковый номер показывает число электронов, вращающихся вокруг ядра, и, следовательно число протонов в ядре. Атомный вес - это суммарная масса протонов и нейтронов в ядре. Интересна история появления названий и обозначений атомов. Некоторые из них имеют очень древние корни; обозначение свинца - Pb - происходит от латинского слова *plumbum*, от которого образовалось слово "plumber". Другие названия появились недавно, например, fermium (фермий, Fm), порядковый номер 100, названный в честь Энрико Ферми.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Более 100 лет назад русский химик Менделеев, изучая уже известные к тому времени элементы, составил таблицу различных элементов, расположив их в порядке увеличения атомного веса, и при этом обратил внимание на повторяемость или периодичность некоторых важных физических свойств этих элементов. На основе этих наблюдений он создал периодическую систему элементов, позволяющую с достаточной точностью предсказывать свойства еще не открытых элементов. На рис. 3.1 изображена современная периодическая система элементов Менделеева, в которой выделены элементы, представляющие особый интерес для гидрохимиков.

Было время, когда атомные веса, определенные химиками и специалистами в области ядерной физики, различались между собой. Ученые-химики для определения атомного веса использовали систему, в которой за точку отсчета был принят атомный вес кислорода, равный 16. Образование соединений кислорода с некоторыми металлами и другими элементами происходит с участием одного или более атомов кислорода: например, известны два окисла углерода, CO_2 и CO . На основе этих данных и измеренных весов веществ, участвующих в химических реакциях, исходя из предположения, что атомный вес кислорода равен 16, появилась возможность рассчитать атомный вес других элементов.

Физики за единицу принимают массу протона в ядре. Ученые обнаружили, что из-за различий в ядре могут существовать несколько видов одного элемента, это так называемые изотопы. Изотоп элемента - это атом, имеющий такую же структуру, как и элемент: те же самые электроны, вращающиеся вокруг яд-

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

ПЕРИОД	ГРУППА		IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0						
	IA	→													
1	1 01 1	H +1 -1							He						
2	6 94 3	Li +1	9 01 4	Be +2	10 81 5	B +3	12 01 6	C +2 +4 -4	14 01 7	N +1 +2 +3 -3 -5	16 00 8	O -2	19 00 9	F -1	Ne
3	23 00 11	Na +1	24 31 12	Mg +2	26 98 13	Al +3	28 09 14	Si +2 +4 -4	30 97 15	P +3 +5 -3	32 06 16	S +4 +6 -2	35 45 17	Cl +1 +5 +7 -1	Ar
4	39 10 19	K +1	40 08 20	Ca +2	} ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	Ga	Ge	74 92 33	As +3 +5 -3	78 96 34	Se +4 +6 -2	79 90 35	Br +1 +5 +7 -1	Kr	
5		Rb	87 62 38	Sr +2		In	118 69 50	Sn +2 +4	121 75 51	Sb +3 +5 -3	Te	126 90 53	I +1 +5 +7 -1	Xe	
6		Cs	137 34 56	Ba +2		Tl	207 19 82	Pb +2 +4	Bi						
										ПЕРЕХОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ					
			I B	II B		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B				
4	}						47 90 22	Ti +2 +3 +4	50 94 23	V +2 +3 +4 +5	52 00 24	Cr +2 +3 +6	54 94 25	Mn +2 +4 +7	58 85 26
		63 55 29	Cu +1 +2	65 37 30	Zn +2				Mo		58 93 27	Co +2 +3	58 71 28	Ni +2 +3	
5		107 87 47	Ag +1	112 40 48	Cd +2										
6			Au	200 59 80	Hg +1 +2										

Рис. 3.1. Периодическая система элементов. Элементы, представляющие интерес для гидрохимика, выделены жирным шрифтом; редкие элементы не указаны. Атомные веса указаны в верхнем левом углу; порядковые номера - внизу жирным шрифтом. Валентность указана справа от символа химического элемента. Определения этих символов даны в тексте.

ра, и те же самые протоны в ядре, однако, число нейтронов у него может быть больше или меньше. Например, изотопами водорода являются дейтерий, имеющий в ядре в дополнении к протону один нейтрон, и тритий, у которого в дополнении к протону имеются два нейтрона. Их атомный вес равен, соответственно, 2 и 3 в отличие от водорода, вес которого равен 1. Именно этим объясняются, в основном, различия в атомных весах, определенных физиками и химиками, так как последние изучают элементы, встречающиеся в природе и, содержащие, следовательно, не только сам элемент, но и его естественные изотопы.

Для неспециалистов наиболее известным изотопом, вероятно, является ^{235}U , обнаруживаемый в природном уране (атомный вес 238.03). ^{235}U способен к ядерному распаду и стал хорошо известен после того, как на его основе была сделана первая атомная бомба. Так как ^{235}U и ^{238}U в химических реакциях ведут себя одинаково, физический процесс их разделения крайне сложен ввиду очень небольшой разницы в их атомных весах: 235 и 238.

ОТ АТОМОВ К МОЛЕКУЛАМ

Атомы могут соединяться с образованием молекул. Молекулы могут быть простыми, например, молекулярный водород H_2 , образующийся при соединении двух атомов водорода. Молекулы, образованные несколькими различными атомами, называют химическими соединениями. Эти соединения могут быть различными, например, от простого соединения натрия и хлора, из которого может образоваться хлорид натрия, $NaCl$, с молекулярным весом 58,5 (атомный вес натрия + атомный вес хлора), до крайне сложных соединений углерода, водорода, азота и фосфора, обнаруживаемых в таких структурах как молекула ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота), являющаяся фундаментальной структурной компонентой всех клеток, несущей генетический код. Молекулярный вес ДНК измеряется в тысячах. При очистке воды коагуляция взвешенных в воде твердых веществ проводится при помощи молекул, созданных искусственным путем и имеющих молекулярный вес порядка пяти миллионов.

Атом - это мельчайшая частица вещества, сохраняющая свойства химического элемента; молекула - мельчайшая частица вещества, сохраняющая свойства химического соединения.

Поскольку вес молекул зависит от веса атомов, и сами молекулы невообразимо малы, химики пользуются такими единицами, как моли (грамм-молекулы). Моль - это условная единица, выраженная в граммах; вес одного моля заданного вещества в граммах рассчитывается путем сложения атомных весов компонентов, входящих в состав вещества. Например, карбонат кальция ($CaCO_3$), соединение, известное каждому гидрохимику, имеет молекулярный вес 100, следовательно 1 моль карбоната кальция весит 100 грамм.

Такой молекулярный вес называют также грамм-молекулярной массой. Один моль какого-либо вещества содержит точно такое же число молекул, что и моль какого-либо другого вещества. Это - число Авогадро - $6,02 \times 10^{23}$. Если речь идет о газе, то 1 моль любого газа, содержащий $6,02 \times 10^{23}$ молекул при температуре $0^\circ C$ и суммарном давлении 760 мм ртутного столба, всегда занимает объем 22,4 литра.

СОДЕРЖАЩИЕСЯ В ВОДЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Среди природных и искусственно созданных химических веществ, практически, не встречаются чистые вещества. Содержание примесей в промышленных химических продуктах обычно измеряется в процентах или частях на сотню. Гидрохимик редко имеет дело с источниками воды, в которых содержание примесей измеряется в процентах, за исключением морской воды (содержащей примерно 3% растворенных неорганических загрязнений), реликтовой воды (извлекаемой при добыче некоторых видов сырой нефти, иногда содержащей 20-30% растворенных солей), солоноватой воды и сточных вод некоторых промышленных предприятий. Так как гидрохимик, как правило, имеет дело с пресной водой, содержание загрязняющих веществ измеряется в частях на миллион (ppm), 10000 ppm приравниваются к 1%; проба воды из озера Мичиган с содержанием загрязняющих веществ примерно 150 ppm имеет уровень загрязнения всего лишь 0,015%. Так как литр дистиллированной воды весит 1000 г или 1000000 мг, то отсюда следует, что 1 мг загрязняющих веществ в литре соответствует 1 ppm. Однако, литр морской воды весит примерно 1032 г, следовательно 1 мг загрязняющих веществ в морской воде соответствует менее, чем 1 ppm. Так как вода может иметь очень высокую плотность, измерение содержания загрязняющих веществ в мг/л будет более точным, чем в частях/миллион, хотя, если речь идет о пресной воде, то эти единицы измерения, практически, не отличаются. В этой книге содержание примесей, в основном, указано в мг/л.

Все содержащиеся в воде вещества относятся к загрязняющим веществам или примесям. Любая вода содержит загрязнения, и основная задача гидрохимика заключается в том, чтобы определить эти загрязняющие примеси, и с учетом конкретных примесей разработать технические условия использования воды после очистки для определенных целей, а также указать экономически выгодные способы очистки воды до заданного качества. Необходимо понимать, что термины "примеси", "загрязнения", "загрязняющие вещества" носят субъективный характер. В этой книге к загрязняющим веществам относят загрязнения, концентрация которых достигает уровня, опасного для водной флоры и фауны и для здоровья людей, если речь идет о питьевой воде. Растворенные в воде примеси можно разделить на неорганические соли (из минералов геологических формаций, в которых имеются источники воды) и органические вещества (имеющие отношение к водной флоре и фауне и растительному покрову водосборного бассейна). Растворенные вещества, содержащиеся в пресной воде, как правило, имеют неорганическое происхождение.

Гидрохимик для проведения расчетов обычно использует не молекулярную массу минерала, а скорее, его эквивалентную массу, так как большая часть растворенных минералов присутствует в воде в виде ионов. Для того, чтобы понять, что такое эквивалентная масса и как ей пользоваться, необходимо изучить свойства ионных растворов, так называемых электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Известно, что вода является универсальным растворителем. При растворении минералов составляющие их атомы образуют новые вещества. Эти вещества представляют собой фундаментальные частицы, называемые ионами. В процессе распада химического соединения при растворении его в воде образуются катионы, имеющие положительный заряд, и анионы, имеющие отрицательный заряд. Как правило, повышение температуры воды приводит к повышению растворимости большинства солей. Исключение из этого правила составляют CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворимость которых по мере повышения температуры уменьшается, что имеет важное значение.

Это явление ионизации можно продемонстрировать при помощи целого ряда опытов. Наиболее простым из них является опыт с включением электрической лампочки в электрическую цепь с двумя разнополюсными электродами, помещенными в химический стакан с водой (рис. 3.2). Если налить в стакан чистую

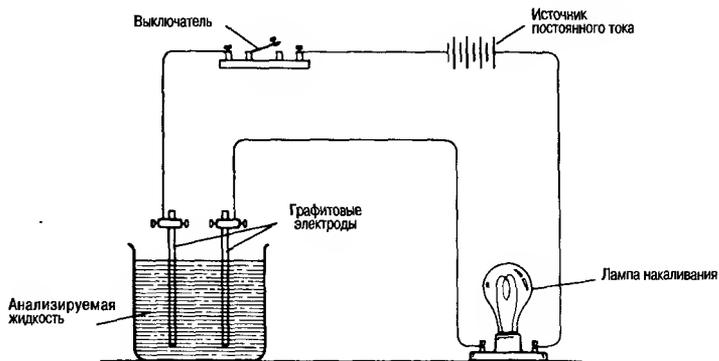


Рис. 3.2. Чистая вода не обладает электропроводностью, но после добавлении ионизируемой соли начинает проводить ток

воду (дистиллированную), то лампочка при включении не зажжется, так как чистая вода является диэлектриком, а не проводником. При добавлении в воду соли лампа зажигается и интенсивность света лампы увеличивается пропорционально количеству соли, добавляемой в воду небольшими порциями. В чистой воде электрическая цепь разомкнута; ток начинает протекать только после появления в воде ионов натрия и хлорида, необходимых для переноса электронов в растворе. Если вместо соли добавить в воду сахарный песок, то это не даст никакого эффекта, так как сахар в отличие от соли не является электролитом.

Уже много лет назад было замечено, что содержащиеся в воде загрязняющие вещества приводят к снижению ее температуры замерзания. После внимательного изучения этого явления было установлено, что растворение в воде какого-либо неэлектролита, например, сахара или спирта, в количестве 1 моль/литр, понижает температуру замерзания воды на 1,86°C. Опытным путем было установлено, что при добавлении хлорида натрия в количестве 1 моль/литр температура замерзания снижалась на величину, почти в два раза превышающую вышеуказанную (установленную при добавлении спирта и сахара), а при добавлении сульфата натрия - на величину, почти в три раза превышающую указанную выше. Это связано с образованием двух ионов, иона натрия и иона хлорида, из одной молекулы хлорида натрия и трех ионов, двух ионов натрия и одного иона сульфата, из одной молекулы сульфата натрия (Na₂SO₄).

ИОНЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК

При растворении хлорида натрия в воде с образованием ионов натрия и хлорида атом натрия отдает единственный электрон на внешней орбите атому хлора. Ион натрия, после потери отрицательного заряда, приобретает положительный заряд в одну единицу, в то же время хлорид-ион, принявший электрон, становится отрицательно заряженным. Если в раствор хлорида натрия погрузить два электрода и пропустить постоянный ток, ион натрия будет перемещаться в направлении отрицательного электрода (именуемого катодом), а хлорид-ион - в направлении положительного электрода (именуемого анодом). Именно благодаря такому направлению движения положительно заряженный ион натрия получил название катион, а отрицательно заряженный ион хлорида - анион.

Элементы, указанные в колонках 1А и 1В периодической таблицы Менделеева при растворении их в воде становятся катионами с зарядом +1. Аналогичным образом, элементы, указанные в колонках 2А и 2В становятся катионами с зарядом +2. Элементы, указанные в колонке 6А на другой стороне периодической таблицы, становятся анионами с зарядом -2, а элементы, указанные в колонке 7А - анионами с зарядом -1. Такие заряды называют валентностью ионов; обычно ионы в воде являются одно-, двух- или трехвалентными.

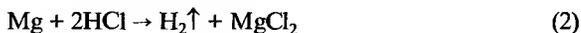
Ионы, образованные несколькими различными атомами, называют радикалами. В химии воды обычными являются такие радикалы, как аммоний NH₄⁺, катион, а также нитрат NO₃⁻, сульфат SO₄²⁻ и фосфат PO₄³⁻, являющиеся анионами.

Элементы, которые в водном растворе образуют катионы, в широком смысле, могут быть классифицированы как щелочные металлы (например, натрий, калий), щелочно-земельные металлы (например, магний, кальций) и тяжелые металлы (например, железо, марганец).

В элементарной форме каждый из этих металлов может вытеснить водород из водных растворов. Натрий и калий настолько активны, что вступают в реакцию с водой с выделением водорода;



Магний не вступает в реакцию с холодной водой, но он реагирует с кислотой, которая представляет собой раствор иона водорода:



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД

Далее катионы в зависимости от их химической активности могут быть расположены в определенном порядке, известном как электрохимический ряд, см. Таблицу 3.1.

ТАБЛИЦА 3.1 Электрохимический ряд элементов

Элемент	Реакция в полужелателе	Напряжение, E*
Калий	$\text{K}^+ + \text{e} \rightarrow \text{K}$	-2,93
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
Натрий	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2,71
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
Водород	$2\text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$	-0,00
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
Ртуть	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
Серебро	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
Золото	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,50

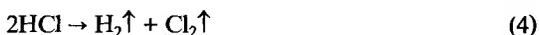
*) Напряжение создается электродом из конкретного элемента, погруженного в моляльный раствор (1 моль растворен в 1000 г воды) его ионов, указанных в графе "Реакция в полужелателе".

Химически более активные металлы не только вытесняют водород из раствора, они даже вытесняют металлы, расположенные ниже в электрохимическом ряду. Например, если полоску железа поместить в раствор сульфата меди, медь будет осаждаться на полоске по мере перехода железа в раствор:



При сравнении реакций (1) и (2) можно отметить, что для получения одной молекулы водорода требуются два атома натрия и только один атом магния, так как ион натрия имеет заряд +1, а ион магния имеет заряд +2. Отсюда и появилось понятие эквивалентной массы: эквивалентная масса катиона - это масса, которая обеспечивает выделение 1,0 г водорода из водного раствора. В большинстве реакций эквивалентная масса представляет собой частное от деления молекулярного веса вещества на его валентность.

При прохождении постоянного тока через водный раствор электролита (процесс электролиза) единица электрического заряда 1 фарада (F), равная 96500 кулонам (ампер-секунды), обеспечивает реакцию 1 экв. катионов на катоде и 1 экв. анионов на аноде. Электролиз HCl можно представить в виде уравнения:



ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

В этой реакции единица электрического заряда 1 F обеспечивает выделение 1,0 г газообразного водорода на катоде и 35,45 г газообразного хлора на аноде. Молекулярные массы и эквивалентные массы некоторых наиболее известных электролитов показаны в Таблице 3.2 (см. также Раздел 4).

ТАБЛИЦА 3.2 Массы некоторых известных соединений, используемых при обработке воды

Обычное название	Формула	Молекулярная масса	Эквивалентная масса
Столовая соль	NaCl	58,5	58,5
Каустическая сода	NaOH	40	40
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	142	71
Кальцинированная сода	Na ₂ CO ₃	106	53
Известняк	CaCO ₃	100	50
Негашеная известь	CaO	56	28
Гашеная известь	Ca(OH) ₂	74	37
Природный гипс	CaSO ₄ · 2H ₂ O	172,2	86,1
Соляная кислота	HCl	36,5	36,5
Серная кислота	H ₂ SO ₄	98	49
Водный раствор аммиака	NH ₄ OH	35	35

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Некоторые вещества могут быть диспергированы в воде, даже если, фактически, они в ней нерастворимы. Процесс образования дисперсии завершается распадом вещества на мельчайшие частицы, размеры которых, по окончании процесса диспергирования, приближаются к размерам ионов и молекул. Частицы такого размера называют коллоидами.

Поверхность почти всех веществ - стекла, стали, пластика имеет остаточный электрический заряд. Это может привести к возникновению высокого поверхностного напряжения; примером проявления такого поверхностного напряжения в небольшом масштабе может служить искровой разряд статического электричества в сухую холодную погоду; грозовой разряд - это тоже проявление поверхностного напряжения, но уже в большом масштабе. По мере распада вещества отношение поверхностного заряда к массе возрастает экспоненциально. Допустим, что песчинка, имеющая форму кубика со стороной 1,0 мм, уменьшается до размера коллоида 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ мм}$); при этом образуется 10^{12} коллоидных частиц, общая поверхность которых в 10000 раз больше поверхности исходной песчинки; соответственно, увеличивается и поверхностный заряд.

Именно этот большой поверхностный заряд (в вышеприведенном примере для кремнезема (песка) этот заряд - отрицательный) заставляет коллоидные частицы отталкивать друг друга, благодаря чему сохраняется устойчивость дисперсии.

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Из периодической системы элементов следует, что у целого ряда элементов валентность больше единицы. Это имеет важное значение для гидрохимика; примером может служить железо, оксид которого полностью растворим в воде, ес-

ли его валентность +2, и почти нерастворим, если его валентность +3. Если увеличивается положительная валентность вещества или уменьшается его отрицательная валентность, говорят, что вещество окисляется. Когда увеличивается отрицательная валентность или уменьшается положительная валентность, происходит восстановление. Например, при уменьшении положительной валентности железа с +3 до +2, происходит восстановление железа. Другим примером может служить хромат-ион, CrO_4^{2-} , в котором хром имеет валентность +6; при его восстановлении валентность хрома становится +3.

В этом примере эффективный ингибитор коррозии - хромат - становится катионом тяжелого металла, не обладающим какими-либо полезными свойствами, и выпадает в осадок в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с образованием взвешенного вещества.

Эффективность применения некоторых химикатов для обработки воды, например, газообразного хлора, обусловлена тем, что они являются сильными окислителями. Если хлор присутствует в элементарной форме, его валентность равна нулю. При окислении хлором углерода, присутствующего в элементарной форме, углерод меняет свою валентность, равную 0, на +4 и образует углекислый газ, а хлор восстанавливается из элементарной формы с валентностью, равной 0, до аниона хлорида Cl^- . В таких реакциях одно вещество окисляется, а другое восстанавливается, при этом суммарный заряд системы остается равным нулю, так как число образующихся в системе положительных зарядов равно числу отрицательных.

РАСТВОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДЫ

Способность воды растворять различные минералы неодинакова. В Таблице 3.3 показана растворимость в воде некоторых общеизвестных соединений.

Наряду с минералами в воде могут растворяться газы и органические вещества. Согласно закону Генри, количество растворенного в воде газа прямо пропорционально давлению газа над поверхностью воды. В любой газовой системе давление, выраженное в процентах, равно объему, выраженному в процентах и равно мольной концентрации, выраженной в процентах:

$$\frac{P_g}{P_t} = \frac{V_g}{V_t} = \frac{M_g}{M_t}$$

В атмосфере присутствует примерно 20% кислорода и 80% азота. Следовательно, при атмосферном давлении 760 мм ртутного столба парциальное давление кислорода - 152 мм, а азота - 608 мм. При таких парциальных давлениях приблизительная концентрация кислорода в воде составляет около 10 мг/л, а азота - около 15 мг/л. Хотя число молекул азота, бомбардирующих воду, в 4 раза превышает число молекул кислорода, число молекул азота, которые переходят в раствор, не более чем в 2 раза превышает число молекул кислорода. Если общее давление газа у поверхности воды будет в два раза выше, то и концентрация кислорода и азота в водном растворе увеличится в два раза. В отличие от большинства солей неорганических кислот, растворимость которых при повышении температуры увеличивается, растворимость газов по мере повышения температуры уменьшается.

ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

ТАБЛИЦА 3.3 Растворимость некоторых неорганических соединений в воде при температуре 20°C

Катион	Соединение (в скобках указана твердая фаза)	Растворимость, Масс%
H ⁺	HCl	41,9
	HNO ₃	*
	H ₂ SO ₄	*
Na ⁺	NaCl	26,5
	NaOH	52,1
	NaNO ₃	46,7
	Na ₂ CO ₃ (·10H ₂ O)	17,7
	Na ₂ SO ₄ (·10H ₂ O)	16,2
	Na ₃ PO ₃ (·12H ₂ O)	9,1
K ⁺	KCl	25,4
	KOH	52,8
	KNO ₃	24,0
	K ₂ CO ₃ (·2H ₂ O)	53,5
Mg ²⁺	MgCl ₂ (·6H ₂ O)	35,3
	Mg(OH) ₂	0
	MgCO ₃	0
	MgSO ₄ (·7H ₂ O)	26,2
Ca ²⁺	CaCl ₂ (·6H ₂ O)	42,7
	Ca(OH) ₂	0,17
	CaCO ₃	0
	CaSO ₄ (·2H ₂ O)	0,20
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0
Fe ²⁺	FeCl ₂ (·4H ₂ O)	40,8
	Fe(OH) ₂	0
Fe ³⁺	FeCl ₃	47,9
	Fe(OH) ₃	0

*) бесконечно растворимый

ОРГАНИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

"Органическое вещество" - это очень широкое понятие; в состав органических веществ входят молекулы как естественного, так и искусственного происхождения, содержащие углерод и, как правило, водород. Вся живая материя состоит из органических молекул. В свое время предметом изучения органической химии были только углеродсодержащие соединения, являющиеся продуктами жизнедеятельности живых организмов. Однако, в настоящее время многие органические вещества можно получить путем синтеза, следовательно, их происхождение не всегда связано с жизнедеятельностью живых организмов, хотя, конечно, по-прежнему остается справедливым утверждение о том, что без органических химических веществ невозможно существование жизни. Органические вещества могут обладать очень хорошей растворимостью в воде (как в примере со спиртом и сахаром) или практически не растворяются в воде (например, почти все пластмассы). Даже если концентрация некоторых растворенных в воде органических соединений не превышает 1 мг/л, это может иметь серьезные физиологические последствия. Современные методы анализа позволяют обнаружить такие токсичные органические вещества, как пестициды, даже если они

присутствуют в концентрациях порядка нескольких частей на миллиард (ppb). Для наглядности можно привести такой пример: аналитическое определение концентрации, равной 1 ppb (1 мкг загрязняющего вещества на литр воды), можно сравнить с поиском пробки от бутылки на экваторе земного шара со спутника, вращающегося на орбите вокруг Земли.

Подобно процессам образования радикалов при соединении элементов неорганической химии, в органической химии происходит соединение элементов с углеродом с образованием функциональных групп, обладающих определенными свойствами. Основные органические функциональные группы и соединения, представляющие интерес для гидрохимика, перечислены в Таблице 3.4.

ТАБЛИЦА 3.4 Краткий перечень основных органических групп и соединений

1. Соединения, содержащие С и Н

CH_4 : метан; CH_3 - : метил

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$: этан; CH_3-CH_2- : этил

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: пропан; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: пропил

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: бутан, соединение с неразветвленной (нормальной) цепью, т.к. атомы углерода имеют линейное расположение (соединены в одну линию).

CH_3

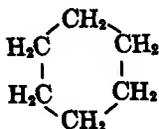
↙

$\text{CH}_3-\text{CH}_3-\text{CH}_3$: изобутан, соединение с разветвленной цепью, с такой же эмпирической формулой, что и бутан; изомер бутана.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: гексан, еще одно насыщенное соединение в ряду соединений с неразветвленной цепью. Изомеры с неразветвленной и разветвленной цепью называют алифатическими соединениями.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: этилен; ненасыщенное соединение, называемое так потому, что возможно присоединение еще одного атома водорода. Суффикс "ен" и двойная связь (=) в структурной формуле означает ненасыщенность.

$\text{HC}\equiv\text{CH}$: ацетилен; соединение, характеризующееся большей степенью ненасыщенности, на что указывает тройная связь (≡).



циклогексан; циклическое соединение, так как углеродная цепь представляет собой замкнутую цепь.



бензол; ненасыщенное циклическое соединение, называемое также ароматическим. Его структурная формула часто изображается в виде обычного шестиугольника.

ПРИМЕЧАНИЕ: при записи формулы могут быть сокращены, например, гексан, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$.

2. Функциональные группы, содержащие С и О



а. -C- : карбонильная группа, имеющаяся в кетонах, кислотах и альдегидах.

ТАБЛИЦА 3.4 Краткий перечень основных органических групп и соединений

Пример: $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ – метилэтилкетон.

b. $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ | \end{array}$: простой эфир.

Пример: $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ – метилэтиловый эфир.

Общий пример: $\text{R} - \text{O} - \text{R}'$, где R и R' – алкильные группы, такие как метил и этил; или арильные группы, такие как фенил или бензил.

3. Функциональные группы, содержащие C, H и O

a. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$: кислота, эта формула может иметь вид – COOH , так называемая карбоксильная группа.

Пример: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ – пропионовая кислота.

b. $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$: спирт. – OH – гидроксильная группа, признаком которой в названиях является суффикс "ол".

Пример 1: $\text{CH}_3 - \text{OH}$ – метиловый спирт или метанол.

Пример 2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – n-пропиловый спирт (или пропанол), где "n" означает "нормальная или неразветвленная цепь".

$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ – изопропиловый спирт, где "изо" означает "изомер" или соединение с таким же молекулярным весом, что и нормальное соединение, но с другой структурой.

Пример 3: OH – фенол, циклический спирт. Упрощенная формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

OH



Общий пример: $\text{R} - \text{OH}$, где R – алкильная группа, например, метил, этил и др.

ПРИМЕЧАНИЯ: 1. Спирт имеет такие же свойства, как и основание в неорганической химии. Он вступает в реакцию с органическими кислотами с образованием сложных эфиров, например, стеарилглицерида (жирный эфир), продукта реакции глицерина со стеариновой кислотой – кислотой с длинной цепью.

2. Спирты также вступают в реакцию со щелочью с образованием алкоголятов, например, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{ONa}$, этилат натрия.

c. $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$: альдегид.

Пример: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$: масляный альдегид

Общий пример: $\text{R} - \text{CHO}$.

4. Функциональные группы, содержащие C, H и N

R, R' и R'' обозначают алкильные (с неразветвленной цепью) и арильные (циклические) органические группы, например, метил, этил, фенил и др.

$\text{R} - \text{NH}_2$: первичный амин, основное вещество, аналогичное аммиаку (NH_3).

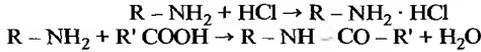
$\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$: вторичный амин

$\begin{array}{c} | \\ \text{R}-\text{N}-\text{R}'' \end{array}$: третичный амин



четвертичный амин, сильное органическое основание

ПРИМЕЧАНИЕ: Как основные вещества амины вступают в реакцию с неорганическими кислотами с образованием солей амина, и с органическими кислотами с образованием амидов:



5. Полимеры

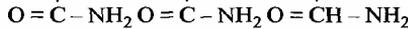
Полимеры - большие молекулы, представляющие собой молекулярные агрегаты, образованные отдельными структурными единицами (звеньями), называемыми мономерами.

Пример 1: $CH_2 = CH_2$, мономер этилен. Эти звенья соединяются, образуя полимер этилена: $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$ и т.д. Такой полимеризованный этилен называют полиэтилен. Это - гомополимер, т.к. его молекула состоит из одинаковых звеньев.

Пример 2: Мономер акриламид: $CH_2 = CH - CONH_2$
Повторяющееся звено $[CH_2 = CH]$

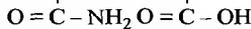
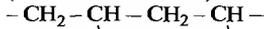
$O = C - NH_2$

соединяется с другими звеньями, образуя полиакриламид:
 $-CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH -$



Это - тоже гомополимер, так как все его звенья одинаковы.

Пример 3: Возможна полимеризация двух разных мономеров с образованием сополимера. Например, акриламид может образовать сополимер с акриловой кислотой ($CH_2 = CH - COOH$):



Это вещество называют полиакрилат. Это - анионный полимер, т.к. акрилат является анионным по своей природе, поскольку имеет ион H^+ , являющийся замещаемым катионом. Таким же образом можно получить сополимеры самых различных мономеров. Молекулярную массу и силу заряда аниона или катиона в конечном полимере можно регулировать путем тщательного отбора мономеров и соединения их в определенных соотношениях.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Существует несколько эмпирических правил, используемых при определении растворимости всех химических соединений - неорганических и органических - в воде: соли натрия, калия и аммония хорошо растворяются в воде; неорганические кислоты (H_2SO_4 , HCl) тоже растворяются в воде, за исключением некоторых катионов тяжелых металлов (Pb , Ag); большая часть галогенидов (Cl , Br , I) растворяются в воде, за исключением фторида; большинство карбонатов, гидроксидов и фосфатов плохо растворяются в воде, за исключением тех, которые ассоциированы с Na^+ , K^+ и NH_4^+ .

Таблица 3.5 представляет собой упрощенную таблицу растворимости. Растворимость определялась только путем лабораторных исследований. Для тех веществ, которые очень плохо растворяются в воде, - в данном разделе растворимость таких веществ произвольно принимается равной не более 2000 мг/л (приблизительная растворимость $CaSO_4$), - можно использовать такой инструмент, как произведение растворимости.

ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

ТАБЛИЦА 3.5 Упрощенная таблица растворимости

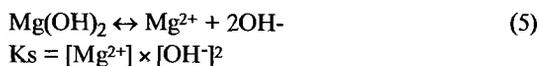
Анион → ↓ Катион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	CrO ₄ ²⁻	
PO ₄ ³⁻												
Na ⁺	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
K ⁺	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
NH ₄ ⁺	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	
H ⁺	S	S	S	S	CO ₂	H ₂ O	S	CO ₂	S	H ₂ S	S	S
Ca ²⁺	I	S	S	S	SS	VSS	S	I	VSS	X	S	I
Mg ²⁺	VSS	S	S	S	S	I	S	VSS	S	X	S	I
Ba ²⁺	VSS	S	S	S	VSS	S	S	VSS	I	X	I	I
Sr ²⁺	VSS	S	S	S	VSS	SS	S	I	VSS	X	VSS	I
Zn ²⁺	S	S	S	S	VSS	I	S	I	S	I	VSS	I
Fe ²⁺	SS	S	S	S	SS	VSS	S	VSS	S	I	X	I
Fe ³⁺	SS	S	S	S	I	I	S	I	S	X	X	I
Al ³⁺	S	S	S	S	X	I	S	X	S	X	X	I
Ag ⁺	I	I	I	I	I	I	S	VSS	S	I	I	I
Pb ²⁺	VSS	S	SS	VSS	I	VSS	S	I	I	I	I	I
Hg ¹⁺	I	I	I	I	I	I	S	S	VSS	I	VSS	I
Hg ²⁺	SS	S	S	I	I	I	S	I	VSS	I	SS	I
Cu ²⁺	SS	S	S	VSS	I	I	S	I	S	I	I	I

S - растворимый, более 5000 мг/л
 SS - плохо растворимый, 2000-5000 мг/л
 VSS - очень плохо растворимый, 20-2000 мг/л
 I - нерастворимый, менее 20 мг/л
 X - такого соединения нет

При помощи произведения растворимости можно рассчитать остаточную растворимость химического вещества после химической обработки для удаления его из воды путем осаждения. В соответствии с понятием "произведение растворимости" произведение, получаемое при умножении величины концентрации катионов на величину концентрации анионов, при заданной температуре будет являться постоянной величиной. Простой пример: для карбоната кальция это произведение будет:

$$[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = K_s$$

В этом примере концентрация кальция и карбоната указана в моль/литр (или в моль • литр⁻¹). Тогда произведение растворимости будет выражено в моль² • литры⁻². Уравнение реакции, в ходе которой образуется больше одного катиона и аниона, становится более сложным, как, например, уравнение реакции с участием гидроксида магния:



где единица измерения - моль³ • литры⁻³.

Для CaCO₃ данное математическое выражение является уравнением гиперболического типа. Растворимость карбоната кальция определяют в той точке на кривой, где концентрация кальция равна концентрации карбоната (рис. 3.3).

Из этого графика следует: для того, чтобы уменьшить концентрацию ионов кальция в воде, необходимо ввести дополнительные ионы карбоната, например, путем добавления карбоната натрия. В Таблице 3.6 приведены произведения растворимости, имеющие важное значение в гидрохимии.

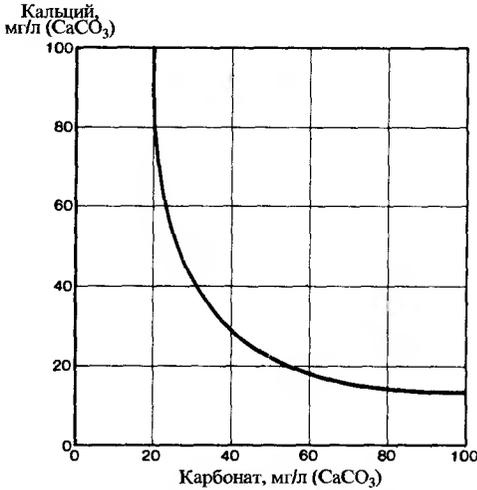


Рис. 3.3. Кривая зависимости концентрации ионов кальция от концентрации ионов карбоната в насыщенных растворах CaCO₃ имеет вид гиперболы

Таблица 3.6 Произведение растворимости при 25°C для обычных гидроксидов и карбонатов

Реакция	Произведение растворимости, K _{sp} *
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1×10^{-14}
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	2×10^{-39}
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-9}
$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$6,7 \times 10^{-12}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$1,6 \times 10^{-13}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$3,7 \times 10^{-6}$
$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	5×10^{-9}
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	1×10^{-11}
$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1×10^{-5}

*) При концентрациях в моль/литр.

Источник: Штум В. и Морган Дж. Дж.: *Водная химия*, John Wiley, Нью-Йорк, 1970 г.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ИОНОВ

Образование ионных пар и комплексов оказывает настолько сильное влияние на осаждение большинства неорганических твердых веществ из водных растворов, что при помощи произведения растворимости уже невозможно достаточно точно предсказать результаты обработки. Из-за присутствия во многих водных системах самых различных ионов редко удастся выделить в виде осадка чистое вещество, например, CaCO₃. Включения посторонних ионов в осадке и образование различных ионных пар в растворе, фактически, повышают растворимость CaCO₃.

Даже если в осадок выпадает чистый CaCO₃, он может образовывать кристаллы двух типов: кальцит (более устойчивый) и арагонит, растворимость которых неодинакова.

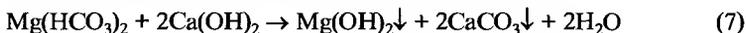
ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

Ионы могут соединяться друг с другом таким же образом, как и молекулы воды, образующие цепи (Раздел 1). Например, кальций может присутствовать в воде в виде Ca^{2+} или в виде $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ или $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Магний тоже может присутствовать в виде различных ионных форм, например, Mg^{2+} и MgHCO_3^+ .

В этих реакциях может участвовать и молекула воды, как правило, соединяясь с катионами тяжелых металлов в соотношении 4 : 1 или 6 : 1. Например, железо может присутствовать в воде в виде $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и Fe^{3+} .

В присутствии аммиака медь образует комплексы, при этом, наряду с ионами меди, Cu^{2+} , присутствует также целое семейство медноаммиачных комплексных соединений от CuNH_3^{2+} до $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$.

Присутствие таких ионных пар в растворе повышает растворимость выпавшей в осадок соли. В равной мере усложняется характер выделившейся фазы. При умягчении воды известью, обычно протекают следующие реакции:



В ходе реакции (6), кальций может выпадать в осадок со следовыми количествами других катионов, например, катионов стронция, образуя кристаллы, более растворимые по сравнению с кальцитом.

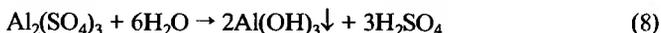
Растворимость CaCO_3 , только что выпавшего в осадок, например, в результате реакции Na_2CO_3 с CaSO_4 , выше, чем растворимость осадка, полученного в результате измельчения и перемешивания кальцита в дистиллированной воде. Это относится почти ко всем плохо растворимым веществам. По всей видимости, растворимость осадка со временем уменьшается и приближается к растворимости твердого вещества в чистом виде в процессе его старения и обезвоживания.

В ходе реакции (7), в зависимости от температуры и pH, магний может выпадать в осадок, представляющий собой смесь брусита $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, магнезита (MgCO_3), несквегонита ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и гидромагнезита $[\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Каждое из этих соединений характеризуется определенной растворимостью.

ДРУГИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ НОРМЫ

Присутствие в воде растворенных органических веществ - это еще один фактор, влияющий на растворимость. Уже неоднократно говорилось о том, что растворимость остаточного кальция после умягчения сточных вод известью при температуре окружающей среды в 2-3 раза превышает его растворимость в свежей воде, вероятно, из-за содержания в сточных водах органических соединений. Если эти сточные воды нагреть до температуры выше 150°F (66°C), то при добавлении извести будут протекать почти такие же реакции, что и в случае со свежей водой. Непонятно, почему то же самое не происходит при осаждении магния.

Одним из примеров влияния комплексных соединений на процесс осаждения может служить процесс коагуляции воды при помощи квасцов $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}]$, при котором, предположительно, протекает следующая реакция:



Однако, при анализе выпавшего хлопьевидного осадка в твердом веществе обнаруживается сульфат, это указывает на то, что в кристаллической решетке выпавшего в осадок вещества произошло частичное замещение анионов OH^- анионами SO_4^{2-} .

И, наконец, последний фактор, оказывающий влияние на растворимость таких плохо растворимых соединений, это, так называемая, ионная сила водного раствора. Чем выше концентрация посторонних ионов, не присутствующих в осадке, тем выше растворимость осадка. Это означает, например, что CaSO_4 имеет более высокую растворимость в морской воде с концентрацией NaCl примерно 30000 мг/л и в нефтепромысловых минерализованных (пластовых) водах, имеющих концентрацию NaCl до 150000 мг/л, чем в пресной воде с концентрацией твердых растворенных веществ 100 мг/л (см. рис. 3.4).

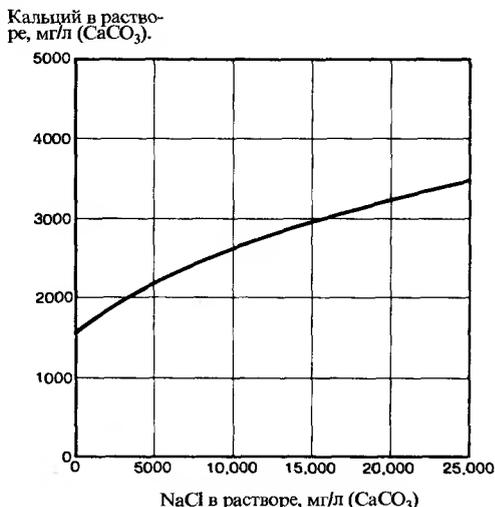


Рис. 3.4. Растворимость сульфата кальция (гипса) повышается с увеличением концентрации хлорида натрия.

Следовательно, произведение растворимости может служить полезным понятием при определении растворимости, если им правильно пользоваться или определять его эмпирическим путем в каждом конкретном случае, но имеет ограниченное значение, если оно взято непосредственно из справочника. (Фактически, такие данные из различных справочников часто не согласуются между собой).

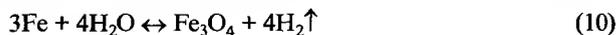
РАВНОВЕСИЕ

Еще одно понятие, тесно связанное с произведением растворимости, это - константа равновесия или, иными словами, константа диссоциации.

Не все химические реакции протекают до конца, так как продукты реакций оказывают на реагенты ограничивающее действие. В химии это можно выразить следующим образом:



Эта реакция протекает до конца, иногда, весьма бурно. Стрелка в конце уравнения показывает, что эта реакция протекает только в одном направлении.



ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

Если водород, образующийся в процессе этой реакции, непрерывно отводится, то реакция протекает так, как показывает стрелка, направленная вправо; если реакционная система находится в закрытом сосуде, равновесие все равно может быть достигнуто, при этом, в сосуде обнаруживаются все четыре вещества - Fe, H₂O, Fe₃O₄ и H₂. Если в реакционную систему добавлять водород, то реакция будет протекать в обратном направлении.

Существует математическое выражение такого равновесия. В реакции



константа равновесия выражена как:

$$K = \frac{[AB] \times [C]}{[A] \times [BC]}$$

где величины в скобках выражены в единицах измерения концентрации, как правило, в молях/литр.

Если говорить о равновесии в процессе электролитической ионизации в воде, то степень ионизации можно рассчитать, как показано для реакций в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 Ионизация электролитов

Реакция	Степень ионизации*
$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	0,85
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	0,70
$\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	0,92
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	0,0017
$\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	0,91
$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,013

*) В 0,1 N-раствора при 18 °С.

Примечание: Из этой таблицы видно, что некоторые электролиты имеют высокую степень ионизации, их называют сильными солями, кислотами или основаниями; другие электролиты ионизируются очень слабо, их называют слабыми электролитами.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Сильные электролиты, например, хлорид натрия, полностью ионизируются в пресной воде, поэтому константа равновесия может не использоваться при расчетах, проводимых для этой конкретной соли. Однако, в расчетах, проводимых для слабых электролитов, следует пользоваться константой равновесия, для того чтобы показать распределение реагирующих веществ и продуктов в ионной и неионной формах. Это позволяет получить данные, необходимые при выборе химических процессов для удаления различных загрязняющих веществ из воды. Например, константа равновесия для газов, которые ионизируются в воде, таких как сероводород и аммиак, дает возможность рассчитать оптимальное значение рН для удаления этих веществ из воды в газообразном виде. Типичные значения констант диссоциации приведены в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 Константы диссоциации слабых кислот и оснований

Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	3,74 x 10 ⁻³
Фосфорная кислота	H ₃ PO ₄	7,5 x 10 ⁻³
Гидроксид свинца	Pb(OH) ₂	9,6 x 10 ⁻⁴
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1,8 x 10 ⁻⁵
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	1,8 x 10 ⁻⁵
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	4,3 x 10 ⁻⁷
Хлорноватистая кислота	HClO	3,5 x 10 ⁻⁸
Борная кислота	H ₃ BO ₃	5,8 x 10 ⁻¹⁰

ТВЕРДЫЕ РЕАГЕНТЫ

Существуют два различных механизма реакции растворенных в воде веществ с твердыми веществами: адсорбция и ионный обмен.

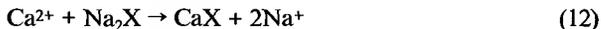
Адсорбция - это адгезия слоя молекул или коллоидных частиц к обычно пористой поверхности твердого вещества. Как происходит этот процесс, можно наглядно показать на примере противогازه. В противогазе имеется коробка с адсорбентом, обычно, это - активированный уголь, который удаляет и накапливает опасные или токсичные газы, благодаря чему человек в противогазе, не рискуя здоровьем, может дышать даже в загрязненной атмосфере. В системах водоснабжения при помощи такого же активированного угля удаляют органические молекулы, присутствие которых может стать причиной появления у воды привкуса или запаха.

Другим примером этого процесса может служить адсорбция SiO₂, отрицательно заряженного коллоида, на только что выпавшем в осадок Mg(OH)₂.

Количество адсорбента, необходимое для эффективного удаления, невозможно рассчитать для всех систем водоснабжения по какому-либо одному уравнению. Тем не менее, экспериментальные данные, полученные для каждой конкретной системы можно легко нанести на график в полулогарифмическом масштабе, получив прямую линию - изотерму Фройндлиха (рис. 3.5); так что уравнение, полученное для данной системы, можно затем использовать для определения необходимой дозировки адсорбента.

Ионный обмен - это процесс удаления ненужных ионов из раствора путем их равноценной замены ионами твердого реагента, что становится возможным благодаря особой структуре этих ионов. Периодически должен происходить перезаряд ионов твердого реагента, являющегося ионообменным веществом, которое также называют цеолитом. В процессе такой регенерации накопленные ненужные ионы удаляются в отходы.

Обычный процесс удаления ионов кальция (жесткость) при помощи натриевого цеолита можно представить следующим уравнением реакции:



где буква X обозначает катионообменное твердое вещество.

Многие глины обладают ионообменными свойствами, что очень важно для химии почв и питания растений. Одна из таких разновидностей глин - клиноптилолит - используется для удаления аммиака из сточных вод. Однако, большая часть ионообменников представляет собой синтетические органические вещества, разработанные для каждого конкретного случая применения.

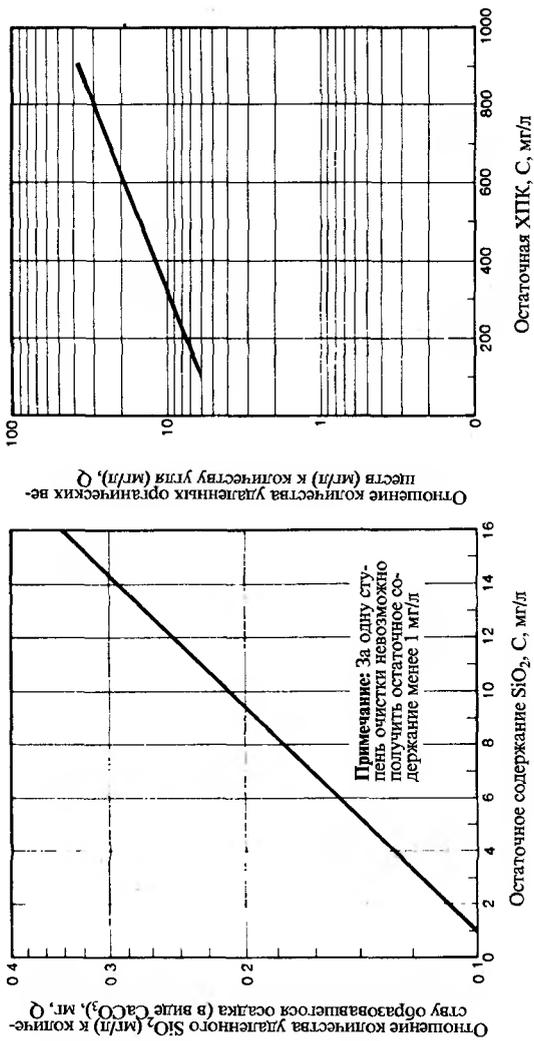


Рис. 3.5: Изотермы Фройндлиха, показывающие эффективность адсорбции SiO_2 на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (слева) и органических веществ на активированном угле (ХПК) (справа). Уравнение для этих изотерм выглядит следующим образом $Q = kC^{1/n}$.

ХЕЛАТООБРАЗОВАНИЕ

И, наконец, для химии воды немаловажное значение имеет процесс хелатообразования. Хелатообразователем является молекула, как правило, органического вещества, которая растворима в воде и может вступать в реакции с ионами металлов, удерживая их в растворе. Таким образом, процесс хелатообразования аналогичен ионообменному процессу и отличается только по степени растворимости ионообменного вещества: при хелатообразовании ионообменное вещество очень хорошо растворяется в воде как большая молекула; при ионном обмене ионообменное вещество нерастворимо в воде и представляет собой большую частицу твердого вещества.

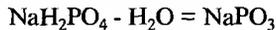
Химическое уравнение реакции хелатообразования аналогично уравнению ионообменной реакции. Например, обычным хелатом является натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA)*.

При добавлении в воду этот хелат вступает в реакцию с ионами кальция, удерживая их в растворе, благодаря чему не происходит образование накипи (CaCO_3):

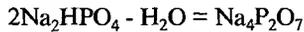


В воде присутствует целый ряд природных органических веществ, имеющих хелатообразующую способность, например, гуминовые кислоты и лигнин. Обладая хелатообразующей способностью, некоторые органические вещества мешают проведению отдельных процессов умягчения воды.

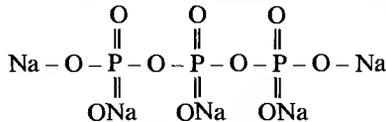
В некоторой степени с хелатообразованием связан процесс пассивирования, который также называют "пороговой обработкой". Во избежание образования отложений железа, марганца и CaCO_3 в этом процессе используются различные соединения фосфатов, именуемые полифосфатами. При дегидратации одного или нескольких соединений ортофосфатов (PO_4^{3-}) получают конденсированные фосфаты. При использовании первичного кислого фосфата натрия конденсированным продуктом является метафосфат натрия:



При использовании динатрийфосфата образуется пирофосфат натрия:



Применяя различные смеси ортофосфатов можно получить различные виды конденсированных фосфатов. Конденсированные фосфаты образуют цепи, содержащие группу P-O-P, как показано ниже для триполифосфата:



При правильном выборе исходных веществ можно получить длинные цепи, так называемые полифосфаты, имеющие сильные электростатические заряды и

* Примечание: Вышесказанное является сверхупрощением такой сложной области химии, как координационная химия. Образование органической частью EDTA связей (лиганд) с центральным катионом (Ca^{2+} или Mg^{2+}) происходит не так, как образование ионных связей, поэтому представленная реакция показывает только часть процесса хелатообразования.

ОСНОВНАЯ ХИМИЯ

обладающие стойкостью к гидратации (обратный процесс) до первоначальной формы ортофосфата. Некристаллические (стекловидные) фосфаты, у которых отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, равно или чуть выше 1,0, отличаются большей устойчивостью и могут использоваться при "пороговой очистке". Наиболее часто применяется вещество гексаметафосфат $(\text{NaPO}_3)_6$.

В воде с высокой концентрацией кальция, который может выпасть в осадок, обработка полифосфатом в количестве всего лишь 0,5 мг/л препятствует отложению CaCO_3 . Количество полифосфата, требующееся для эффективной борьбы с накипеобразованием, намного меньше того количества, которое требуется для умягчения воды, исходя из стехиометрии. Отсюда и появилось название "пороговая обработка". Кроме того, полифосфаты могут удерживать в растворе Fe и Mn в таких условиях, в которых они, в противном случае, выпали бы в осадок, например, в присутствии кислорода или хлора при $\text{pH} > 8$.

При обработке воды могут быть использованы и другие свойства полифосфатов. При выпадении CaCO_3 в осадок в присутствии полифосфатов обычная кристаллическая форма кальцита нарушается, и структура накипи размягчается. Обладая сильным зарядом, полифосфаты адсорбируются на частицах ила и препятствуют их осаждению, поскольку отдельные частицы отталкиваются друг от друга.

Полифосфаты теряют свои полезные свойства, если они снова превращаются в ортофосфаты. Растворы стекловидных полифосфатов остаются устойчивыми в течение нескольких месяцев, но в системах водоснабжения при низком показателе pH, высокой температуре и в присутствии оксидов некоторых тяжелых металлов, в том числе железа, они могут вновь превращаться в ортофосфаты.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Degering E.F. et al., eds.: *Organic Chemistry*, College Outline Series. Barnes & Noble, New-York, 1955.

Gelender M. and Geffner S.L.: *Review Text in Chemistry*. Amsco School Publications, New-York, 1964 г.

Moore F. J. and Hall W.T.: *A History of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1931.

ГЛАВА 4

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Большая часть проблем, возникающих при использовании воды, обусловлена жесткостью воды. Понятие «жесткость» появилось в далеком прошлом при использовании воды для хозяйственных нужд, в частности, для стирки. Было обнаружено, что вода из некоторых источников - слишком жесткая для стирки в домашних условиях. Для приготовления мыльного раствора требовался такой большой расход мыла, что во многих домах устанавливали бочки или баки для сбора мягкой дождевой воды для стирки. Зависимость возможности приготовления мыльного раствора от жесткости воды была до такой степени ярко выраженной, что учеными-химиками был приготовлен стандартный мыльный раствор, который в течение многих лет использовали для определения жесткости воды. Таким образом, показатель жесткости воды - это расход мыла, необходимый для приготовления мыльного раствора. На практике жесткость зависит от содержания в воде кальция и магния, хотя присутствие в воде тяжелых металлов, например, железа и марганца, также увеличивает расход мыла.

Следовательно, жесткость обусловлена растворенными в воде кальцием и магнием в виде катионов, независимо от характера присутствующих анионов. Жесткость обычно выражают через содержание карбоната кальция, CaCO_3 . Это не случайный выбор, так как молекулярная масса $\text{CaCO}_3 = 100$, а эквивалентная масса = 50 и, поэтому ее удобно использовать для выражения всех ионов в воде, не указывая эквивалентную массу каждого иона, подобно тому, как в международном денежном обращении вместо марок, фунтов, песо и франков при осуществлении торговых сделок используется доллар.

Данные анализов воды, приведенные в этой книге в качестве примера, получены на основе эквивалента карбоната кальция; такая форма представления данных анализа воды хотя и находит широкое применение, однако, не является всеобщей. В США приняты и некоторые другие формы представления данных: (1) Геологическая Служба США (USGS) и другие государственные управления, указывая данные анализов воды, часто представляют ионы в том виде, в каком они фактически присутствуют, как правило, в частях на миллион или миллиграммах на литр; (2) некоторые химики-аналитики представляют ионные составляющие в эквивалентах на миллион, эти данные получают путем деления концентрации каждого иона, выраженной в частях на миллион, как это принято в отчетах USGS, на эквивалентную массу.

В таблице 4.1 проводится сравнение этих трех форм представления данных анализа воды. В третьей колонке сумма всех определенных при анализе анионов равна 4,94, то есть сумма анионов немного превышает сумму катионов, определенных при анализе, равную 4,91. Так как вода должна быть электрически нейтральной, то сумма катионов должна быть равна сумме анионов; однако, нередко обнаруживаются небольшие расхождения, причина этого обычно заключается в том, что некоторые составляющие, присутствующие в небольших количествах - в данном случае, например, аммиак (катион) - в данных анализе не представлены или же анализы содержания отдельных ионов не могут быть проведены с достаточной степенью точности.

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Таблица 4.1 Сравнение форм представления данных анализа проб воды из реки Миссисипи вблизи Виксберга

Составляющая	Мг/л*	Экв/млн †	Мг/л (CaCO ₃ ‡)
Кальций	46	2,30	115
Магний	14	1,15	57
Натрий	32	1,39	75§
Калий	2,7	0,07	NR
Сумма катионов	NR	4,91	247
Бикарбонат	154	2,52	126
Сульфат	67	1,40	70
Хлорид	34	0,96	48
Нитрат	3,6	0,06	3
Сумма анионов	NR	4,94	247
Общая жесткость воды	172		
Солесодержание	304		
Электропроводность (мкСм)	483		
pH¶	7,5		
Диоксид кремния (SiO ₂)	8,3		
Железо (Fe)	0,03		
Марганец (Mn)	0,0		
Цветность¶	15		

NR = Данные не представлены.

* Первоначальная форма представления данных USGS ("Water Supply Paper 1299) - в частях на миллион (ppm).

† Эквивалентов на миллион; в вышеприведенном примере для кальция получим $ерп = 46/20$ (эквивалентная масса) = 2,30.

‡ Эквивалентная форма CaCO₃, мг CaCO₃/л.

§ Определено путем нахождения разности.

¶ pH - в единицах pH, цветность - в единицах APHA (Американская Ассоциация здравоохранения)

Данные по диоксиду кремния, железу и марганцу в ионной форме обычно не представляются. Эти вещества, как правило, являются коллоидами. Точнее говоря, в артезианской воде, не содержащей кислород, железо и марганец растворимы в восстановленной форме (Fe²⁺ и Mn²⁺) и при их высокой концентрации они должны быть представлены в виде катионов. Диоксид кремния в концентрации более 50 мг/л может быть представлен в виде аниона.

Обычно при использовании эквивалентной формы CaCO₃ не определяют содержание натрия и калия по отдельности, а представляют ионы этих веществ вместе в виде натрия, содержание которого определяется путем нахождения разности между суммой всех анионов и суммарной жесткостью воды. Благодаря этому система остается электрически нейтральной. (Если определяется аммиак, он должен быть представлен в виде катиона, а содержание натрия, которое было определено путем нахождения разности, соответственно должно быть уменьшено.)

В таблице 4.2 показан удобный способ преобразования одной аналитической формы в другую. В этой книге концентрация, как правило, указана в миллиграммах на литр.

Таблица 4.2. Эквивалент карбоната кальция (CaCO₃) для часто встречающихся веществ

	Формула	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	Эквивалент вещества по отношению к CaCO ₃ (умножить на)	Эквивалент CaCO ₃ по отношению к веществу (умножить на)
Соединения					
Сульфат алюминия (безводный)	Al ₂ (SO ₄) ₃	342,1	57,0	0,88	1,14
Сульфат алюминия (гидратированный)	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·14H ₂ O*	600,0	100,0	0,5	2,0
Гидроокись алюминия	Al(OH) ₃	78,0	26,0	1,92	0,52
Окись алюминия (глинозем)	Al ₂ O ₃	101,9	17,0	2,94	0,34
Алюминат натрия	Na ₂ Al ₂ O ₄	163,9	27,3	1,83	0,55
Сульфат бария	BaSO ₄	233,4	116,7	0,43	2,33
Бикарбонат кальция	Ca(HCO ₃) ₂	162,1	81,1	0,62	1,62
Карбонат кальция	CaCO ₃	100,1	50,0	1,00	1,00
Хлорид кальция	CaCl ₂	111,0	55,5	0,90	1,11
Гидроокись кальция	Ca(OH) ₂	74,1	37,1	1,35	0,74
Окись кальция	CaO	56,1	28,0	1,79	0,56
Сульфат кальция (безводный)	CaSO ₄	136,1	68,1	0,74	1,36
Сульфат кальция (гипс)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,2	86,1	0,58	1,72
Фосфат кальция	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,3	51,7	0,97	1,03
Сульфат железа	Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,9	66,7	0,75	1,33
Сульфат железа (безводный)	FeSO ₄	151,9	76,0	0,66	1,52
Окись магния	MgO	40,3	20,2	2,48	0,40
Бикарбонат магния	Mg(HCO ₃) ₂	146,3	73,2	0,68	1,46
Карбонат магния	MgCO ₃	84,3	42,2	1,19	0,84
Хлорид магния	MgCl ₂	95,2	47,6	1,05	0,95
Гидроокись магния	Mg(OH) ₂	58,3	29,2	1,71	0,58
Фосфат магния	Mg ₃ (PO ₄) ₂	262,9	43,8	1,14	0,88
Сульфат магния (безводный)	MgSO ₄	120,4	60,2	0,83	1,20
Сульфат магния (сернокислый магниит)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	246,5	123,3	0,41	2,47
Хлорид марганца	MnCl ₂	125,8	62,9	0,80	1,26
Гидроокись марганца	Mn(OH) ₂	89,0	44,4	1,13	0,89
Йодид калия	KJ	166,0	166,0	0,30	3,32
Хлорид серебра	AgCl	143,3	143,3	0,35	2,87
Нитрат серебра	AgNO ₃	169,9	169,9	0,29	3,40
Двуокись кремния	SiO ₂	60,1	60,1	0,83	1,20
Бикарбонат натрия	NaHCO ₃	84,0	84,0	0,60	1,68
Карбонат натрия	Na ₂ CO ₃	106,0	53,0	0,94	1,06
Хлорид натрия	NaCl	58,5	58,5	0,85	1,17
Гидроокись натрия	NaOH	40,0	40,0	1,25	0,80
Нитрат натрия	NaNO ₃	85,0	85,0	0,59	1,70
Тринатрийфосфат	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	380,2	126,7	0,40	2,53
Тринатрийфосфат (безводный)	Na ₃ PO ₄	164,0	54,7	0,91	1,09
Динатрийфосфат	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	358,2	119,4	0,42	2,39
Динатрийфосфат (безводный)	Na ₂ HPO ₄	142,0	47,3	1,06	0,95
Мононатрийфосфат	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	138,1	46,0	1,09	0,92
Мононатрийфосфат (безводный)	NaH ₂ PO ₄	120,0	40,0	1,25	0,80
Метафосфат натрия	NaPO ₃	102,0	34,0	1,47	0,68
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	142,1	71,0	0,70	1,42
Сульфит натрия	Na ₂ SO ₃	126,1	63,0	0,79	1,26

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Таблица 4.2. Эквивалент карбоната кальция (CaCO_3) для часто встречающихся веществ (продолжение)

	Формула	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	Эквивалент вещества по отношению к CaCO_3 (умножить на)	Эквивалент CaCO_3 по отношению к веществу (умножить на)
Соединения					
Положительные ионы					
Алюминий	Al^{3+}	27,0	9,0	5,56	0,18
Аммоний	NH_4^+	18,0	18,0	2,78	0,36
Барий	Ba^{2+}	137,4	68,7	0,73	1,37
Кальций	Ca^{2+}	40,1	20,0	2,50	0,40
Медь	Cu^{2+}	63,6	31,8	1,57	0,64
Водород	H^+	1,0	1,0	50,0	0,02
Трехвалентное железо	Fe^{3+}	55,8	18,6	2,69	0,37
Двухвалентное железо	Fe^{2+}	55,8	27,9	1,79	0,56
Магний	Mg^{2+}	24,3	12,2	4,10	0,24
Марганец	Mn^{2+}	54,9	27,5	1,82	0,55
Калий	K^+	39,1	39,1	1,28	0,78
Натрий	Na^+	23,0	23,0	2,18	0,46
Стронций	Sr^{2+}	87,6	43,8	1,14	0,88
Цинк	Zn^{2+}	65,4	32,7	1,53	0,65
Отрицательные ионы					
Бикарбонат	HCO_3^-	61,0	61,0	0,82	1,22
Карбонат	CO_3^{2-}	60,0	30,0	1,67	0,60
Хлорид	Cl^-	35,5	35,5	1,41	0,71
Хромат	CrO_4^{2-}	116,0	58,0	0,86	1,16
Фторид	F^-	19,0	19,0	2,63	0,38
Йодид	I^-	126,9	126,9	0,39	2,54
Гидроксил	OH^-	17,0	17,0	2,94	0,34
Нитрат	NO_3^-	62,0	62,0	0,81	1,24
Фосфат (трехосновный)	PO_4^{3-}	95,0	31,7	1,58	0,63
Фосфат (двухосновный)	HPO_4^{2-}	96,0	48,0	1,04	0,96
Фосфат (одноосновный)	H_2PO_4^-	97,0	97,0	0,52	1,94
Сульфат	SO_4^{2-}	96,1	48,0	1,04	0,96
Бисульфат	HSO_4^-	97,1	97,1	0,52	1,94
Сульфит	SO_3^{2-}	80,1	40,0	1,25	0,80
Бисульфит	HSO_3^-	81,1	81,1	0,62	1,62
Сульфид	S^{2-}	32,1	16,0	3,13	0,32

* Эмпирическая формула технических квасцов.

Одним из несущественных недостатков использования CaCO_3 - в эквивалентной форме является то, что фактический вес растворенных в воде минералов (электролиты плюс неорганические коллоиды) отличается от веса электролита, выраженного в виде CaCO_3 плюс эти же коллоиды. Во многих случаях полезно знать фактический вес всех растворенных минералов, который можно получить путем перевода CaCO_3 -эквивалента снова в ионную форму. В приведенном в Таблице 4.1 примере общее число ионов, указанное в колонке ("мг/л") составляет 353 мг/л. Это превышает общее количество электролитов (общее число катионов и

анионов электролитов), выраженных в виде CaCO_3 , которое равно 247 мг/л, и даже превышает полученное (путем выпаривания) общее количество растворенных твердых веществ, равное 304 мг/л. Это объясняется поведением ионов бикарбонатов (эквивалентный вес - 61) в воде; при полном испарении пробы воды при 100°C (стандартный метод анализа для определения общего количества твердых растворенных веществ) этот неустойчивый ион разрушается при нагреве с образованием карбоната (эквивалентный вес - 30). Поскольку при переводе результатов анализа в общее содержание твердых минеральных веществ обычно ставится задача сравнения этих результатов анализа с общим количеством твердых растворенных веществ после испарения, бикарбонат при расчетах должен быть выражен в виде карбоната, т.е. в том виде, в каком его получают в испарительной кювете. Тогда в этом примере (Таблица 4.1), к расчетному общему количеству твердых минеральных веществ, равному 276 мг/л электролитов, следует прибавить количество диоксида кремния и железа, равное 8,3 мг/л, в результате чего получим 284 мг/л. Разница между общим количеством твердых растворенных веществ (304 мг/л) и общим количеством твердых минеральных веществ (284 мг/л), как правило, обусловлена содержанием летучих и органических веществ (V\&O), которое в данном случае составляет 20 мг/л.

Сточные воды обычно содержат ряд ионов, которые не могут быть показаны в данном примере. Состав сточных вод зависит от технологических операций, в которых использовалась вода. Например, тяжелые металлы, такие как цинк и медь, могут содержаться в сточных водах процессов нанесения гальванических покрытий; сточные воды, образующиеся при частичном сбросе оборотной воды из систем охлаждения испарением, могут содержать хромат в виде аниона; сточные воды, образующиеся при производстве стекла, могут содержать фторид в виде аниона или анионного комплекса.

ЩЕЛОЧНОСТЬ И КИСЛОТНОСТЬ

При изучении химии воды наиболее фундаментальным понятием является соотношение между кислотностью и щелочностью. Первым шагом при этом должно быть понимание процесса диссоциации самой молекулы воды на ионы водорода и ионы гидроксидов в соответствии со следующим уравнением:



$$K = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

(В этой книге, в целях упрощения, используется ион водорода H^+ , при этом подразумевается, что он фактически существует в гидратированной форме, в виде оксониевого иона— H_3O^+ .)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Так как константа диссоциации очень мала - 10^{-14} , то в том случае, когда вода является нейтральной средой с одинаковым числом ионов водорода и гидроксидов, содержание в ней как ионов водорода, так и ионов гидроксидов будет составлять только 10^{-7} молей/л, т.е. всего лишь 10^{-4} ммоль/л, что соответствует фактической концентрации иона H^+ 0,0001 мг/л или 0,005 мг/л в виде CaCO_3 -эквивалента. Поскольку при диссоциации воды на ионы нам приходится иметь дело с очень малыми числами, то более удобно использовать увеличение в 10 раз. Такое выражение определяется как pH, где имеет место следующая зависимость:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log [\text{H}^+]$$

Константа диссоциации, K , изменяется в зависимости от температуры; это следует учитывать при анализе данных, касающихся содержания ионов H^+ и OH^- . Например, многие процессы очистки воды проводятся при высоких температурах, а пробы воды, отбираемые из системы, перед проведением анализа обычно охлаждают. Измерение концентрации ионов H^+ и OH^- в пробах воды после охлаждения, обычно проводится в целях контроля, несмотря на то что результаты измерения отличаются от результатов, полученных при высокой температуре. Однако, физико-химик, которому нужно знать параметры, преобладающие в условиях высоких температур, должен использовать константу диссоциации, соответствующую фактической температуре системы.

Концентрация ионов водорода может быть измерена при помощи рН-метра. Если концентрация становится достаточной для применения методов химического анализа, можно использовать титрование. Так как рН представляет собой логарифмическую функцию, концентрация ионов водорода увеличивается в 10 раз при уменьшении рН на единицу.

Если величина рН становится меньше 5, концентрация ионов водорода достигает нескольких миллиграммов на литр, т.е. становится достаточно высокой, чтобы ее можно было определить путем титрования с применением соответствующего органического красителя в качестве индикатора. Химическим индикатором, изначально выбранным гидрохимиками для этой цели, был метилоранж, который меняет свой цвет при рН, равном 4,2 – 4,4. Изменение цвета этого индикатора было настолько неуловимым - от оранжевого в щелочной воде до лососевого - в кислой воде, - что ученые стали искать заменитель, обеспечивающий более четко выраженное изменение цвета. Один из полученных ими индикаторов окрашивается в синий цвет в щелочной воде и в красный цвет - в кислой воде, а в конечной точке титрования меняет свой цвет на серый. Но несмотря на то, что этот специальный индикатор стали применять вместо метилоранжа, гидрохимики, по-прежнему, определяют щелочность при рН выше 4,2-4,4, по метилоранжу (М-щелочность). М-кислотность обусловлена содержанием сильных неорганических кислот при величине рН ниже вышеуказанных пределов. Приблизительная зависимость между величиной рН и кислотностью, обусловленной содержанием неорганических кислот, показана в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 Зависимость рН от кислотности, обусловленной наличием неорганических кислот*

H^+ , мг/л, в виде $CaCO_3$	рН
2-3	4,3
4-5	4,0
6-7	3,9
8-9	3,8
10-11	3,7
12-13	3,6
14-16	3,5
17-20	3,4
21-25	3,3
26-30	3,2
31-40	3,1
41-50	3,0

*) Кислотность, обусловленная наличием неорганических кислот, характеризуется присутствием ионов H^+ в мг/л.

Таким образом, при определении концентраций ионов водорода и гидроксила в тех случаях, когда рН превышает 4,2 – 4,4, очень хорошие результаты можно получить путем измерения рН при помощи рН-метра (или при помощи подходящего колориметрического компаратора). Этот метод можно применять

и в том случае, когда рН не превышает вышеуказанных пределов, при отсутствии реактивов для титрования с целью определения фактической кислотности.

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ [ОН⁻]

Так как константа диссоциации воды равна примерно 10^{-14} , а рН представляет собой $-\log [H^+]$, концентрация ионов гидроксидов также может быть определена при помощи рН-метра, поскольку сохраняется следующая зависимость:

$$pOH = 14 - pH$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

Когда величина рН водного раствора превышает примерно 9,6 – 9,8, появляется возможность измерения концентрации ионов гидроксидов. Щелочность, обусловленная наличием гидроксидов (каустическая сода или ОН), может быть определена или при помощи рН-метра (или при помощи эквивалента в колориметрическом компараторе) или путем титрования. В Таблице 4.4 показана зависимость между щелочностью, обусловленной наличием гидроксидов, и рН.

Таблица 4.4 Зависимость между щелочностью, обусловленной наличием каустической соды, и рН

ОН, мг/л, в пересчете на CaCO ₃	рН
2-3	9,7
4-5	10,0
6-7	10,1
8-9	10,2
10-11	10,3
12-13	10,4
14-16	10,5
17-20	10,6
21-25	10,7
26-30	10,8
31-40	10,9
41-50	11,0

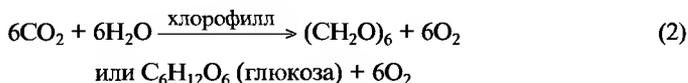
Для того чтобы использовать зависимость между кислотностью и щелочностью, необходимо иметь правильное представление об этих понятиях. По мнению химика-теоретика, при рН = 7 среда является нейтральной; для гидрохимика величина рН = 7 сама по себе почти ничего не означает. Кроме этой величины, ему нужны данные об общей щелочности и о наличии свободного или связанного СО₂. Следовательно, для гидрохимика граница между кислотностью и щелочностью определяется не величиной рН = 7,0, а скорее конечной точкой при определении М-щелочности, что примерно соответствует рН = 4,4.

Для гидрохимика интерес представляет также Р-щелочность (щелочность, определяемая при помощи фенолфталеина), которая имеет место в тех случаях, когда величина рН превышает 8,2–8,4, что соответствует определенному изменению цвета фенолфталеинового индикатора: при рН < 8,2 индикатор не имеет цвета, а при рН > 8,4 он приобретает розовый или красный цвет. В большинстве случаев величина рН воды, поступающей из природных источников, не пре-

вышает 8,2, т.е. Р-щелочность отсутствует. Лишь в очень редких случаях природные воды имеют $pH < 5$, поэтому в пресной воде редко обнаруживают сильные неорганические кислоты. Область pH между конечными точками при определении М- и Р-щелочности определяет пределы, в которых имеет место щелочность, обусловленная наличием бикарбоната, и могут присутствовать слабые кислоты, наиболее известная из которых угольная кислота – раствор двуокиси углерода.

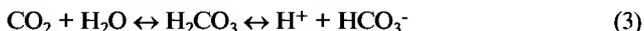
ЗНАЧЕНИЕ CO_2

Воздух представляет собой смесь газов, содержащую примерно 79 об.% N_2 , и 21 об.% O_2 . Однако, в ней присутствуют также 0,04% CO_2 , который имеет очень важное значение для поддержания жизни на планете. Углекислый газ образуется при сжигании топлива. Еще до того, как в результате жизнедеятельности человека произошло значительное увеличение углекислого газа в атмосфере, он поступал в воздух в процессе дыхания животных, который также связан с расходом топлива. Растения, содержащие хлорофилл, используют углекислый газ для построения такого материала клетки как углеводы. Эту реакцию называют фотосинтезом, т.к. для нее необходимы фотоны солнечной энергии.



Хлорофилл является катализатором реакции CO_2 с водой. Так как растворимость CO_2 в воде при температурах окружающей среды в атмосфере, насыщенной CO_2 , не превышает 2000 мг/л, то при обычном содержании CO_2 в атмосфере - 0,04%, количество CO_2 , растворяющегося в дождевой воде, не превышает 1 мг/л. Однако, как только дождевая вода проникает в почвенный покров, содержание в ней CO_2 становится в сто раз больше, чем в атмосфере, за счет деятельности почвенных организмов, в процессе которой они преобразуют органическую пищу в продукты окисления. Следовательно, вода из артезианских скважин, просачивающаяся через участки с высокой концентрацией CO_2 , может содержать растворенный CO_2 в концентрации от десяти до нескольких сотен мг/л.

При растворении CO_2 вступает в реакцию с водой с образованием угольной кислоты, которая диссоциирует, образуя ион водорода и ион бикарбоната (см. уравнение реакции):

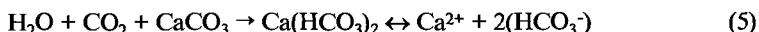
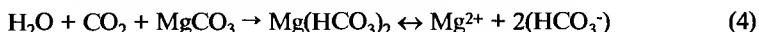


При полном насыщении дистиллированной воды углекислым газом в ней растворяются примерно 1600 мг углекислого газа на литр, а pH уменьшается примерно до 4. Эквивалентное количество сильной кислоты, например, серной, привело бы к уменьшению pH примерно до 2,5, что свидетельствует о том, что угольная кислота относится к слабым кислотам.

ПРИЧИНЫ ЩЕЛОЧНОСТИ

В большинстве случаев причиной щелочности природной воды может быть содержание в ней растворенных солей - бикарбонатов (HCO_3^-). На примере приведенных ниже уравнений можно видеть, каким образом вода, содержащая CO_2 из воздуха и CO_2 , выделяемый почвенными организмами, растворяет магний и

кальций из часто встречающегося минерала - доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), за счет чего грунтовая вода приобретает жесткость и щелочность:



В пределах pH 4,4–8,2 сохраняется баланс между избыточным количеством CO_2 и бикарбонат-ионами, который зависит от величины pH (см. рис. 4.1).

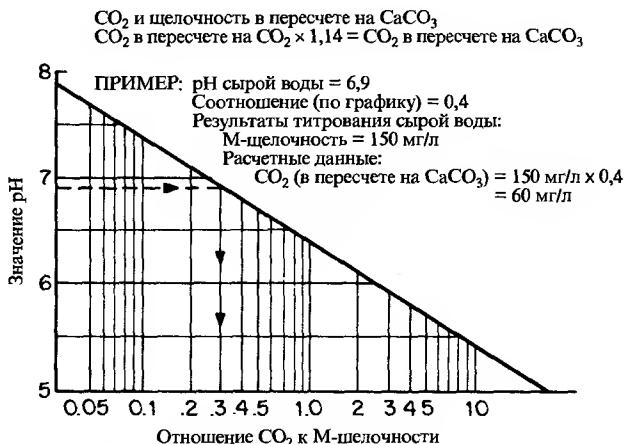


Рис. 4.1. Примерная зависимость между содержанием углекислого газа, щелочностью и величиной pH

На основе графика можно сделать вывод, что вода с концентрацией CO_2 1 мг/л и щелочностью 10 мг/л характеризуется той же величиной pH, что и вода с концентрацией CO_2 10 мг/л и щелочностью 100 мг/л. В первом случае при добавлении CO_2 в количестве 1 мг/л наблюдается значительное изменение величины pH, тогда как во втором случае добавление такого же количества CO_2 – 1 мг/л – не приводит к заметному изменению величины pH. Щелочность замедляет изменение величины pH или оказывает буферное действие, таким образом, щелочность является буфером.

Наряду с доломитом, вода разрушает и растворяет многие другие минералы, содержащиеся в литосфере. На рис. 4.2 показано процентное содержание элементов в земной коре. Три наиболее известных элемента присутствуют в виде оксидов, SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые очень плохо растворимы в воде. Другие наиболее часто встречающиеся элементы – кальций, натрий, калий и магний – присутствуют в большинстве источников пресной воды в виде катионов, о чем свидетельствуют результаты ряда анализов воды, представленные в этом и в предыдущих разделах.

В процессе разрушения горных пород под действием ветра и воды, в результате образования трещин и разломов, проникновения корней в тело горных пород и размягчения горных пород вследствие периодически повторяющихся процессов замерзания и оттаивания образуется побочный продукт – глина. В

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

большинстве случаев анализы глины показывают, что ее состав аналогичен составу земной коры (рис. 4.2). Первичная глина, обнаруживаемая в тех местах, где в результате расслаивания горной породы под действием погодных условий накапливаются обломки пород, имеет несколько иной состав по сравнению со вторичной глиной, которая переносится водой и образует отложения в реках с медленным течением или в дельтах рек. Во втором случае глина обычно содержит органические вещества, которые наряду с минералами входят в состав отложений; такая глина может содержать в меньших количествах натрия и калий и в большем количестве – железо, по сравнению с природной первичной глиной в местах ее образования. Вторичная глина, образующая суспензию, впоследствии в значительной степени определяет технологию очистки поверхностных вод. Такое же важное значение имело отложение за прошедшие геологические эпохи чередующихся слоев: глина - песок - гравий - известняк - глина, в результате чего были созданы условия для сбора и накопления подземной пресной воды (которая просачивалась в слой гравия) и для защиты водоносного горизонта от загрязнений солоноватой или морской водой из доисторических морей, заключенных между такими же слоями (как бы образующими такой же "сэндвич") в другом горизонте.



Рис. 4.2. Процентное содержание элементов в земной коре

Состав земной коры, содержащей элементы, указанные на рис. 4.2, можно представить в виде состава обнаруживаемых в земной коре минералов, как показано в Таблице 4.5. Первые пять видов минералов очень медленно растворяются в воде. Например, наиболее известная разновидность полевого шпата - ортоклаз - имеет формулу $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Большинство солей калия очень хорошо растворимы в воде, однако, калий (в виде K_2O) в этой кристаллической структуре прочно связан с другими присутствующими элементами. Затем, в течение длительного периода времени, в процессе ионного обмена происходит медленное замещение калия, и в результате образуется побочный продукт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ – глина, известная под названием каолин. К последнему виду минералов относятся минералы, которые намного быстрее растворяются в воде, и, следовательно, относятся к основным содержащимся в воде минералам. Среди этих минералов наиболее важное значение имеет кальцит ($CaCO_3$, одна из разновидностей известняка), т.к. он придает щелочные свойства практически любой природной воде.

Таблица 4.5 Основные минералы, входящие в состав земной коры

Вид	Группа минералов	Входящие в состав соединения	Содержание в земной коре, прибр. %
1	Полевой шпат – ортоклаз, микроклин, альбит, анортит	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO	60
2	Ферромагнитные минералы – оливин, пироксен, амфибол	FeO, MgO, SiO ₂ , CaO ₂ , Al ₂ O ₃	17
3	Кварц	SiO ₂	12
4	Слюда – биотит, вермикулит	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO	3-4
5	Титан – рутил, ильменит	TiO ₂ , FeO	1-2
6	Остальные минералы – кальцит, доломит, гипс	Различные – CaCO ₃ , MgO, NaCl, CaSO ₄	5-6

Упрощенная таблица из публикаций (a) Rhodes Daniel: *Clays and Glazes for the Potter*; (b) Zim H.S., Shafter P.R. and Perlman R.: *Rocks and Minerals, a Guide to Familiar Minerals, Gems, Ores, and Rocks*; (c) Stumm, W. and Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. (См. перечень рекомендуемой литературы.)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖДУ ИОНАМИ CO₃²⁻ И HCO₃⁻

В большинстве случаев природная вода является щелочной, так как содержит бикарбонаты. pH природной воды не превышает примерно 8,2 – 8,4. Если величина pH превышает эти пределы, то содержание CO₂ уже не поддается определению, и в воде появляется карбонат-ион. Равновесная реакция выглядит следующим образом:



Величина pH воды после очистки известно часто выше величины pH в конечной точке титрования при использовании фенолфталеина в качестве индикатора - это означает, что имеет место Р-щелочность. При величине pH в пределах 8,2-9.6 в воде присутствуют как бикарбонат-ионы, так и карбонат-ионы, при этом содержание углекислого газа и ионов гидроксила не поддается опре-

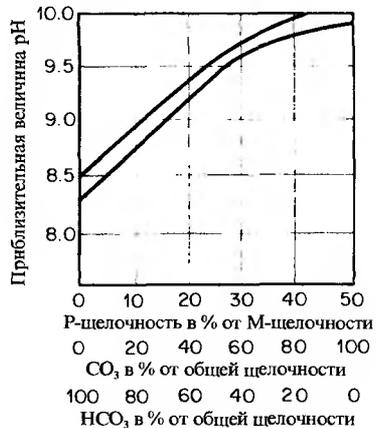


Рис. 4.3. Изменение распределения между карбонат- и бикарбонат-ионами (CO₃²⁻ / HCO₃⁻) при изменении величины pH, определяемое при помощи титрования с использованием фенолфталеина (P) и метилоранжа (M)

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

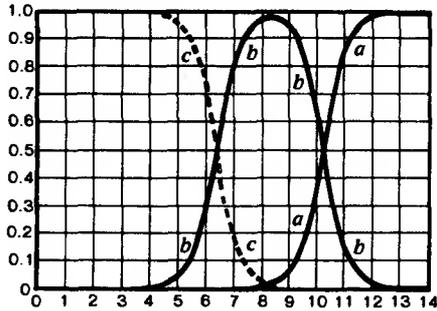
делению. Распределение между карбонат- и бикарбонат-ионами можно приблизительно определить на основе зависимости, показанной на рис. 4.3. Распределение между этими ионами можно определить также путем расчета после определения Р- и М-щелочности при помощи следующих уравнений:

$$\text{CO}_3 = 2 \times \text{P}$$

$$\text{HCO}_3 = \text{M} - \text{CO}_3 = \text{M} - 2\text{P}$$

Распределение между всеми видами ионов, имеющих отношение к CO_2 , показано на рис. 4.4. На этом рисунке несвязанная двуокись углерода представляет собой газ CO_2 , HCO_3^- – наполовину связанную CO_2 , а CO_3^{2-} – связанную CO_2 .

Доля всех ионов
двуокиси углерода



- a = CO_3^- или связанная CO_2
- b = HCO_3^- или наполовину связанная CO_2
- c = H_2CO_3 или углекислый газ

Рис. 4.4. Распределение в растворе между различными ионами, имеющими отношение к CO_2 , в зависимости от изменения величины pH.

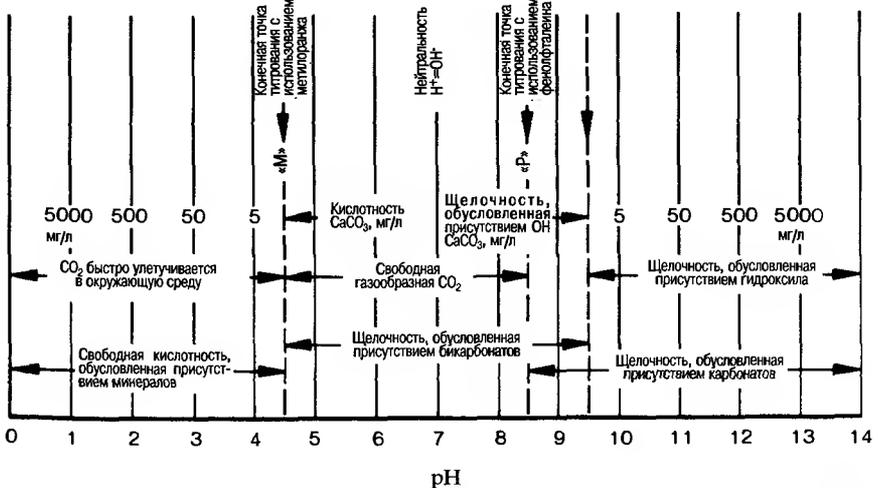


Рис. 4.5. Кислотность и различные виды щелочности, а также соответствующие им интервалы pH

При величине pH выше 9,6 можно определить щелочность, обусловленную ионом гидроксидов. Его концентрацию можно определить при помощи pH-метра, как показано в Таблице 4.4, или по приведенным ниже формулам рассчитать распределение между карбонат- и гидроксил-ионами

$$\text{CO}_3 = 2(\text{M} - \text{P})$$

$$\text{OH}^- = 2\text{P} - \text{M}$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{O}$$

Это - очень полезные аппроксимации для интерпретации большинства анализов воды. Различные виды кислотности и щелочности показаны на рис. 4.5.

МЕШАЮЩИЕ ИОНЫ

Вышеуказанная аппроксимация затруднена вследствие наличия некоторых мешающих ионов, особенно в загрязненной воде. Наиболее часто встречающимися мешающими ионами являются анионы аммиака и щелочные анионы, но речь идет не об анионах карбонатов и бикарбонатов, а об анионах сульфидов, фосфатов, силикатов и боратов.

Такая взаимосвязь между P- и M-щелочностью уже давно используется в процессах очистки воды. Например, данные об известковом умягчении воды на многих водоочистных станциях получены путем этих несложных расчетов. По этим расчетам видно, как использовалась взаимосвязь между P- и M-щелочностью до получения кривых титрования при добавлении в воду Na_2CO_3 и NaOH и нейтрализации их кислотой (рис. 4.6).

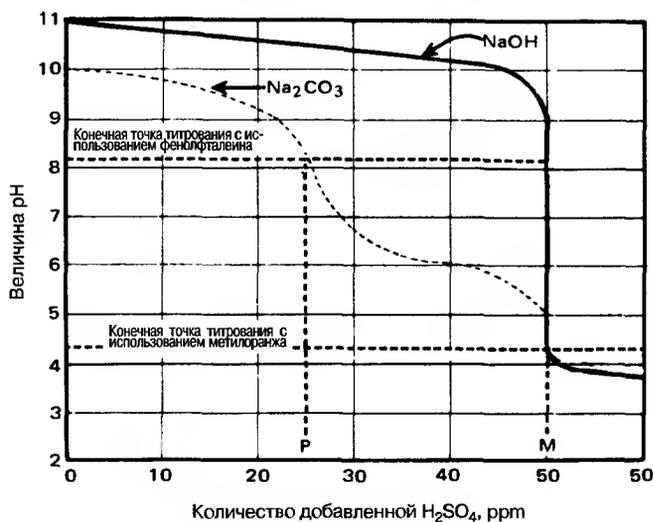


Рис. 4.6. Нейтрализация щелочной воды серной кислотой (предполагая, что M-щелочность = 50 мг/л)

Однако, эта взаимосвязь не согласуется с теоретическим распределением между ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} , основанном на константах диссоциации. Теоретическое распределение между этими ионами (рис. 4.4) показывает, например,

что при $pH = 10,3$, когда OH -щелочность составляет около 10 мг/л ($CaCO_3$), присутствует одинаковое количество ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Хотя это и не соответствует теории физической химии, однако, при анализе результатов, получаемых при умягчении воды известью, когда величина $pH > 10$, а щелочность $< 50 \text{ мг/л}$, в этой книге удобнее использовать взаимосвязь между P - и M -щелочностью, кроме того, многие эксплуатационные данные получены на основе этой взаимосвязи. Такой метод ведет к завышению щелочности, обусловленной присутствием карбонатов, так как согласно этому методу, в присутствии OH -щелочность, обусловленная наличием HCO_3^- , не обнаруживается. Например, если $M = 50 \text{ мг/л}$ и $P = 25 \text{ мг/л}$, то при $pH = 9,8$ $CO_3^{2-} = 50 \text{ мг/л}$ (рис. 4.3); однако, на рис. 4.4 мы видим, что CO_3^{2-} составляет только 25% от общей щелочности, т.е. $12,5 \text{ мг/л}$ при $pH = 9,8$. Частично это объясняется несовпадением теоретической растворимости $CaCO_3$ и той, которая фактически имеет место на практике при умягчении воды известью, когда результаты анализа рассматриваются на основе взаимосвязи между P - и M -щелочностью.

Изучение взаимосвязи между кислотностью и щелочностью воды показывает, что растворимость минералов, например, карбоната кальция и гидроксида магния, предсказать намного труднее, чем это можно предположить, исходя из концепции произведения растворимости. Например, когда речь идет об осаждении кальция из воды в виде карбоната кальция, становится очевидным, что в воде протекают многочисленные равновесные реакции, мешающие правильной интерпретации простых химических данных. Поэтому гидрохимики обычно оценивают результаты реакции осаждения на основе эмпирических данных, полученных в процессе эксплуатации очистных установок.

На рис. 4.7 представлены данные, которые обычно используются при предварительном определении растворимости карбоната кальция конкретно при осаждении в процессе умягчения воды известью. Данные, полученные во время процесса, проводимого при высокой температуре [превышающей примерно $212^\circ F$ ($100^\circ C$)] и при низкой температуре (температуре речной воды), будут

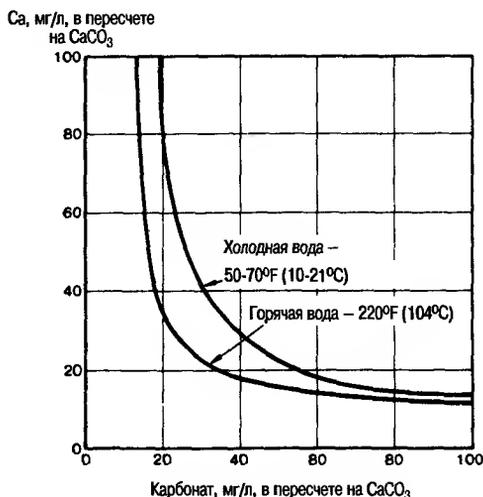


Рис. 4.7. Растворимость $CaCO_3$ в системах с высокими и низкими температурами - эмпирические данные, полученные в условиях продолжительности реакции и осаждения 60-90 мин.

иметь более значительные расхождения, чем это можно было бы предположить на основе простых данных о растворимости, согласно которым при высокой температуре растворимость уменьшается лишь примерно на 2 мг/л. Эмпирический температурный эффект скорее всего обусловлен другими факторами, такими, как скорость реакции [которая, согласно эмпирическому правилу, увеличивается вдвое каждый раз при повышении температуры на 18°F (10°C)], природа кристаллического или аморфного осадка и возможное влияние коагуляции органических веществ при высокой температуре.

Для подтверждения вышесказанного можно привести пример: при умягчении известью коммунально-бытовых сточных вод, имеющих низкую температуру, карбонат кальция всегда осаждается в большем количестве, чем при использовании такого же процесса для очистки свежей воды. Это показано на рис. 4.8. Если же коммунально-бытовые сточные воды нагреть до температуры выше 160°F (71°C), то будут получены примерно такие же результаты, что и при очистке свежей воды.



Рис. 4.8. Кривые, характеризующие процесс умягчения известью коммунально-бытовых сточных вод, имеющих низкую температуру (две кривые в верхней части графика), в сравнении с характеристикой процесса умягчения известью незагрязненной воды.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Если вместе с карбонатом кальция происходит осаждение магния, то остаточное содержание кальция в растворе может увеличиваться. Наблюдения показывают, что включение других примесей, например, стронция, тоже увеличивает растворимость карбоната кальция. По-видимому, это свидетельствует о том, что при оценке ожидаемых результатов в каждой конкретной ситуации следовало бы проявлять большую осторожность при использовании эмпирических данных, полученных на различных очистных установках; если проводится расчет процесса известковой очистки воды из неизвестного источника, степень загрязнения которой точно не определена, то для того чтобы определить, каким образом вода будет реагировать на обработку известью, лучше всего провести лабораторные испытания.

Заранее определить растворимость магния также трудно, как и растворимость кальция, в основном, по тем же самым причинам. Согласно представлен-

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

ным данным растворимость гидроксида магния составляет 30-40 мг/л при температуре воды 77°F (25°C). Ввиду неодинаковой зависимости от произведения растворимости

$$K_{Ca} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \quad KMg = [Mg^{2+}] \times [OH^-]^2,$$

концентрация магния в большей степени зависит от изменения концентрации ионов гидроксила, чем концентрация кальция - от изменения концентрации ионов карбоната. При увеличении концентрации ионов карбоната, соответственно, уменьшается количество кальция, однако, между увеличением концентрации гидроксила и уменьшением концентрации ионов магния существует квадратичная зависимость, т.е. увеличение концентрации OH^- в два раза приводит к уменьшению концентрации Mg^{2+} до 1/4 первоначальной величины.

При известковом умягчении воды, рН которой находится в пределах 9,5-10,5, магний выпадает в осадок в виде гидроксида, и этот осадок несет положительный заряд. Осадок $CaCO_3$ в тех же пределах рН имеет отрицательный заряд. Кроме того, в системе обычно присутствует двуокись кремния в виде крепкого отрицательно заряженного коллоидного раствора. В систему может быть введен алюминат натрия в виде прочного анионного комплекса. Все это может стать причиной соосаждения магния вместе с кальцием, значительной адсорбции двуокиси кремния осадком $Mg(OH)_2$, и низкого остаточного содержания магния, что часто имеет место, если для обработки воды наряду с известью используют алюминат натрия.

Отсюда следует, что при проведении обычных процессов умягчения растворимость $CaCO_3$ при обработке известью свежей воды обычно составляет около 35 мг/л при низкой температуре воды и около 25 мг/л при высокой температуре воды, растворимость остаточного гидроксида магния - примерно 35 мг/л при низкой температуре и 2 - 3 мг/л при высокой температуре воды.

Карбонат кальция и гидроксид магния выпадают в осадок при обработке воды известью; однако, их осаждение возможно и в неустойчивой воде, то есть в воде, перенасыщенной этими веществами, если по какой-либо причине было нарушено равновесие в системе. Это может быть вызвано повышением температуры, снижением давления, турбулентностью или соприкосновением с поверхностями, способствующими химическому осаждению. В неустойчивой свежей воде чаще всего наблюдается образование осадка $CaCO_3$, в морской воде - $Mg(OH)_2$ или осадка одной из его комплексных солей, в состав которой входят карбонат и гидроксид.

ПОКАЗАТЕЛИ СТАБИЛЬНОСТИ $CaCO_3$

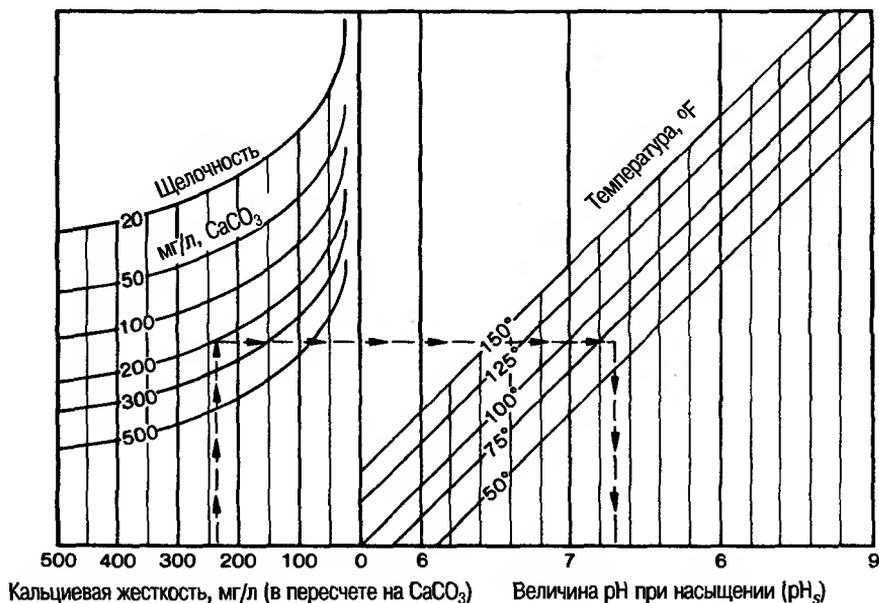
Вода может характеризоваться определенной стабильностью $CaCO_3$, которую можно определить опытным путем или путем теоретических расчетов на основе известных данных. Проверка с использованием мрамора, хотя этот способ применяется достаточно редко, представляет собой эффективный способ, при помощи которого можно продемонстрировать степень стабильности карбоната кальция. Если нестабильная вода перенасыщена, то при добавлении в пробу такой воды мелко измельченного мрамора ($CaCO_3$) карбонат кальция осаждается на поверхности мрамора. В результате этого происходит уменьшение жесткости и щелочности воды, что определяется путем измерений после осаждения суспензии и фильтрации воды. Кроме того, наблюдается уменьшение рН воды, контактирующей с мрамором. О такой воде говорят, что она имеет положительный индекс насыщения.

С другой стороны, если анализируемая вода недостаточно насыщена карбонатом кальция, - в этом случае речь идет об агрессивной воде, - то некоторое ко-

личество мелко измельченного мрамора при добавлении его в пробу воды растворяется, в результате чего происходит повышение жесткости, щелочности и pH. О такой воде говорят, что она имеет отрицательный индекс насыщения.

Ланжелъе, изучая равновесные значения для CaCO_3 с учетом степени диссоциации угольной кислоты, бикарбоната и карбоната, на основе теоретической растворимости CaCO_3 при различных температурах в зависимости от минерализации воды, разработал метод предсказания pH при насыщении воды (так называемой величины pH_s). Если фактическая величина pH воды ниже расчетной величины (pH_s), то вода имеет отрицательный индекс Ланжелъе и будет растворять CaCO_3 . Как правило, это означает, что вода может быть агрессивной по отношению к стали в присутствии кислорода. Если измерения показывают, что величина pH превышает pH_s , то вода будет иметь положительный индекс Ланжелъе и будет перенасыщена CaCO_3 ; такая вода вероятнее всего будет способствовать накипеобразованию. Чем больше разница между фактической величиной pH и pH_s , тем более четко проявляется нестабильность. pH при насыщении и индекс Ланжелъе могут быть определены путем анализа воды, как показано на рис. 4.9.

$$\text{Индекс Ланжелъе} = \text{pH} - \text{pH}_s$$



ПРИМЕР:

Содержание кальция в сырой воде = 240 мг/л
 Щелочность = 190 мг/л
 pH = 6,8
 Температура = 70°F
 При помощи графика получим $\text{pH}_s = 7,3$
 Индекс Ланжелъе = 6,8 - 7,3 = -0,5

Рис. 4.9. Определение pH_s и индекса Ланжелъе на основе данных о жесткости, щелочности и температуре.

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

Анализируя условия образования накипи и коррозии в ряде коммунально-бытовых систем, Ризнар модифицировал индекс Ланжелье с целью более надежного предсказания вероятности образования накипи и коррозии, предложив использовать индекс Ризнара или индекса стабильности.

$$\text{Индекс стабильности (SI)} = 2 \text{ рН}_s - \text{рН}$$

Если индекс стабильности приблизительно $> 6,0$, то водный раствор считается агрессивным, а если $< 6,0$, то он способствует образованию накипи.

Индекс Ланжелье особенно успешно используется для прогнозирования нарушений нормальной работы больших систем (с малой скоростью потока), таких, как установка для умягчения воды известкованием, фильтровальная установка или резервуар. Индекс Ризнара представляет собой эмпирическую величину и применяется только для систем с проточной водой, в которых условия вблизи стенок трубопроводов отличаются от условий в потоке воды. (см. рис. 20.1, 20.4 и 20.6). При возникновении коррозии в результате реакций окисления-восстановления на катоде и аноде создаются иные условия по сравнению с теми, которые характерны для потока воды; в присутствии взвешенных твердых веществ скорость потока оказывает значительное влияние на образование возможных отложений в процессе осаждения, в результате чего изменяется водная среда, контактирующая со стенками трубопровода. Как правило, индекс Ланжелье особенно успешно используется в больших системах, а индекс Ризнара - в системах с проточной водой, где скорость потока превышает 2 фута/с (0,6 м/с), или является достаточной для предотвращения осаждения.

Стифф и Дэвис модифицировали индекс Ланжелье для анализа нефтепромысловых минерализованных (пластовых) вод, высокая степень минерализации которых оказывает влияние на ионную силу и растворимость CaCO_3 . В этом случае индекс рассчитывают по формуле:

$$\text{SDI} = \text{рН} - \text{рCa} - \text{рAlk} - \text{K}$$

где рН определяется путем измерений,

$$\text{рCa} = \log I/[\text{Ca}]$$

$$\text{рAlk} = \log I/[\text{Alk}]$$

K = константа, зависящая от суммарной ионной силы и температуры.

Ионную силу раствора рассчитывают в соответствии с Таблицей 4.6; величину K рассчитывают по температуре, из графика на рис. 4.10; рCa и рAlk определяют, из графика на рис. 4.11.

Такие данные для нефтепромысловых минерализованных (пластовых) вод, могут использоваться разработке технологий обработки открытых циркуляционных систем охлаждающей воды с нулевыми сбросами. Аналогичные индексы были рассчитаны для других часто встречающихся минералов, образующих отложения в распределительных системах и теплообменниках. Следует обратить внимание на индексы для фосфата кальция и гидроксида магния. Эти индексы в сравнении с индексами Ланжелье и Ризнара не представляют такого большого интереса для гидрехимика; в основном это объясняется разнообразием образующихся комплексов и различной растворимостью каждого из этих комплексов, присутствующих в системе.

Влияние ионной силы можно наглядно продемонстрировать на примере определения растворимости CaSO_4 в концентрированной рециркуляционной охлаждающей воде, см. рис. 4.12.

Таблица 4.6 Расчет суммарной ионной силы

1. Определите содержание всех ионов в мг/л в пересчете на CaCO_3
2. Умножьте одновалентные ионы на 1×10^{-5} , а двухвалентные ионы - на 2×10^{-5}
3. Определите итоговое количество ионов для расчета суммарной ионной силы, m , (все ионы - в мг/л в пересчете на CaCO_3). Пример:

Ca	900	$\times (2 \times 10^{-5}) =$	1800×10^{-5}
Mg	1200	$\times (2 \times 10^{-5}) =$	2400×10^{-5}
Na	18500	$\times (1 \times 10^{-5}) =$	18500×10^{-5}
TE	20600 (общее содержание электролитов)		
HCO_3	500	$\times (1 \times 10^{-5}) =$	500×10^{-5}
SO_4	800	$\times (2 \times 10^{-5}) =$	1600×10^{-5}
Cl	19300	$\times (1 \times 10^{-5}) =$	19300×10^{-5}

Ионная сила, m = $44100 \times 10^{-5} = 0,44$

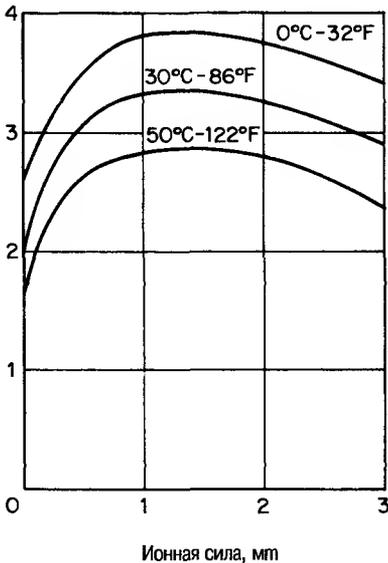


Рис. 4.10. Ионная сила в зависимости от постоянного индекса Стиффа-Дэвиса при различных температурах

Кривая А характеризует прогнозируемую растворимость кальция с увеличением концентрации SO_4 ; фактически, концентрация Ca достигает минимума примерно 900 мг/л (в пересчете на CaCO_3); такая концентрация сохраняется даже в том случае, если концентрация SO_4 превышает 25000 мг/л.

РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

При дальнейшем изучении индекса Ланжелье можно получить представление о свойствах и влиянии растворенных в воде газов. Например, углекислый газ растворяется в воде с образованием угольной кислоты, которая ионизируется, образуя ионы H^+ и HCO_3^- . К другим ионизирующим газам относятся сернистый газ, сероводород и цианистоводородная кислота, которые при растворении в

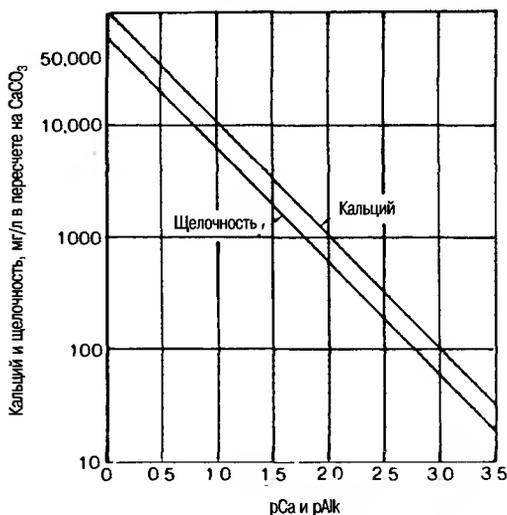


Рис. 4.11. Определение pCa и pAlk по концентрации

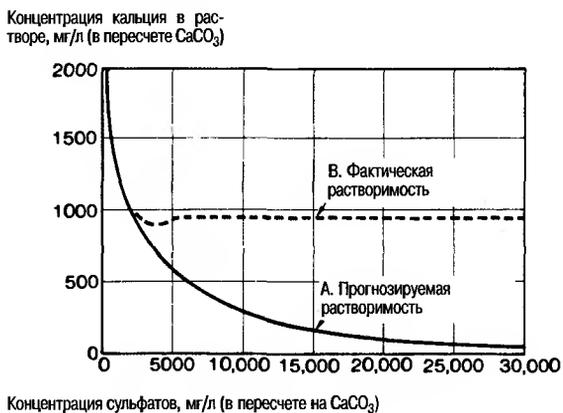
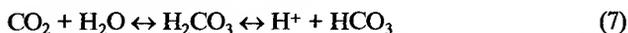


Рис. 4.12. Влияние ионной силы на растворимость CaSO_4 в рециркуляционной охлаждающей воде

воде образуют слабые кислоты. Поэтому добавление сильной кислоты в воду, содержащую вышеперечисленные газы, приводит к смещению равновесия влево, в результате чего исчезает основная часть ионов, так что весь газ присутствует в молекулярной форме и может выделяться из воды в виде молекул газа. Например, если рассматривать CO_2 , то наблюдается следующая реакция:



Увеличение количества ионов H^+ путем добавления H_2SO_4 привело бы к смещению равновесия влево.

Иная картина наблюдается, если речь идет об аммиаке, который растворяется и ионизируется с образованием слабого основания, согласно следующему уравнению:



В противоположность кислотообразующим газам, которые переходят в молекулярную форму при добавлении сильной кислоты, в данном случае добавление крепкой щелочи, например, едкого натра, приведет к смещению реакции влево и переходу аммиака в молекулярную форму, благодаря чему становится возможным его выделение в виде молекулы газа (рис. 4.13).

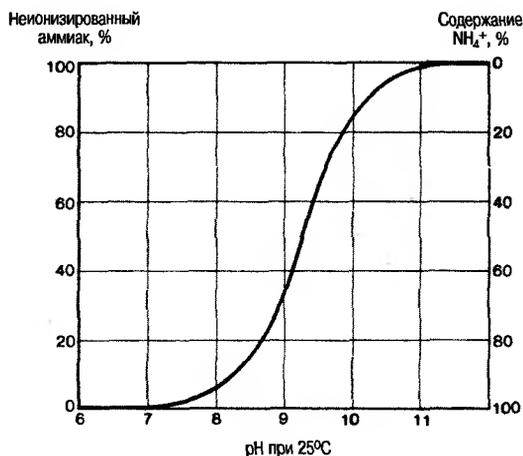


Рис. 4.13. Ионизация аммиака в растворе в зависимости от pH

Существуют другие газы, которые растворяются в воде, но не ионизируются. К ним относятся кислород, азот и метан. Наиболее сильное влияние на режим работы воздухохозяйственных систем оказывает кислород. Если водный раствор характеризуется отрицательным индексом Ланжелье (положительный показатель стабильности), то такая вода считается агрессивной и может вызывать коррозию. Тем не менее, причиной такой коррозии обычно является растворенный кислород, который может разрушать незащищенные металлические поверхности, контактирующие с водой, не способствующей образованию защитной пленки карбоната кальция или накипи. Примером может служить конденсат в паросиловых установках: в герметичной системе в условиях отсутствия кислорода при работе с конденсатом коррозия не наблюдается даже в тех случаях, когда используются трубопроводы из нелегированной углеродистой стали; когда в местах расположения арматуры или утечек насосов в систему проникает кислород, то конденсат становится очень агрессивным и вызывает коррозию, если не может быть обеспечена защита металла при помощи пленкообразующего ингибитора коррозии.

МИНЕРАЛЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В гидрохимии важное значение имеет электропроводность. Электропроводность возрастает по мере увеличения содержания минералов в воде. Это может привести к некоторым серьезным последствиям. Во-первых, чем выше электропроводность, тем свободнее проходит в воде электрический ток, что повышает скорость коррозии при прочих благоприятных для коррозии условиях. Во-вторых, чем выше электропроводность, тем меньше ионизированы растворенные в воде минералы, так как ионы располагаются гораздо ближе друг к другу и чаще сталкиваются. В результате этого уменьшается коэффициент активности ионов и ограничивается их свобода, что ведет к повышению растворимости CaCO_3 и других мало растворимых веществ. Поэтому при одинаковых условиях, имеются ввиду pH, щелочность и температура, растворимость CaCO_3 в морской воде выше, чем в пресной воде, о чем говорилось ранее в связи с индексом стабильности Стиффа-Дэвида.

Коррозия зависит от многих факторов, из которых наиболее существенными обычно являются pH, электропроводность, температура и содержание растворенного кислорода. Другими важными факторами, от которых зависит механизм коррозии, являются наличие в системе различных металлов, причем те из них, которые имеют более анодный характер, подвергаются коррозии, и неоднородность микроструктуры одного и того же металла в системе. В последнем случае примером может служить содержание цинка в латуни, когда одна часть металлической поверхности - кристаллы цинка - становится анодной по отношению к катодной части - меди.

Все эти механизмы коррозии могут усиливаться в присутствии взвешенного вещества, особенно в тех случаях, когда скорость потока небольшая и вещество выпадает, образуя, таким образом, концентрационный (гальванический) элемент, или когда скорость потока чрезмерно высокая и одновременно наблюдаются эрозия и коррозия, которые взаимно усиливают друг друга, значительно ускоряя процесс разрушения.

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Твердые вещества присутствуют в воде в виде взвешенных веществ и коллоидов. Концентрацию взвешенных веществ определяют путем фильтрации с последующим высушиванием и взвешиванием твердых веществ, задержанных мембраной фильтра. Взвешенные твердые вещества, представленные крупными и тяжелыми частицами, называют веществами, способными к осаждению, и их концентрацию можно определить простым способом - путем волюмометрического анализа в коническом классификаторе (рис. 4.14) или взвешивания. Вода, в которой присутствуют твердые вещества, представляющие собой мелкие частицы, характеризуется мутностью.

Мутность воды определяется воздействием мелких взвешенных частиц на световой луч (рис. 4.15). Аналитические методы на основе оптической интерференции относят к нефелометрическим, а единицы, используемые в системе измерения мутности, называют нефелометрическими единицами мутности (NTU). Вначале при анализе нефелометрическим методом применялись стандартные керамические (свечевые) фильтры и мутность определяли в единицах мутности по Джексону (JTU), по имени ученого, разработавшего стандартный керамический фильтр. Для стандартов мутности, полученных с применением формазина при определении мутности в трубках компаратора, используется еще одна единица мутности (FTU).

Мутность в единицах JTU измеряют, пропуская световой луч, тогда как мутность в единицах NTU измеряют на основе рассеяния света, следовательно, эти два вида единиц не подлежат сравнению, это относится к воде из любого источ-

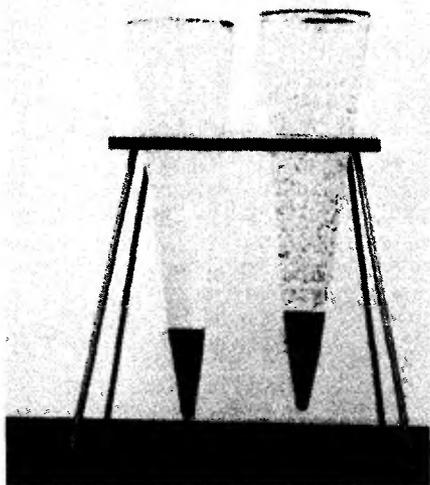


Рис. 4.14. Волюметрическое определение концентрации осаждаемых твердых веществ в конических классификаторах Имгоффа.



Рис. 4.15. Рассеяние светового луча (эффект Тиндаля) в воде, характеризующейся определенной степенью помутнения, при его прохождении через сосуд.

ника. Что касается стандартов мутности, определенных с применением диатомовой земли (325 меш), то показание 100 NTU эквивалентно примерно 40 JTU.

Присутствие в воде веществ в коллоидном состоянии может давать и положительный и отрицательный эффект. Положительное действие оказывают коллоиды, являющиеся диспергирующими агентами и действующие, таким образом, как защитные коллоиды. В водной суспензии глины или ила мельчайшие частицы, как правило, несут отрицательный заряд. При нейтрализации этих отрицательных зарядов происходит коагуляция частиц; однако, в случае преднамеренного ввода в систему дополнительных отрицательных зарядов, можно избежать осаждения. Такое действие может оказывать силикат натрия; такое же действие могут оказывать и некоторые виды органических веществ, содержащихся в воде, например, лигнины и таннины, присутствующие в воде, характеризующейся высокой цветностью. Двуокись кремния сама по себе может оказывать отрицательное действие, образуя очень твердый осадок при осаждении на теплопередающих поверхностях. Поэтому, если концентрация таких коллоидов превышает допустимые нормы, для удаления их из воды используют адсорбенты. Многие тяжелые металлы присутствуют в воде в коллоидном состоянии; их удаляют из воды путем коагуляции, фильтрации, адсорбции или комбинируют вышеуказанные методы.

СОДЕРЖАНИЕ В ВОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Если таннин и лигнин в воде, в основном, представляют собой коллоидные суспензии, то многие органические соединения практически растворимы в воде. Органические соединения, попавшие в воду из природных источников и в результа-

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

те человеческой деятельности, отличаются удивительным разнообразием. При проведении анализов воды обычно не принято указывать отдельные составляющие молекулярной структуры всех этих органических веществ ввиду их большого разнообразия. Если аналитику нужны данные о присутствии каких-либо веществ в воде [например, полихлорированных дифенилов (ПХДФ) или данные об общем содержании тригалометанов (ТГМ)], то они могут быть определены. Однако, если такая информация отсутствует, то следует полагаться на ряд неспецифических тестов. Такие тесты, описание которых приведено в Таблице 4.7, свидетельствуют о наличии углеродистых материалов, но не обеспечивают возможность их идентификации. Эти методы анализа - достаточно простые и не требуют больших затрат. При интерпретации результатов анализа, как правило, возникают трудности; нередко при одном анализе обнаруживают, например, увеличение показателя БПК, и в то же время при проведении другого анализа наблюдается уменьшение общего содержания органического углерода (ТОС).

ТАБЛИЦА 4.7 Содержание органических веществ в воде. Неспецифические тесты

Тест	Описание
BOD (БПК)	Биохимическое потребление кислорода (БПК). Мера способности часто встречающихся бактерий переваривать органические вещества, как правило, в течение 5 суток при температуре 20°C, путем определения истощения запасов растворенного в воде кислорода. Мера содержания органических веществ, поддающихся биологическому разложению. Выражена в пересчете на O ₂ .
CCE	Хлороформный экстракт органических веществ. Адсорбция органических веществ при помощи патронного фильтра с активированным углем и экстракция их из угля хлороформом. Взвешивание экстракта или его дальнейший анализ.
CAE	Спиртовой экстракт органических веществ. Адсорбция органических веществ при помощи патронного фильтра с активированным углем и экстракция их из угля этиловым спиртом. (Проводится после экстракции хлороформом в той же самой колонке).
COD (ХПК)	Химическое потребление кислорода (ХПК). Мера способности горячего раствора хромовой кислоты окислять органические вещества. Анализ содержания органических веществ, поддающихся и неподдающихся (плохо поддающихся) биологическому разложению. Выражена в пересчете на O ₂ .
Цветность	Цветность. Приблизительная мера содержания танина, лигнина и других гуминовых веществ в поверхностных водах и некоторых сточных водах, например, в сточных водах процесса сульфатной варки целлюлозы. Измеряется в единицах АРНА по отношению к платиновому эталону.
IDOD	Немедленное потребление растворенного кислорода. Служит мерой содержания в сточных водах веществ, обладающих сильной восстановительной способностью, которые могли бы немедленно восстановить уровень кислорода в водоприемниках. Определяется путем измерения снижения содержания растворенного кислорода через 15 минут после разбавления пробы водой, насыщенной O ₂ . Выражена в пересчете на O ₂ .
LOI	Потери на обзоливание. При проведении этого анализа сначала выпаривают пробу воды до получения сухого остатка, который затем взвешивают. После этого нагревают твердые вещества до красного каления и проводят повторное взвешивание. Разница в весе - это и есть потери на обзоливание. В процессе нагревания органические вещества выгорают, и в то же время меняется минеральный состав, например, происходит окислительное разложение карбонатов с образованием окислов. Таким образом, потери на обзоливание происходят не только за счет органических веществ.

ТАБЛИЦА 4.7 Содержание органических веществ в воде. Неспецифические тесты (продолжение)

Тест	Описание
Потребление кислорода	Потребление кислорода из перманганата. Мера чувствительности органических веществ, содержащихся в пробе воды, к окислению посредством $KMnO_4$, который оказывает не такое сильное окислительное действие, как хромовая кислота. Проводится перед тестом на ХПК и пока еще считается необходимым. Выражено в пересчете на O_2 .
Вещества, экстрагируемые растворителем	Экстрагируемые вещества. Мера содержания органических веществ, которые можно экстрагировать непосредственно из воды, как правило, при помощи гексана, хотя используются и такие растворители, как CCl_4 и $CHCl_3$.
ТОС	Общее содержание органического углерода. Мера количества CO_2 , выделяемого органическими веществами в процессе распыления пробы воды в камере сгорания. Для определения содержания органического углерода сначала можно удалить количество CO_2 , эквивалентное щелочности, или вычесть это эквивалентное количество из общего количества CO_2 . Выражено в пересчете на С.

На рис. 4.16 показано как изменяется цветность, ТОС и ВOD воды в реке Хакензак. На рис. 4.17 показаны изменения цветности, LOI и COD воды в реке Гудзон. И, наконец, в Таблице 4.8 показано, как увеличивается ВOD при уменьшении COD в пробах воды, отбираемых на пробоотборных станциях, расположенных вниз по течению, на всем протяжении реки Коннектикут.

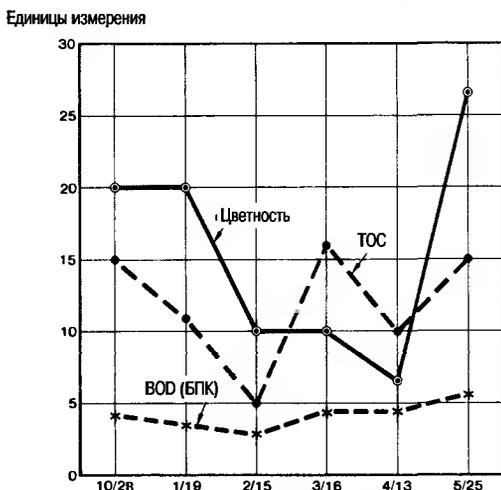


Рис. 4.16. Изменение цветности, ТОС и ВOD (БПК) воды в реке Хакензак.

Для того, чтобы выяснить, какие анализы необходимы для определения содержания органических веществ, что очень важно для осуществления контроля процесса очистки воды из конкретного источника, требуется огромный опыт,

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

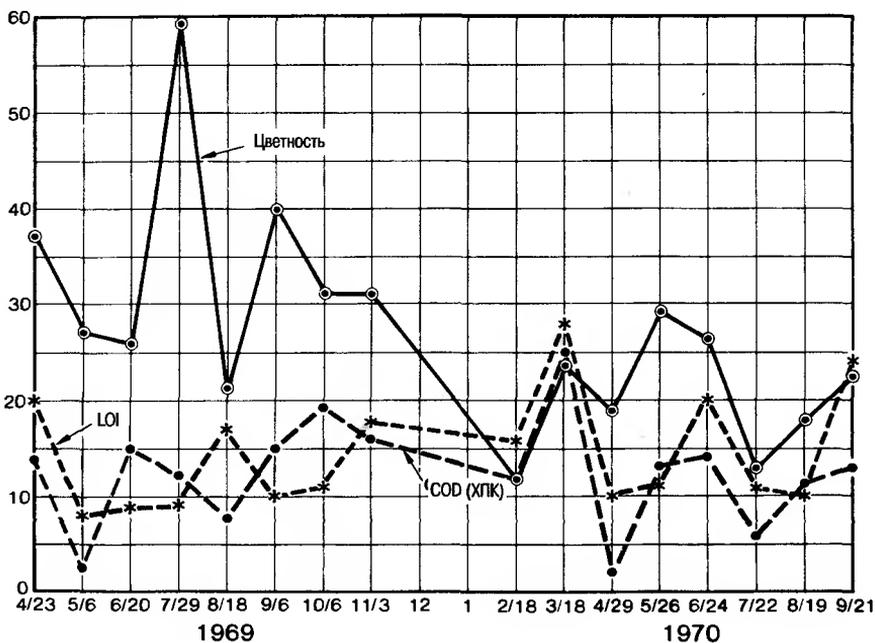


Рис. 4.17. Изменение цветности, LOI и COD (ХПК) воды в реке Гудзон.

включая сбор наиболее важных данных для анализов. В некоторой степени здесь может помочь тест на COD (ХПК), в котором используется сильный окислитель - хромовая кислота; поэтому этот тест можно сравнить со сжиганием органических веществ в водной среде. Исходя из этого, можно вывести некоторые теоретические зависимости между несколькими индексами органических веществ, см. Таблицу 4.9.

Таблица 4.8 Содержание органических веществ в воде реки оннектикут

Пробоотборная станция	COD (ХПК)	BOD (БПК)	Другие характеристики
Уилдер, шт. Вермонт, (1/9/70)	19	0,8	Цветность - 32
Нортфилд (1/9/70)	15	1,4	Цветность - 12
Томпсонвиль (1/9/70)	9	2,8	LOI - 19

Источник: Документ Геологической Службы США (USGS) 2151.

Для того, чтобы определить соотношение BOD, TOC и COD сточных вод девяти стандартных промышленных установок (SICs), был выполнен компьютерный регрессионный анализ. Как правило, зависимости BOD - TOC и TOC - COD были линейны. Зависимость между BOD и TOC имеет тенденцию быть нелинейной. Однако, данные, как в случае линейной зависимости (рис. 4.18), так и в случае нелинейной зависимости (рис. 4.19), имеют довольно значительный разброс.

Таблица 4.9 Органические вещества в воде. - Теоретическая зависимость между некоторыми показателями

1. Общее содержание органического углерода (ТОС), в пересчете на углерод, (С).
 - а. Если вещество присутствует в виде углевода, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $\text{ТОС} \times 2,5 =$ органическое вещество.
 - б. Если вещество присутствует в виде биомассы*, $\text{ТОС} \times 2,8 =$ органическое вещество.
2. Химическое потребление кислорода (COD) в пересчете на O_2 **.
 - а. Если вещество присутствует в виде углевода, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, $\text{COD} = 2,67 \times \text{ТОС}$ в пересчете на O_2 .
 - б. Если вещество присутствует в виде биомассы, $\text{COD} = 3,6 \times \text{ТОС}$ в пересчете на O_2
 - с. Если вещество присутствует в виде углеводорода, $(-\text{CH}_2-)_n$, $\text{COD} = 3,4 \times \text{ТОС}$ в пересчете на O_2 .
3. Биохимическое потребление кислорода (BOD)₅, в пересчете на O_2 .
 - а. Если вещество присутствует в виде углевода или биомассы, BOD примерно = 0,7-0,8 \times COD.
 - б. Для других органических веществ отношение BOD/COD несколько меньше, как указано ниже:
4. Общее содержание органического азота, в пересчете на N.
 - а. Если вещество присутствует в виде биомассы, $\text{N} \times 16 =$ органическое вещество.

* Для биомассы водорослей предполагалось соотношение $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$; для бактериального вещества использовалось соотношение $\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{O}_{23}\text{N}_{12}\text{P}$. Эти соотношения соответствуют отношению С : Н : О = 1 : 2,5 : 1 и, соответственно, 1 : 1,45 : 0,4 в сравнении с отношением 1 : 2 : 1 для углеводов.

** Для различных проб воды наблюдаются значительные колебания отношения COD/ТОС, даже в пределах обычного потока сточных вод с одной установки. На рис. 4.18 представлен график зависимости между COD и ТОС сточных вод химической установки. Хотя на графике видно, что среднее отношение равно 3,0, в отдельных пробах оно изменяется в пределах от 2 до 5.

* Это отношение приблизительно характеризует способность бактерий переваривать содержащиеся в воде органические вещества (биодegradуемость).

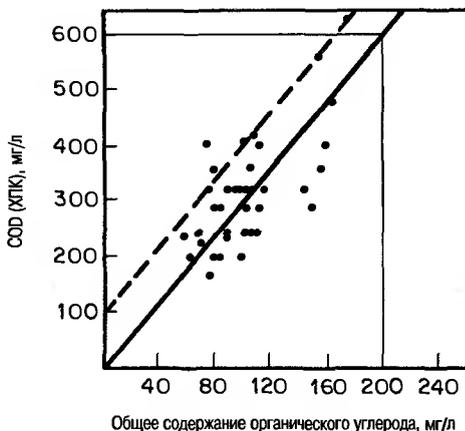


Рис. 4.18 Зависимость между COD и ТОС сточных вод химической установки (сплошная линия). Некоторые сточные воды характеризуются фоновой неуглеродистой COD, о чем свидетельствует пунктирная линия; для других сточных вод крутизна характеристики может быть иной.

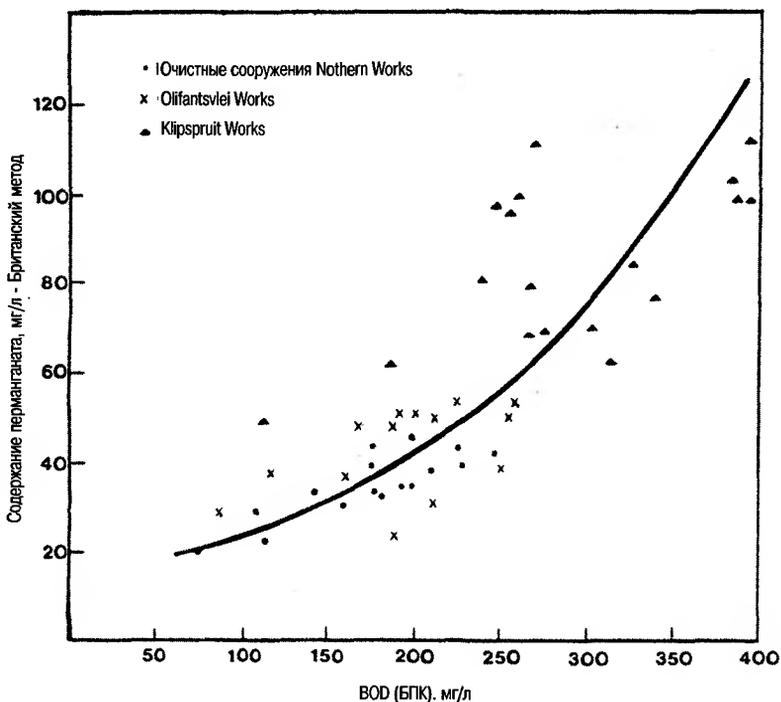


Рис. 4.19. Зависимость между потреблением кислорода (представленным как расход перманганата) и ВОД (БПК), полученная при анализе сточных вод из первичного отстойника на станции водоочистки. Использовали специальный раствор перманганата. Из работы Osborn D.W. "Evolution of Wastewater Purification Process in Johannesburg, South Africa", *J. Water Pollut. Control Fed.*, 51: 3(472) (March 1979). Copyright Water Pollution Control Federation, reprinted with permission.

Технология и оборудование для обнаружения в воде определенных нейтральных молекул и молекулярных ионов органических веществ, как правило, очень сложные и слишком дорогостоящие для проведения текущего контроля; такой анализ может проводиться только в особых случаях, когда существуют опасения относительно содержания в воде токсичных веществ, а также имеет важное значение для контроля за состоянием окружающей среды. Но даже в этих случаях обычно используют суточную пробу, составленную из разовых проб, отбираемых каждый час, или пробы, отбираемые через другие определенные интервалы времени; непрерывный анализ проводится крайне редко.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ ВОДЫ: ПРОБЛЕМЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ В ВОДЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В процессе ознакомления с основами гидрохимии в данном разделе были рассмотрены некоторые часто встречающиеся в воде загрязняющие вещества и показан характер проблем, которые, предположительно, могут быть обусловлены этими загрязняющими веществами. В Таблице 4.10 кратко изложены наиболее

Таблица 4.10 Некоторые проблемы, обусловленные присутствием в воде загрязняющих веществ

	Технологическая вода			Котловая вода			Охлаждающая вода		
	Отрасли промышленности	Возникающие проблемы	Отложения	Коррозия	Другие проблемы	Отложения	Коррозия	Другие проблемы	
									Жесткость (Са, Mg)
	Все отрасли Бумажная и текстильная Прочие	Накиль и отложения на волокнах Мыльная пена на изделиях	M*	-	-	M	-	-	
	Бумажная, текстильная промышленность Электронная	Разрушает кислоты, красители, кислоты, вкусовые вещества, повышает затраты на протравливание воды с высокой степенью чистоты	-	M(1)	-	M	-	-	
	Все отрасли	Отложения, износ	M	-	-	M	M	-	
	Все отрасли	Основная причина коррозии	-	M	-	-	M	-	
	Все отрасли (3)	Возможное мгно-венное изменение в соотношении Fe с образованием накипи	-	M(1)	-	-	-	Изменяет pH	
	Все отрасли	Отложения и изменение цвета	M	-	-	M	-	-	
	Бумажная, текстильная промышленность	Окрашивание волокон	-	-	-	-	-	-	
	Пищевая промышленность, производство напитков	Изменение вкусовых качеств и запахов	-	-	-	-	-	-	
	Все отрасли	Питательная среда для бактерий, ферментов и ионообменных смол	-	-	-	-	-	-	
	Все отрасли	Образование ила и запахов	C	-	M(2)	C	M	-	
			-	-	-	-	-	-	

Условные обозначения: М - главный фактор в проблеме; С - фактор, способствующий возникновению проблемы; - не оказывает существенного воздействия; (1) - в системе пароконденсата; (2) - в паровой турбине; (3) - подача воды из глубоких скважин.

ХИМИЯ ВОДЫ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИЗОВ ВОДЫ

распространенные проблемы, возникающие в результате присутствия в воде веществ, повышающих ее жесткость, а также железа и микроорганизмов. В последующих разделах этой книги эти проблемы рассмотрены более подробно. В Таблице 4.11 показаны некоторые технологии и химические вещества, наиболее часто применяемые для контроля содержания загрязнений во избежание возникновения проблем при использовании воды как в промышленности, так и в городском хозяйстве.

Таблица 4.11 Некоторые итоговые данные, полученные в процессах очистки воды

Вещества в воде	Технология удаления из воды	Используемые химические вещества
Жесткость	Осаждение	Известь, кальцинированная сода, каустическая сода, фосфат.
	Ионный обмен	Соль, кислота.
Щелочность	Осаждение	Известь, гипс.
	Ионный обмен	Кислота, соль.
	Нейтрализация	Кислота.
Диоксид углерода	Осаждение	Известь.
	Ионный обмен	Каустическая сода.
	Нейтрализация	Известь, каустическая сода.
	Дегазация	Не используются.
Солесодержание	Обратный осмос	Не используются.
	Удаление отдельных составляющих растворенных твердых веществ в целях уменьшения их содержания	
Взвешенные вещества	Коагуляция, флокуляция, седиментация	Квасцы, алюминат, коагулирующие агенты.
Железо и марганец	Окисление и фильтрация	Хлор, известь.
	Осаждение	Известь, хлор, воздух.
	Ионный обмен	Соль, кислота.
Диоксид кремния	Осаждение	Железо, соли, оксид магния.
	Ионный обмен	Каустическая сода.
Органические вещества	Осветление	Квасцы, алюминат.
	Окисление	Хлор.
	Адсорбция	Активированный уголь.
Кислород	Дегазация	Не используются. Сульфит, гидразин.
	Восстановление	
Микроорганизмы	Осветление	Различные химические вещества, коагулирующие агенты.
	Обеззараживание	Хлор, стерилизаторы, теплота.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- AWWA: *Water Quality and Treatment*, Mc Graw-Hill, New York, 1971.
- Blanchard D.C.: *From Raindrops to Volcanoes*, Anchor Books, Doubleday, New York, 1967.
- Cowan J.C. and Weintritt D.G.: *Water-Formed Scale Deposits*, Gulf, Houston, 1976.
- Day A.D. and Davis K.S.: *Water, The Mirror of Sciens*, Anchor Books, Doubleday, New York, 1961.
- Deevey E.S.Jr.: "Mineral Cycles", *Sci. Am.*, September 1970, p. 149.
- Henderson J.J.: *The Fitness of the Environment*, Beacon Press, Boston, 1958.
- Hill David R. and Spiegel Stuart J.: "BOD, TOC, and COD in Industrial Wastes", *Industrial Wastes*, **21**, November/December 1979.
- Miheuc E.L. and Luthy R.G.: *Estimate of Calcium Carbonate Scaling Technology in Blast-Furnace Recycle Water*, Intl. Water Conf. Paper IWC-82-16, October 1982.
- Nordell Eskel: *Water Treatment for Industrial and Other Uses*, Reinhold, New York, 1961.
- Nancollas G.H. and Reddy M.M.: "Crystal Growth Kinetics Minerals Encountered in Water Treatment Processes", in *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals* (Ruben J., ed.) Ann Arbor Science, Ann-Arbor, Mich., 1976.
- Rapport S., Wright H et al., eds.: *The Crust of the Earth*, New American Library, New York, 1955.
- Rhodes Daniel: *Clays, and Glazes for the Potter*, Chilton, Philadelphia, 1971.
- Rubin Alan J.: *Chemistry of Wastewater Technology*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., 1978.
- Stumm W. and Morgan J.J.: *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1970.
- Weber W.J. Jr. Et al.: *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley, New York, 1972.
- Zim H.S., Shaffer P.R. and Perlman R.: *Rocks and Minerals*, Simon & Schuster, New York, 1957.

ГЛАВА 5

БИОЛОГИЯ ВОДЫ

Согласно представлениям ученых Земля на заре своего существования представляла собой планету, омываемую теплым морем и купающуюся в атмосфере, состоящей из водяного пара, аммиака, метана и водорода. Для проверки этой теории Стенли Миллер из Чикагского университета смоделировал эти условия в лаборатории. После перегонки морской воды в специальном аппарате, он через короткие промежутки времени подвергал смесь водяного пара с аммиаком, метаном и водородом воздействию электрического разряда, и, получив затем конденсат "в виде дождя", возвращал его в кипящую морскую воду. Спустя неделю морская вода приобрела красный цвет. Анализ показал, что она содержит аминокислоты, из которых образуются белковые вещества.

Не столь важно, так ли это было в действительности на ранней стадии развития Земли; опыт показал, что подобным образом может происходить образование основных веществ, необходимых для зарождения жизни, что может послужить началом возникновения жизни в море. Присутствие соленой жидкости во многих живых организмах является наследием начального периода зарождения жизни.

ЗДОРОВАЯ ВОДНАЯ СРЕДА

Для существования водных организмов необходимы благоприятные физические и химические условия. Что касается физических условий, то имеются ввиду температура, давление, осмотическое давление, свет и мутность.

Несмотря на то, что некоторые организмы могут существовать в горячей воде, большая часть организмов предпочитает умеренную температуру. Так как водные флора и фауна (гидробионты) отличаются большим разнообразием, то указать оптимальную температуру, являющуюся благоприятной для существования всех гидробионтов, не представляется возможным. Если говорить о бактериях, то одни из них предпочитают теплую воду, другие - холодную, а некоторые лучше развиваются при средних температурах (рис. 5.1). Большая часть водных организмов приспособилась к температурным пределам, характерным для поверхностных вод и воды подземных водоносных слоев. Однако, живым организмам присуще настолько сильное стремление к выживанию и размножению, что прежние представления о том, что температура окружающей среды, давление, pH и степень минерализации воды должны находиться в каких-то постоянных пределах, опровергаются, когда биологам удается обнаружить новые формы жизни, в казалось бы, совершенно неблагоприятных окружающих условиях. Недавно бактерии были обнаружены вблизи вулканических кратеров на дне океана в воде, имеющей температуру 250°C и находящейся в жидкой фазе за счет огромного давления толщи океанской воды, - это коренным образом меняет прежние представления о пастеризации и изменении естественных свойств белковых структур под действием высоких температур.

Популяции пресноводных рыб, в целом, подразделяются на промысловую и непромысловую рыбу в зависимости от того, какая вода является средой их обитания: холодная или, соответственно, теплая. На основе этого критерия можно делать общие выводы о температуре воды, не рассматривая конкретные водные организмы.

Кроме того, различные организмы могут существовать лишь при опреде-

ленным, специфичном для них давлении. Давление определяется глубиной воды, однако предпочтительная глубина воды для существования какого-либо организма не всегда непосредственно зависит от давления. Более важное значение может иметь глубина проникновения солнечного света, температура, содержание растворенного кислорода и другие факторы, косвенно обусловленные глубиной.

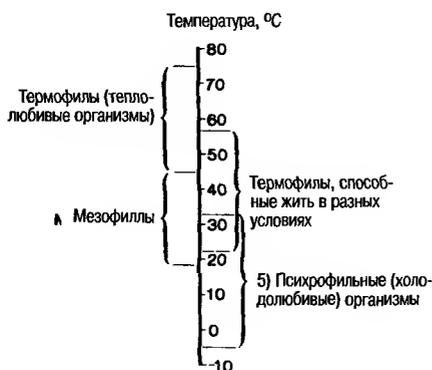


Рис. 5.1. Приблизительные температурные режимы для существования часто встречающихся бактерий

ния молекул воды. Поскольку осмотическое давление зависит от концентрации раствора, минерализация водной среды является важным фактором для регулирования биоты, способной к существованию в этой водной среде. Растворы, в которых клетка набухает, являются гипотоническими, те, в которых происходит сжатие клетки - гипертоническими, а те растворы, в которых устанавливается равновесие со средой клетки, представляют собой изотонические растворы.

Важное значение имеет и еще один физический параметр - мутность воды. Присутствие в воде взвешенных твердых веществ и мутность воды могут иметь серьезные последствия, например, создавать препятствие проникновению солнечного света, приводить к образованию взвешенного слоя осадка вблизи дна, в результате чего происходит изменение состава популяции гидробионтов, обитающих на дне, а также истирание и засорение жабр и других органов более крупных видов гидробионтов.

РОЛЬ ХИМИИ

Химические свойства водной среды играют важную роль в возникновении и существовании популяции водных организмов. Но не только химические свойства оказывают влияние на биоту, в процессе жизнедеятельности организмов, в свою очередь, меняется и химическая среда.

Среди химических веществ первостепенное значение имеют те, которые являются пищей для водных организмов. Так называемые автотрофные организмы (автотрофы), к которым относятся водоросли и некоторые бактерии, сами способны синтезировать пищу из углекислого газа и воды. Пищей для других видов микроорганизмов являются более сложные углеродсодержащие органические вещества, например, полисахариды. Некоторые из молекул таких органических веществ являются слишком большими для прохождения через клеточную мембрану. Бактерии нашли способ решения этой проблемы: они выделяют ферменты, разделяющие большие молекулы органических веществ на меньшие составляющие, которые могут проходить через клеточную мембрану и служить пищей (рис. 5.2). Более крупные организмы используют в пищу водорос-

БИОЛОГИЯ ВОДЫ

ли и бактерии и, в свою очередь, являются пищей для более высоких форм жизни. Такая последовательность получила название "пищевая цепь".¹

Те организмы, которые используют в пищу водоросли и другие виды расте-

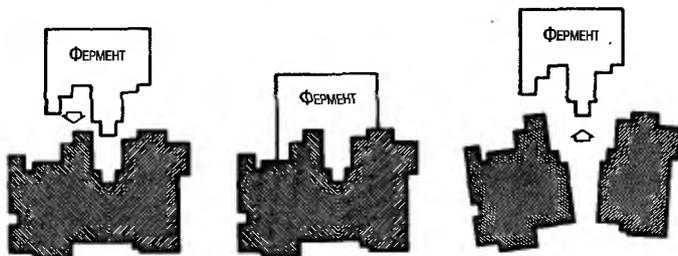


Рис. 5.2. Точный механизм, при помощи которого ферменты разделяют большие молекулы, не определен. Однако, считается, что он зависит от формы молекулы.

ний, относятся к травоядным организмам, а те, пищей которым служат простейшие и более крупные животные, - к плотоядным. Некоторые организмы выполняют важную функцию, так как питаются разложившимися и гниющими веществами; такие организмы называют сапрофитами.

ШЕСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ, ИМЕЮЩИХ ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В процессе метаболизма происходит воспроизводство всех клеток и образование нового клеточного вещества. Общеизвестными элементами, необходимыми для биосинтеза, являются С, Н, О, N и S; порядок, в котором они указаны, свидетельствует о степени их распространения в природе. Шестой элемент Р тоже имеет важное значение, особенно если он присутствует в сточных водах; этот элемент считается хорошим питательным элементом для водорослей. Кроме того, он является основным компонентом удобрений, используемых в сельском хозяйстве, поэтому он присутствует в ливневых стоках с сельскохозяйственных угодий. Обычно в воде имеются запасы С, Н, О и S в различных формах, достаточные для роста водных организмов. Для специально приготовленной культуры бактерий, например, для процесса биологического сбраживания, применяемого при очистке сточных вод, количество N и P в воде может оказаться недостаточным для их интенсивного роста. В таких случаях эти элементы специально добавляют, для того чтобы получить соотношение, выраженное эмпирическими формулами, которые иногда используются, чтобы показать некоторые основные элементы протоплазмы, $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$ - для водорослей и $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ - для аэробных бактерий. Помимо этих основных питательных элементов, существует множество реже встречающихся питательных элементов, некоторые из которых, как правило, необходимы почти всем организмам, тогда как другие - только определенным организмам. Примером может служить магний: он нужен всем организмам для роста клеток; но, кроме того, он содержится в молекуле хлорофилла, что крайне важно для жизни растений. Еще одним примером может служить железо, которое, как правило, в небольших количествах требуется всем клеткам, но особенно необходимо для гемоглобина в системе кровообращения животных. В различных органах водных организмов накапливаются различные минералы. Например, в дыхательной системе голотурий в высокой концентрации содержится ванадий; гребешки (моллюски) отличаются наличием меди в их гемоцианине, по аналогии с содержанием железа в гемоглобине.

Низкая величина рН воды также имеет первостепенное значение для водных

организмов, так как в такой воде уменьшается ферментативная активность. Некоторые бактерии могут существовать в кислой воде, о чем свидетельствует деятельность бактерий, которой обусловлена кислотность шахтного водоотлива. Другие организмы предпочитают щелочную воду и могут существовать в воде, имеющей достаточно высокую величину рН. Некоторые микробы приспособились к неблагоприятным окружающим условиям соленых озер Кении, где величина рН воды = 11. В условиях отсутствия углекислого газа водоросли, которым необходим CO_2 , способствуют распаду бикарбоната с образованием карбоната, благодаря чему величина рН часто бывает выше 9. Однако, большая часть организмов, по-видимому, чувствует себя наиболее комфортно при рН = 6,5-8,5.

Величина рН водной среды может иметь побочное косвенное влияние. Например, в присутствии аммиака величина рН определяет отношение содержания ионов к содержанию газа. Величина рН может оказать косвенное влияние на интенсивность роста некоторых водных организмов, так как неионизированный аммиак может быть для них токсичным.

ВОДНЫЕ ОРГАНИЗМЫ, КОТОРЫМ НЕОБХОДИМ КИСЛОРОД, И ВОДНЫЕ ОРГАНИЗМЫ, КОТОРЫМ ОН НЕ ТРЕБУЕТСЯ

Кислород оказывает влияние на жизнедеятельность микроорганизмов и более крупных жизненных форм. Бактерии, потребляющие кислород и выделяющие CO_2 в виде побочного продукта, называют аэробными организмами. Бактерии, которые могут существовать без кислорода, называют анаэробными организмами. Некоторые бактерии, называемые факультативными, могут приспособиться к любым окружающим условиям. В глубоких озерах в поверхностном слое воды, благодаря присутствию кислорода, существуют аэробные организмы, а в придонных слоях воды, лишенных кислорода, может развиваться популяция анаэробных бактерий. Деятельность анаэробных бактерий представляет собой процесс ферментации (брожения), побочными продуктами которого являются углекислый газ, метан, водород, аммиак и сероводород. В болотах, где непрерывное накопление гниющих остатков растительного покрова приводит к процессам брожения в придонных, богатых органическими веществами слоях, количество выделяющегося метана может быть достаточным для такого явления, как болотный пожар. Повышение концентрации метана в атмосфере, что в настоящее время вызывает озабоченность экологов, главным образом, обусловлено процессом анаэробного брожения.

В отличие от бактерий водоросли представляют собой одноклеточные организмы, имеющие запасы хлорофилла, которые клетка, подобно растениям, использует для фотосинтеза углеводов из CO_2 и H_2O [реакция (2), глава 4].

В поверхностных водах часто имеет место симбиоз между водорослями, выделяющими кислород, и бактериями, поглощающими кислород, которые встречаются вместе с водорослями в иловых массах, хотя отдельные колонии этих микробов могут интенсивно развиваться независимо от наличия водорослей. Количество выделяемого водорослями кислорода непосредственно зависит от количества солнечного света, поэтому содержание кислорода в поверхностных водах в дневное время повышается, а ночью снижается.

Виды рыб, имеющиеся в популяции водных организмов, в значительной мере зависят от содержания кислорода в поверхностных водах. Форель и другие промысловые рыбы обычно обитают в воде с высокой концентрацией кислорода и низкой температурой; такие виды рыб, как карп и обыкновенная зубатка, могут существовать в водах с низкой концентрацией кислорода до 2 мг/л и с более высокой температурой.

Несмотря на то, что наличие водорослей может способствовать повышению

концентрации растворенного кислорода, массовое развитие водорослей может привести к "цветению" воды, что является крайне неблагоприятным фактором, способствующим эвтрофикации (медленному умиранию) водоема (рис. 5.3).

По окончании периода роста водоросли увядают и превращаются в бога-

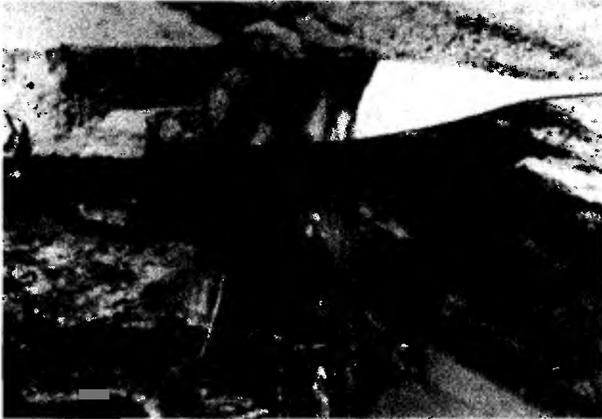


Рис. 5.3. Если фосфор, азот и питательные вещества присутствуют в избыточных количествах, наблюдается цветение воды. Питающиеся водорослями бактерии быстро размножаются, загрязняя водоем, что ускоряет процесс эвтрофикации.

тый источник органических веществ для бактерий. В условиях изобилия питательных веществ сначала может наблюдаться интенсивное развитие бактерий, в процессе которого происходит потребление растворенного кислорода. Этот процесс замедляется по мере уменьшения количества питательных веществ; при этом накапливаются отходы. Даже в больших водоемах, таких как озеро Эри, на некоторых участках, где наблюдается такой процесс, запасы растворенного кислорода могут быть полностью истощены. Так как рост водорослей, с которого начинается процесс эвтрофикации, зависит от содержания в воде азота и фосфора, способствующих такому росту, концентрация этих питательных элементов, поступающих в водоем, оказывает сильное влияние на скорость эвтрофикации. Предполагают существование зависимости между поступлением питательных веществ и геометрией озера (рис. 5.4). Даже водоемы, считающиеся олиготрофными (богатыми кислородом, но содержащими мало питательных веществ для растений) не могут избежать загрязнения, даже при медленном протекании процесса образования органических веществ. Самое большое в мире озеро Байкал в Сибири, находящееся в месте геологического разлома, имеет глубину примерно 5000 футов (1525 м); ниже этой отметки имеется слой образовавшихся отложений высотой 20000 футов (6000 м).

И, наконец, существование биоты водной среды зависит от присутствия самых различных токсичных веществ. Многие токсичные вещества имеют природное происхождение, например, известны многие виды водорослей, являющихся токсичными. Другие токсичные вещества попадают в воду с коммунально-бытовыми сточными водами или в результате сброса промышленных стоков. Некоторые элементы, которые в следовых количествах необходимы для интенсивного развития водных организмов, в более высоких концентрациях являются токсичными.

Водные организмы, представляющие интерес для водопользователей и есте-

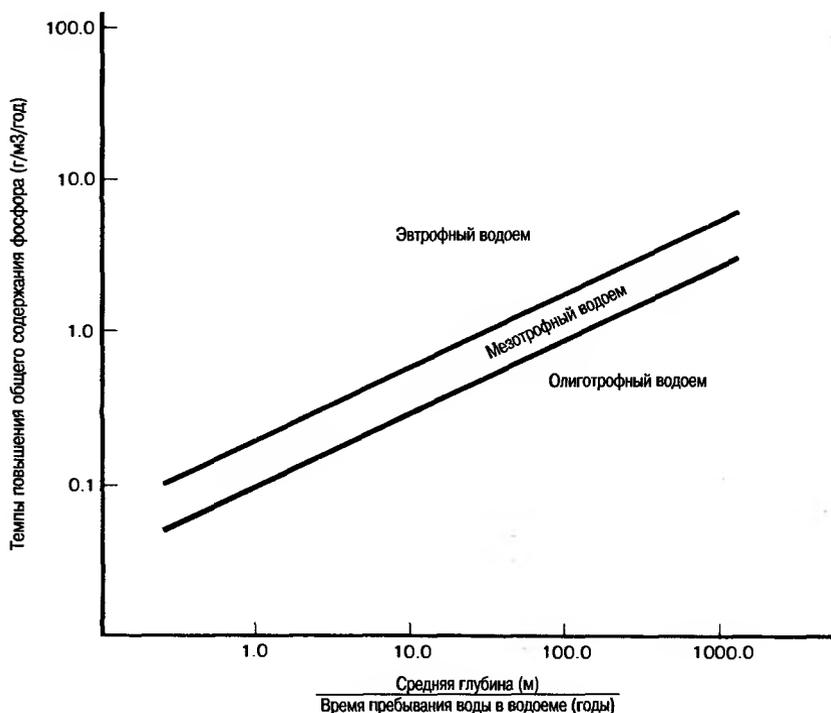


Рис. 5.4. Влияние фосфора на эвтрофикацию озера в зависимости от его геометрии. (Из Национального Кадастра оценки качества воды, EPA 440/9-75-014).

ствoisпытателей, это - (а) микроорганизмы, которые можно увидеть только под микроскопом; (b) макроорганизмы, как правило, довольно малого размера, однако, видимые невооруженным глазом; и (с) более высокоорганизованные формы жизни.

БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ

При изучении различных аспектов биологии воды было установлено, что существуют два основных вида анализа для определения содержания в воде микроорганизмов: один из них применяется на городских водоочистных сооружениях с целью контроля качества воды, для того чтобы гарантировать отсутствие в очищенной воде патогенных микроорганизмов. При проведении этого анализа в качестве индикаторных организмов используются колиподобные бактерии. Хотя они и не являются патогенными, однако, обнаруживаются в желудочно-кишечном тракте всех теплокровных животных; их присутствие служит предупреждением о том, что в воде могут также присутствовать патогенные организмы. Более надежным признаком наличия опасности для здоровья является обнаружение в дальнейшем некоторого количества фекальных колиподобных бактерий. Анализ сточных вод проводится в соответствии с установленной законом периодичностью и должен подтверждать минимальное содержание колиподобных организмов в представительном, с точки зрения статистики, числе

проб. Полученные данные анализа обычно направляются в местные управления по предотвращению загрязнения вод.

Наряду с определением наличия колиподобных организмов, городские станции очистки воды по собственной инициативе могут проводить анализ на содержание в воде определенных микроорганизмов, учитывая возникавшие ранее проблемы, связанные с их обнаружением в воде. Например, весной, при сезонном перемешивании слоев воды в озере, на водозаборных сооружениях могут появиться микроорганизмы, вызывающие засорение фильтров: регулярная проверка наличия таких организмов, которые, как было установлено ранее, приводят к нарушению работы фильтров, является эффективным средством контроля. Позже, в течение года, очищенная вода может приобретать определенный привкус или запахи в результате цветения некоторых водорослей; путем анализа на присутствие таких водорослей можно определить сроки проведения контроля на наличие привкуса или запаха при помощи активированного угля (Таблица 5.1).

Вид водорослей	Умеренный запах	Сильный запах
Anabaena	Травяной запах, запах настурции	Гнилостный
Asterionella	Запах герани, пряный	Рыбный
Dinobryon	Запах фиалки	Рыбный
Melosira	Запах герани	Затхлый
Oscillatoria	Травяной запах	Затхлый
Stephanodiscus	Запах герани	Рыбный
Synura	Огуречный запах	Рыбный
Tabellaria	Запах герани	Рыбный
Volvox	Запах рыбы	Рыбный

ОТБОР ПРОБ И АНАЛИЗ

Ко второму типу анализов относятся микробиологические анализы, проводимые для выявления проблем в промышленных системах водоснабжения; это - гораздо более сложные анализы. На рис. 5.5 - 5.8 представлены результаты таких анализов воды в реке, в системе оборотной охлаждающей воды, в системе водоснабжения бумажной фабрики и в сбросах с очистных установок.

При рассмотрении результатов этих анализов становится очевидным, что лаборант, занимающийся пробоотбором, должен быть предельно внимательным при идентификации пробы, и на приведенных примерах мы можем отметить некоторые недостатки в его работе. Проба V42292 должна быть более точно идентифицирована: следует указать даже протяженность месторасположения точки пробоотбора на реке и время суток, когда проводился пробоотбор; разумеется, должно быть указано и название реки. Характеристика внешнего вида - "прозрачная жидкость" - имеет важное значение, однако ее можно дополнить указанием цвета и переходных характеристик, таких как температура, рН и запахи на период отбора пробы. Как правило, пробу отбирают из специального патрубка на трубопроводе. Всем известно, что в воздухе всегда присутствуют микробы, которые ищут подходящее место для образования колоний, каковым, например, являются вентиль и ниппель на пробоотборном патрубке. Следовательно, такой патрубок необходимо стерилизовать, используя для этого открытое пламя или спирт, и тщательно промывать перед отбором пробы в стерильный контейнер.

Важное значение имеет период времени между отбором пробы и проведени-

ем анализа; этот период необходимо учитывать при любом сравнении результатов анализов проб, взятых в одной и той же точке в различное время. Для сравнительной оценки результатов анализа одной пробы, после отбора которой прошло 5 дней, с результатами анализа другой пробы, которая была доставлена ночью, требуется определенный опыт.

При проведении таких анализов общее количество микроорганизмов хотя и имеет важное значение, однако, на этот показатель нельзя ориентироваться до тех пор, пока не будет проведен анализ и сравнительная оценка проб, отоб-

		ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	
Компания	██████████	Анализ №	018047
Адрес	██████████	Дата пробоотбора	21/04/77
Наименование пробы: Речная вода		Дата регистрации результатов компанией NALCO	25/04/77
Высший вид: ПРОЗРАЧНАЯ ЖИДКОСТЬ (Все цифры означают кол-во организмов /мл пробы воды)			
БАКТЕРИИ		ГРИБКОВЫЕ ОРГАНИЗМЫ	
АЗРОБНЫЕ, СЛИЗЕОБРАЗУЮЩИЕ <i>Неспорообразующие</i> Flavobacterium отриц. при 1/10 Mucoids (S) отриц. при 1/10 Aerobacter отриц. при 1/10 Pseudomonas 2500		ПЛЕСЕНЬНЫЕ ГРИБЫ Aspergillus 1 Penicillium Trichoderma Alternaria FUSARIUM 3	
<i>Спорообразующие</i> B. subtilis B. cereus B. megatherium B. mycoides		ДРОЖЖИ Torula отсутств. Monilia Saccharomyces Rhodotorula	
АНАЭРОБНЫЕ, КОРРОЗИОННО АГРЕССИВНЫЕ Desulfovibrio 20 Clostridia		ВОДОРОСЛИ	
ОБРАЗУЮЩИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА Sphaerotilus отсутств. Gallionella		СИНЕ-ЗЕЛЕННЫЕ отсутств. Oscillatoria	
ДРУГИЕ БАКТЕРИИ отсутств.		ЗЕЛЕННЫЕ отсутств. Chroococcus	
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО 5000		ДИАТОМОВЫЕ отсутств.	
ПРИМЕЧАНИЯ		ДРУГИЕ ОРГАНИЗМЫ	
		отсутств.	
		 Руководитель лаборатории микробиологического анализа NALCO CHEMICAL COMPANY 6216 W 66 TH PLACE, CHICAGO, ILLINOIS 60636	

Рисунок 5.5 Бактериологический анализ речной воды

БИОЛОГИЯ ВОДЫ

ранных по специально установленному графику в одном и том же месте, с целью определения содержания обычно встречающихся популяций и видов микроорганизмов. Результаты отдельных анализов представлены с разбивкой микроорганизмов на три категории: бактерии, грибковые организмы и водоросли. Искомыми видами микроорганизмов в каждой из этих категорий являются те, которые, как показывает опыт, создают наиболее серьезные проблемы в системах промышленного водоснабжения.

Микробиолог, выполняющий такие анализы, обычно имеет дело с однокле-

		ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
Компания XXXXXXXXXX	Анализ № 017593	
Адрес XXXXXXXXXX	Дата пробоотбора 13/04/77	
Наименование пробы: Резервуар градирни	Дата регистрации результатов 15/04/77	
Анализ выполнен компанией NALCO		
Внешний вид: ВОДА ЗЕЛЕНОВАТОГО ЦВЕТА (Все цифры означают кол-во организмов /мл пробы воды)		
БАКТЕРИИ		ГРИБКОВЫЕ ОРГАНИЗМЫ
АЭРОБНЫЕ, СЛИЗЕОБРАЗУЮЩИЕ <i>Неспорообразующие</i> Flavobacterium 300000 Mucoids (S) 100000 Aerobacter отриц. при 1/1000 Pseudomonas 1000000	ПЛЕСНЕВЫЕ ГРИБЫ Aspergillus *1 Penicillium 1 Trichoderma Alternaria FUSARIUM 100	
<i>Спорообразующие</i> B. subtilis B. cereus 1500 B. megatherium 200 B. mycoides	ДРОЖКИ Torula Monilia 6000 Saccharomyces Rhodotorula	
ВОДОРОСЛИ		
АНАЭРОБНЫЕ, КОРРОЗИОННО АГРЕССИВНЫЕ Desulfovibrio 10000 Clostridia 500	СИНЕ-ЗЕЛЕНЫЕ Oscillatoria отсутств.	
ОБРАЗУЮЩИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА Sphaerotilus отсутств. Gallionella	ЗЕЛЕНЫЕ Chlorococcus отсутств.	
ДРУГИЕ БАКТЕРИИ отсутств.	ДИАТОМОВЫЕ отсутств.	
ДРУГИЕ ОРГАНИЗМЫ		
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО 47000000		отсутств.
ПРИМЕЧАНИЯ *1) FUSARIUM 1000 *1) MUCOR 100		
Ronald Christensen Руководитель лаборатории микробиологических анализов NALCO CHEMICAL COMPANY 6216 W 66 TH PLACE, CHICAGO, ILLINOIS 60638		

Рисунок 5.6 Микробиологический анализ оборотной охлаждающей воды

точными организмами, которые, как правило, можно изучать только под микроскопом. Размеры бактерий, обычно встречающихся в водной среде, как правило, составляют 0,5-20 мкм (1 мкм равен примерно 0,00004 дюйма).

Существуют более крупные одноклеточные организмы, например, грибковые организмы и водоросли, размер которых в 10 раз больше. Другим примером может служить женская зародышевая клетка, имеющая диаметр около 100 мкм, которую можно увидеть невооруженным глазом. Эта самая крупная из всех клеток человеческого организма должна иметь большой запас питатель-

		ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	
Компания	██████████	Анализ №	017531
Адрес	██████████	Дата пробоотбора	13/04/77
Наименование пробы: Вода из основного сборника бумаждепильной машины		Дата регистрации результатов	15/04/77
Анализ выполнен компанией NALCO			
Внешний вид: ПЛОТНАЯ МАССА (Все цифры означают кол-во организмов /мл пробы воды)			
БАКТЕРИИ		ГРИБКОВЫЕ ОРГАНИЗМЫ	
АЗРОБНЫЕ, СЛИЗЕОБРАЗУЮЩИЕ <i>Неспорообразующие</i> Flavobacterium отриц. при 1/1000 Mucoides (S) отриц. при 1/1000 Aerobacter 6000 Pseudomonas 29000000		ПЛЕСНЕВЫЕ ГРИБЫ *1 Aspergillus 200 Penicillium Trichoderma Alternaria FUSARIUM 200	
<i>Спорообразующие</i> B. subtilis отриц. при 1/100 B. cereus B. megatherium B. mycolides		ДРОЖЖИ Torula 100 Monilia 4000 Saccharomyces Rhodotorula	
АНАЗОБНЫЕ, КОРРОЗИОННО АГРЕССИВНЫЕ Desulfovibrio 3000 Clostridia отриц. при 1/100		ВОДОРОСЛИ	
ОБРАЗУЮЩИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА Sphaerotilus отсутств. Gallionella		СИНЕ-ЗЕЛЕННЫЕ Oscillatoria	
ДРУГИЕ БАКТЕРИИ *) факультативные 200		ЗЕЛЕННЫЕ Chlorococcus	
ОБЩЕЕ КОЛИЧЕСТВО 59000000		ДИАТОМОВЫЕ отсутств.	
ПРИМЕЧАНИЯ * 1 PAECILOMYCES 100 * АЗОБНЫЕ ИЛИ АНАЗОБНЫЕ В ИСХОДНОЙ ПРОБЕ		ДРУГИЕ ОРГАНИЗМЫ	
		отсутств.	


 Руководитель лаборатории микробиологических анализов

NALCO CHEMICAL COMPANY
 6216 W 66 TH PLACE, CHICAGO, ILLINOIS 60638

Рисунок 5.7 Микробиологический анализ пробы воды из основного сборника бумагодепильной машины

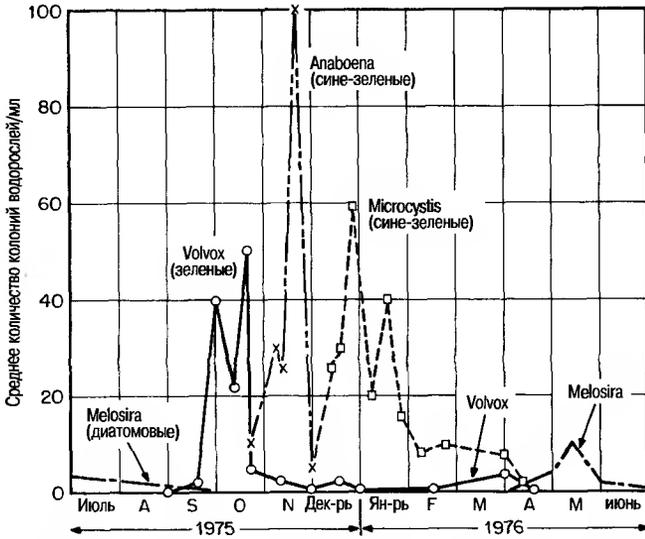


Рис. 5.9. Цветение водорослей у плотины Ритьюлей (Rietulci Dam), Южная Африка, в течение годового цикла. Образование максимального количества сине-зеленых водорослей наблюдается при максимальной температуре около 25°C в период с ноября по январь. [Из публикации Эштона П.Дж. "Фиксация азота в водосмах с ограниченным содержанием азота", журнал "Water Pollut. Control, Fed., 51 (3), март 1979 г.]

обычных бактерий, обнаруживаемых в водных системах, а сперма - приблизительно моделью вирусов и бактериофагов, которые вторгаются в клетки микробов. Их размер имеет важное значение, т.к. в отличие от вирусов организмы размером более 0,5 мкм могут быть удалены из воды при помощи обычного песочного фильтра. [При подготовке питьевой воды вирусы, так же как и коллоиды, можно подвергать коагуляции и флокуляции, а затем удалять путем фильтрации (см. главы 8 и 9)].

Имеются тысячи видов микробов, поэтому с годами для их обнаружения стали применяться не только визуальные методы. Понятие plate count означает определение количества колоний микроорганизмов, образовавшихся на селективном питательном геле, помещенном в специальную закрытую посуду, по истечении определенного периода культивирования при регулируемой температуре (определение количества микроорганизмов посевом на чашках Петри). Например, при определении общего количества, которое показывает многообразие живущих вместе бактерий, пробу помещали в гель, приготовленный из питательного агара, и в течение 24 часов при 37°C (температура тела) выращивали бактерии. Выращиваемые таким образом бактерии размножаются путем деления клеток, каждая клетка в процессе деления образует две новые клетки с интервалом примерно в 15 минут; таким образом, теоретически образовавшееся огромное количество бактерий спустя 24 часа (296) образует действительно большие видимые невооруженным глазом колонии, число которых можно подсчитать. Используя различные питательные вещества, гели, красители, и в условиях с неодинаковой величиной pH, которые стимулируют рост одного вида бактерий и исключают рост других видов, микробиолог может заполнять формы отчетности о проведенных анализах, указанные на рис. 5.5 - 5.8.

В верхней части формы указаны слизеобразующие аэробные бактерии. На-

иболее распространенные из них - *Pseudomonas*, разновидность неспорообразующих бактерий, размножающихся путем деления клетки. Спорообразующие бактерии выделяют секрет, благодаря которому ядро клетки покрывается толстой пленкой, защищающей его от изменений температуры, питательной среды и от других неблагоприятных факторов окружающей среды. Еще одна основная категория включает те часто встречающиеся анаэробные микроорганизмы (существующие в условиях отсутствия кислорода), которые могут вызывать коррозию систем металлических трубопроводов и оборудования, особенно, под отложениями, защищающими их от контакта с растворенным кислородом. Следующая категория бактерий, создающих проблемы, включает бактерии, способствующие образованию отложений оксидов железа в системах трубопроводов, в результате чего происходит их засорение и разрушение.

Среди грибковых организмов различают плесневые грибы и дрожжи, вызывающие гниение деревянных конструкций градирен, ухудшение качества бумажных и текстильных изделий и создающие проблемы в водоснабжении предприятий пищевой промышленности. Водоросли, как уже говорилось ранее, придают воде привкус и запах и нарушают процессы флокуляции и отстаивания при осветлении воды. Подобно более крупным родственным формам растений, в течение года они имеют определенные периоды цветения. Пример такого рода представлен рис. 5.9.

Наличие определенных видов водорослей определяют при помощи микроскопа, так как метод определения количества посевом на чашках Петри может применяться только для бактерий и грибковых микроорганизмов. Это означает, что химик-аналитик должен уметь различать огромное множество сине-зеленых и зеленых водорослей и имеющих утонченную структуру диатомовых водорослей, входящих в это семейство микроорганизмов. Некоторые часто встречающиеся виды водорослей показаны на рис. 5.10.

По результатам анализа, представленным на рис. 5.6, общее количество микроорганизмов составляет 47000000/мл. Такая плотность популяции сама по себе является причиной того, что вода становится мутной - обычно мутность воды становится заметной уже при содержании микроорганизмов примерно 10000000/мл. Из одного литра пробы такой воды (рис. 5.6) можно было бы выделить в сухом виде всего лишь около 10 мг бактерий, что эквивалентно концентрации взвешенных веществ 10 мг/л.

При обнаружении каких-либо других микроорганизмов, не указанных в стандартной форме, используемой для представления результатов анализа, эти микроорганизмы должны быть указаны в соответствующей колонке формы. Например, бактерии *Escherichia* относят к аэробным, неспорообразующим бактериям; если обнаруживают серообразующие бактерии *Beggiatoa*, то их вносят в колонку "Другие бактерии". Микроорганизмы, не относящиеся к бактериям, - грибковые микроорганизмы и водоросли, такие как простейшие и колловратки часто обнаруживают на хлопьях, которые содержат и другие микроорганизмы. Иногда применяют специальные методики для обнаружения *Actinomyces*, так как эти микроорганизмы могут придавать очищенной воде привкус и запах.

При анализе сточных вод иногда необходимо определять наличие фекальных колиподобных бактерий и фекальных стрептококков, для того чтобы принять решение о необходимости обеззараживания при доочистке сточных вод. При анализе проб воды, взятых из водотока ниже места сброса сточных вод, часто обнаруживают обычную разновидность бактерий, имеющих название *Sphaerotilus*. Как правило, их относят к бактериям, образующим отложения оксидов железа, однако, для их роста железо не требуется.

Если для оценки состояния воды в водотоке проводится биоанализ, то необходимо составить перечень многих более крупных организмов. Макроорганизмы, видимые невооруженным глазом, это - самые различные червеобразные, ракообразные и личинки. В водотоке с хорошим качеством воды присутствуют многие макроорганизмы, но их популяции сравнительно невелики. Они служат

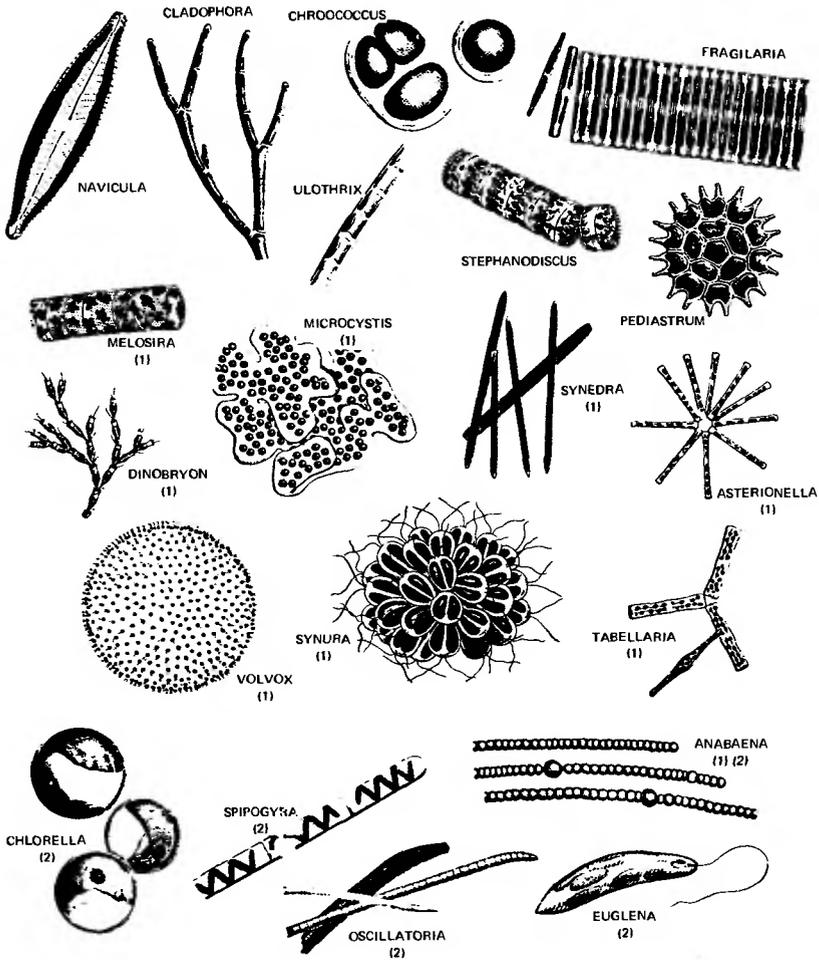


Рис. 5.10. Часто встречающиеся виды водорослей (1) Водоросли, придающие воде привкус и запахи; (2) Водоросли, часто встречающиеся как в загрязненной, так и в свежей воде. (Изображение водорослей из работ Пальмера, Тарцуэлла и Уолтера, 1955 г., представленное в упрощенном виде).

пищей для более высокоорганизованных жизненных форм - рыб, речных раков и мелких ракообразных.

ТРИ ЗОНЫ ЖИЗНИ

При проведении полного биоанализа воды в реке или озере необходимо исследовать три четко определенных естественных места обитания: литоральную (приливо-отливную) зону вблизи береговой линии; озерную зону или зону открытого водного пространства, удаленную от берега, а также бентическую зону

БИОЛОГИЯ ВОДЫ

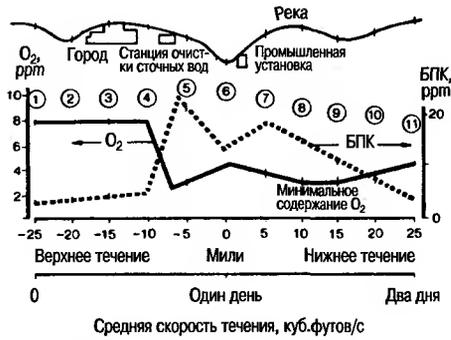


Рис. 5.11. Гипотетическая кривая насыщения воды кислородом воздуха, показывающая концентрацию растворенного кислорода и поддающихся разложению отходов, (определяется по БПК), в местах нахождения различных пробоотборных станций вдоль по течению реки при наличии двух точек сброса сточных вод.

вблизи дна реки или озера. В каждой из этих зон обитает бесчисленное множество организмов и, для того чтобы дать оценку качества воды в озере, а также определить влияние на качество воды сбросов коммунально-бытовых и промышленных стоков, необходимо периодически проводить анализ их популяций.

При недостаточной очистке вышеуказанных сбросов водный объект, принимающий стоки, загрязняется. Фактически, под загрязнением понимают наличие загрязняющих веществ, которые приводят к гибели водоема, либо в результате исчезновения нужных популяций, либо в результате ускорения процесса

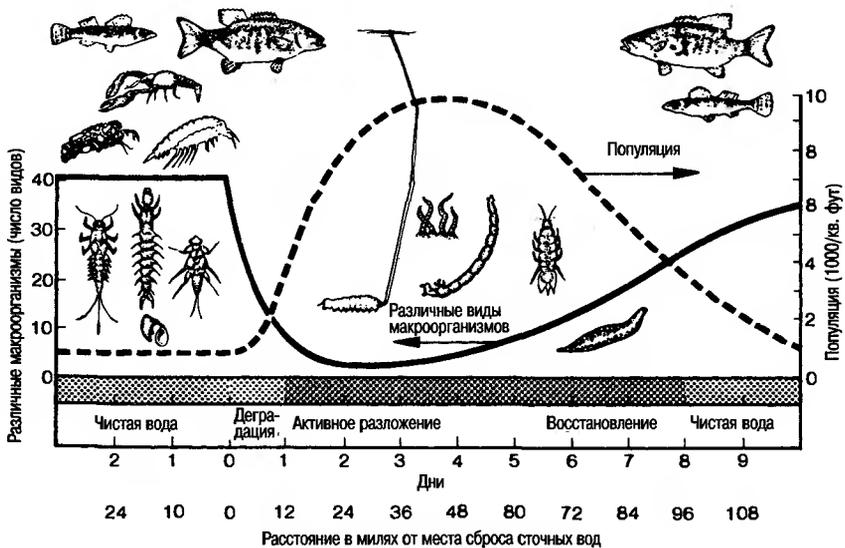


Рис. 5.12. Изменения в популяции макроорганизмов, вызванные сбросом сточных вод в чистую реку. (По Ингрему, Макентуму и Баргчу, 1966 г.)

эвтрофикации. Просто присутствие загрязняющих веществ, имеющих в любой воде, не является признаком загрязнения.

Основным показателем загрязнения, конечно, является содержание растворенного кислорода. Практически всегда наблюдается уменьшение содержания растворенного кислорода в воде водоприемника непосредственно вниз по течению от места сброса сточных вод. На рис. 5.11 показано содержание кислорода в каждой точке пробоотбора по течению реки. Эти данные являются типичными для характеристики воздействия сточных вод на водоприемник. При сильном загрязнении водоприемника может наблюдаться полное отсутствие кислорода в воде. Ниже места сброса может образоваться зона деградации, где вода становится септической и приобретает запах гнили. В зависимости от влияния атмосферы, то есть, от того, какое в водотоке течение - бурное или спокойное, содержание кислорода в воде может восстанавливаться и качество воды более менее быстро улучшается.

Существует тесная взаимосвязь кривой насыщения воды кислородом воздуха с изменением биоты реки вниз по течению от места сброса: число видов организмов стремительно уменьшается, а популяция нежелательных организмов, например, трубочников, быстро растет. Далее вниз по течению, по мере улучшения качества воды в реке, в ней снова появляются полезные организмы, см. рис. 5.12

ХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ

Некоторые химические тесты также соответствуют с кривой насыщения воды кислородом воздух, см. рис. 5.13. Приведенные показатели БПК являются критерием наличия питательной среды для бактерий (глава 4). При появлении питательной среды начинается очень быстрое размножение бактерий, что приводит к уменьшению концентрации растворенного кислорода в воде. После истощения питательной среды, о чем свидетельствует снижение БПК, популяции бактерий вымирают и становятся пищей для простейших, которые, в свою оче-

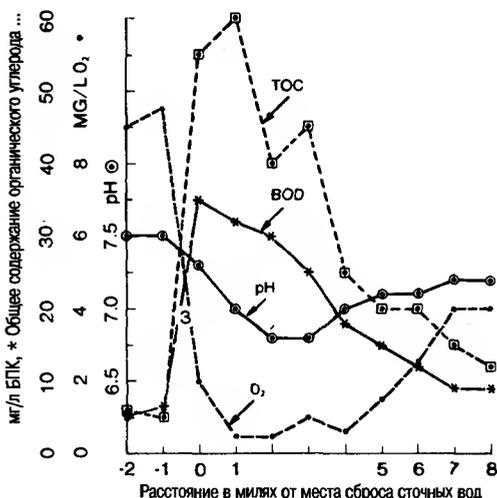


Рис. 5.13. После получения кривой насыщения воды кислородом воздуха могут быть проведены различные анализы, показывающие влияние биологической активности.

БИОЛОГИЯ ВОДЫ

редь, после вымирания становятся кормом для коловраток и ракообразных, см. рис. 5.14. Это означает, что качество воды в реке восстановилось.

Поскольку загрязнение воды в реке, как уже говорилось выше, сразу же вы-

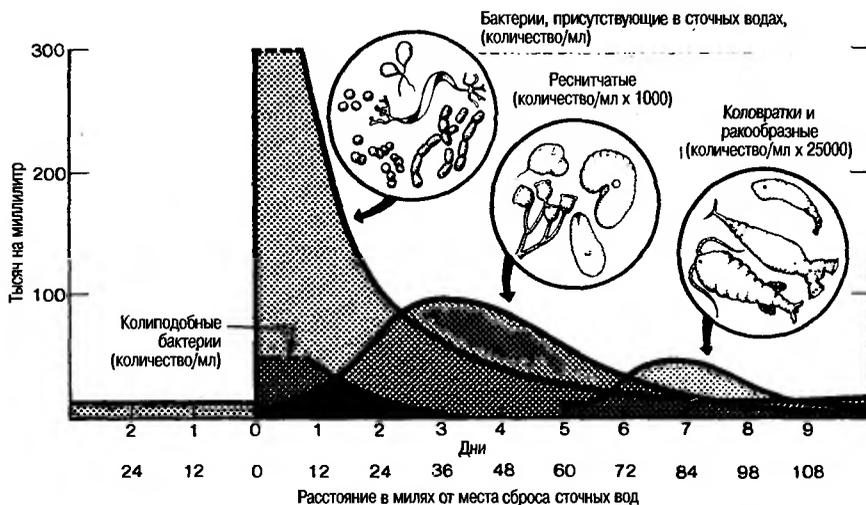


Рис. 5.14. Нарушение экологии реки в результате сброса сточных вод приводит к несбалансированности в распределении популяций. Обнаруживаемые виды свидетельствуют о качестве воды в реке в каждом месте пробоотбора. (По Ингрему, Макентуму и Баргчу, 1966 г.).

зывает изменение биоты, периодическое проведение биоанализов воды в реке выше и ниже места сброса сточных вод с целью определения многообразия и плотности популяции водных организмов, является практическим способом контроля работы водоочистного сооружения. На стадии разработки находятся другие методы биоанализа, основанные на реакции рыб на сточные воды, как правило, при регулируемой скорости разбавления. Нельзя исключить, что даже при работе водоочистного сооружения с соблюдением всех федеральных норм и правил в отношении сброса сточных вод, эти сточные воды могут стать причиной ухудшения качества воды в реке вследствие содержания в них токсичных веществ, анализ которых возможно не предусмотрен. Поэтому для оценки допустимости сброса сточных вод в водоприемник необходимо проведение биологических анализов. Биологический мониторинг выше и ниже места сброса сточных вод обеспечивает возможность оценки влияния сточных вод на качество воды в водоприемнике. При осуществлении программы мониторинга для определения состояния водной среды можно использовать некоторые индикаторные организмы, например, диатомовые водоросли. При этом регистрируются количество популяций и различные виды гидробионтов; эти данные используются при расчете показателя разнообразия, на основе которого дается оценка влияния сбрасываемых сточных вод на качество воды.

Отсюда можно сделать вывод, что сильное загрязнение водоприемника имеет серьезные последствия для биологии воды, а хорошо очищенные сточные воды, если и влияют на качество воды в водоприемнике, то лишь незначительно. Это в большей степени зависит от способности воды в водотоке к естественному процессу восстановления путем реаэрации.

ПОЛЕЗНОЕ ДЕЙСТВИЕ БАКТЕРИЙ

На большей части установок для очистки коммунально-бытовых сточных вод микробиология как наука может оказать серьезную помощь в процессе очистки сточных вод от загрязняющих веществ. При осуществлении такого процесса в сточных водах, после их сбора, поддерживают определенные регулируемые условия, как, например, в аквариуме, и, обеспечив наличие надлежащей питательной среды, вводят в них бактерии, предназначенные для разложения и переваривания органических отходов. При таком режиме контроля полностью очищенные сточные воды не приводят к избыточному потреблению кислорода в водотоке.

Несмотря на то, что бактерии могут оказать помощь при очистке сточных вод, при отсутствии контроля за их содержанием в системах промышленного водоснабжения микробиологические организмы могут создать целый ряд проблем. Наряду с возникновением таких заболеваний, как тиф и дизентерия, источниками которых обычно является вода, не прошедшая стадию обеззараживания, вследствие повышения микробиологической активности существует большая вероятность повреждения оборудования и продукции. В системах распределения воды и в оборудовании, в которое подается вода, часто образуются отложения иловых масс. Биологическая активность нередко является причиной повышения скорости коррозии; в первую очередь, это происходит, когда анаэробные бактерии, защищенные от проточной воды образовавшимися отложениями, вызывают коррозию металлических трубопроводов, выделяя H_2S , в процессе метаболизма однако, правильное определение организмов, попадающих в систему и присутствующих в отложениях, позволяет инженеру по водоснабжению разработать программу химической обработки воды, благодаря которой можно регулировать содержание микроорганизмов в воде путем применения биоцидов и диспергаторов, или их комбинации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- American Society of Testing Materials: "Evaluating Acute Toxicity of Industrial Wastewaters to Fresh Water Fishes", ASTM Standards. Part 23, D1345-59, 1970.
- Edmonson.W.T. et al., eds.: *Fresh Water Biology*, Wiley, New York, 1959.
- Gaufrin A.R., "Use of Aquatic Invertebrates in the Assessment of Water Quality", in *Biological Methods for Assessment of Water Quality*, STP 528, American Society of Testing Materials, 1973.
- Ingram, W.M., Mackenthun, K.M., and Bartsch, A.F.: *Biological Field Investigative Data for Water Pollution Surveys*, U.S. Department of Interior, U.S. Government Printing Office, 1966.
- Kushner, D.J. et al.: *Microbial Life in Extreme Environments*, Academic, New York, 1978.
- Mackenthun K.M., and Ingram, W.M. : *Biological Associated Problems in Fresh Water Environments*, U.S. Department of Interior, U.S. Government Printing Office, 1967.
- Maitland Peter S.: *Biology of Fresh Waters*, Wiley, New York, 1978.
- Mitchell, Ralph: *Water Pollution Microbiology*, Wiley, New York, 1971-1972.
- Mowat, Anne: "Measurement of Metal Toxicity by BOD, " *J. Water Pollut. Control Fed.*, p. 853, May 1976.
- Palmer, C.M., and Tarzwell, C.M.: "Algae of Importance in Water Supplies", *Public Works*, p.107, June 1955.
- Whipple, George C.: *The Microscopy of Drinking Water*, 4th ed., rev. (Fair, G.M., and Whipple, M.C., eds.), Wiley, New York, 1933.

ГЛАВА 6

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Причинами попадания загрязняющих веществ в водные источники могут быть дождевые осадки, геологические особенности водораздела или подземного водоносного горизонта, а также жизнедеятельность человека и природных организмов. Загрязняющие воду вещества, подлежащие более детальному изучению, можно подразделить на две категории: растворимые вещества (Таблица 6.1) и нерастворимые компоненты (Таблица 6.2). Растворенные газы рассматриваются при обсуждении биологического круговорота, оказывающего негативное влияние на качество воды.

Как показано в Таблице 6.1, условно различают пять классов веществ, растворимых в воде; первые четыре класса выделены по уровню концентрации, а к пятому классу относят, как правило, трансформируемые вещества, концентрация которых изменяется в результате реакций, постоянно протекающих в водной среде.

Вследствие биологической активности многие вещества относятся к переходным. Одним из примеров являются CO_2 и O_2 , содержание которых зависит от интенсивности солнечного света. Можно привести и другой пример - равновесие между NH_3 , N_2 , NO_2^- и NO_3^- , которое будет рассмотрено далее в этом Разделе, когда речь пойдет об азотном цикле. (См. класс 2, вторичные компоненты).

Кроме того, существуют более длительные процессы, во время которых происходит круговорот природных веществ в живой материи, которая, в свою очередь, видоизменяет окружающую среду, оставляя следы в горных породах. В данной главе рассмотрены источники загрязнения воды. Такими источниками, в основном, являются минералы, образуемые живыми организмами. Наиболее известные из них - меловые скалы Дувра и коралловые атоллы Тихого океана; в состав и тех и других входит CaCO_3 .

Что касается атоллов, то при описании истории образования минеральных отложений К.К.Фёрнас говорит: "Случайному наблюдателю могло бы показаться, что эти огромные участки суши созданы полипом из ничего; но, разумеется, ему не под силу сделать больше, чем может сделать человек. Для самозащиты он образовал панцирь, используя в качестве строительного материала соединения кальция, содержащиеся в сильно разбавленной морской воде. В процессе предопределенного для него метаболизма концентрация кальция повышалась в несколько тысяч раз, и в результате происходило образование нерастворимого соединения. Независимо от времени своего появления, коралловый полип является одним из наиболее важных живых существ, изменяющих характер земной поверхности".

В ходе бесчисленных геологических периодов происходили естественные кругообороты с образованием отложений серы, железа, марганца, диоксида кремния и фосфата, а также других веществ. В поселении Бэтсто, шт. Нью-Джерси, первые американские колонисты построили впервые в Новом Свете доменную печь. В качестве железной руды они использовали "болотное железо" - чистую окись железа, выпадающую в осадок из артезианской воды под действием бактерий, образующих оксиды железа.

Таблица 6.1 Содержание растворимых веществ в водных источниках

Класс 1	Первичные компоненты – обычно не менее 5 мг/л		
	Бикарбонат	Магний	Натрий
	Кальций	Органическое в-во	Сульфат
	Хлорид	Диоксид кремния	Общее кол-во твердых растворенных веществ
Класс 2	Вторичные компоненты – обычно не менее 0,1 мг/л		
	Аммиак	Железо	Калий
	Борат	Нитрат	Стронций
	Фторид		
Класс 3	Третичные компоненты – обычно не менее 0,01 мг/л		
	Алюминий	Медь	Фосфат
	Мышьяк	Свинец	Цинк
	Барий	Литий	
	Бромид	Марганец	
Класс 4	Компоненты, содержащиеся в следовых количествах – обычно не более 0,01 мг/л		
	Сурьма	Кобальт	Олово
	Кадмий	Ртуть	Титан
	Хром	Никель	
Класс 5	Трансформируемые компоненты		
	Кислотность-щелочность		
	Биологический круговорот		
	Компоненты круговорота углерода		
	Органический C/CH ₄ /CO/CO ₂ /(CH ₂ O) _n /C-ткань		
	Круговорот кислорода		
	O ₂ /CO ₂		
	Компоненты круговорота азота		
	Органический N/NH ₃ /NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ /N ^o /аминокислоты		
	Компоненты цикла серы		
	Органическая S/HS ⁻ /SO ₃ ²⁻ /SO ₄ ²⁻ /S ^o		
	Окислительно-восстановительные реакции		
	Окисляющие вещества		
	Из природной среды – O ₂ , S		
	Остаточный материал на очистных сооружениях – Cl ₂ , CrO ₄ ²⁻		
Восстанавливающие вещества из природной среды –			
Органические вещества, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , HS ⁻			
Остаточный материал на очистных сооружениях –			
Органические вещества, Fe ²⁺ , SO ₂ , SO ₃ ²⁻			
Радионуклиды			

Таблица 6.2 Содержание нерастворимых компонентов в водных источниках

Класс 1 - Твердые вещества

Плавающие
Осаждающиеся
Взвешенные

Класс 2 - Микроорганизмы

Водоросли
Бактерии
Грибковые организмы
Вирусы

Вещества, загрязняющие воду: причины их появления и способы очистки воды

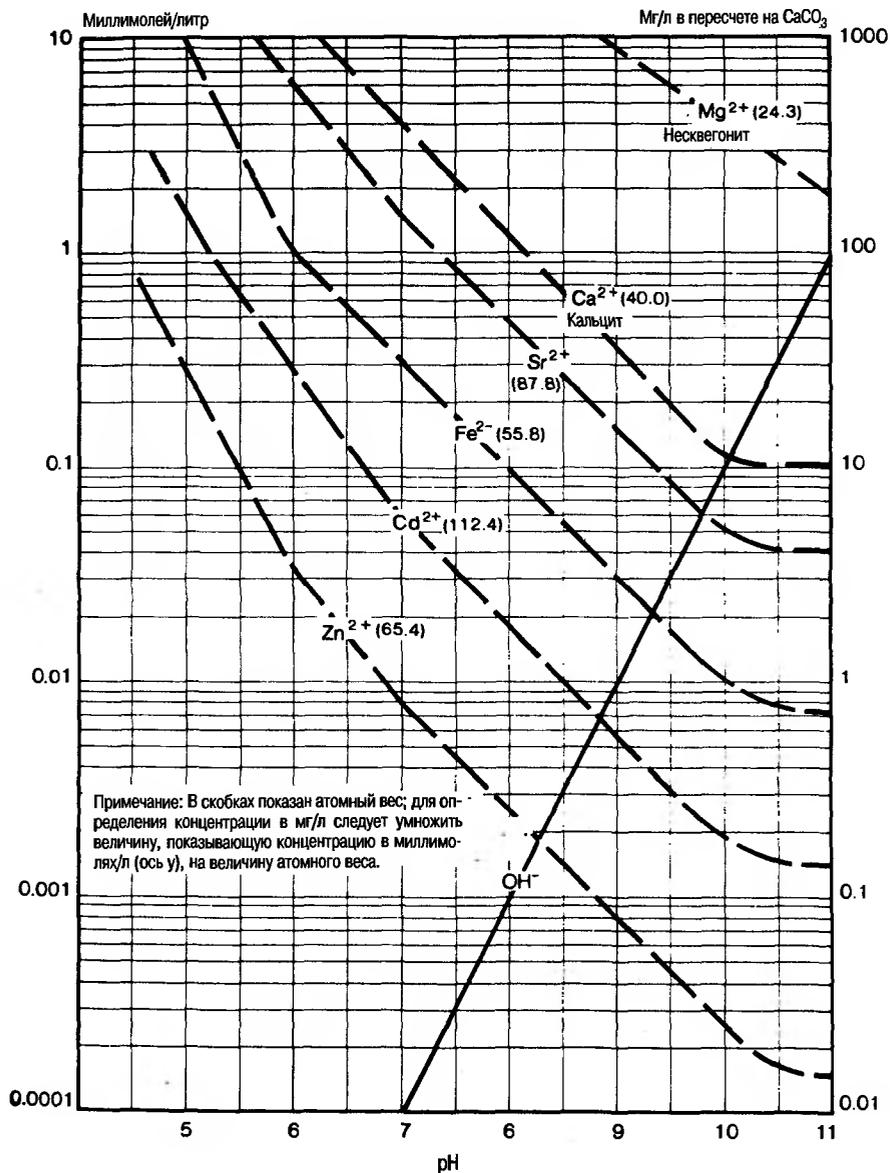


Рис. 6.1. Теоретическая растворимость соединений карбоната в водной системе закрытой для попадания CO₂ из внешней среды, при температуре 25°C. (Штум и Морган, 1970.)

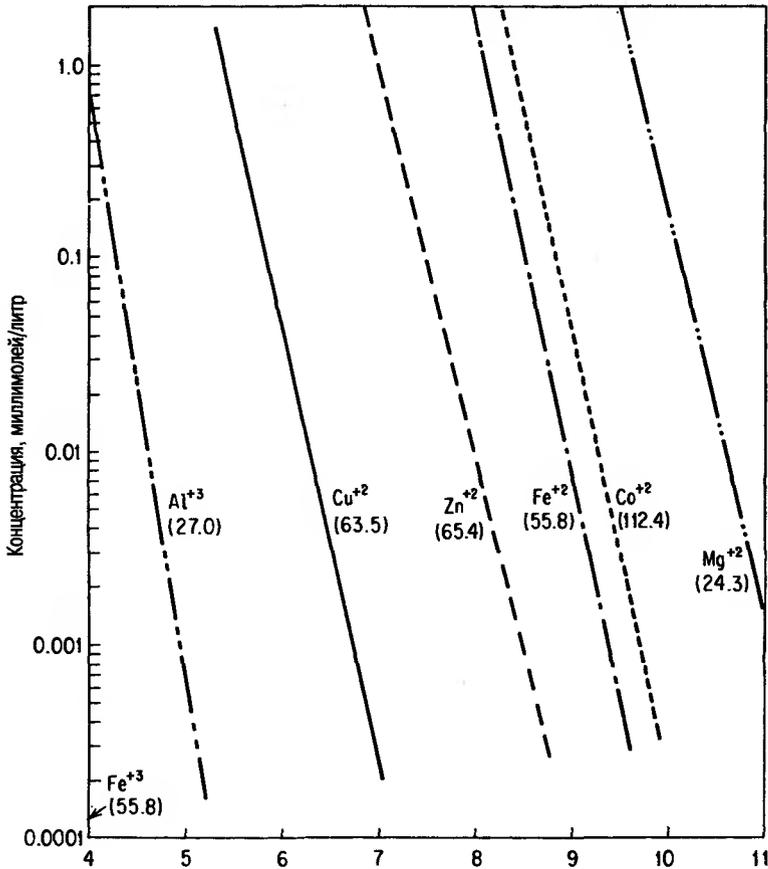


Рис. 6.2. Теоретическая растворимость оксидов и гидроксидов в воде при 25°C. (Штум и Морган, 1970.)

Таким образом, присутствие многих минеральных компонентов в водных источниках может просто являться возвратом в водную среду веществ, в свое время позаимствованных у земли живыми организмами.

Определение растворимости анализируемых в соответствующих местах текста компонентов и, следовательно, их предельного содержания в природных водных источниках, а также остаточного содержания после процессов осаждения, облегчается с помощью рисунков 6.1, 6.2 и 6.3, на которых представлены характеристики растворимости.

КЛАСС 1 – ПЕРВИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

К этому классу относятся твердые растворенные вещества, концентрация которых, как правило, превышает 5 мг/л, и нередко бывает на несколько порядков выше этой величины.

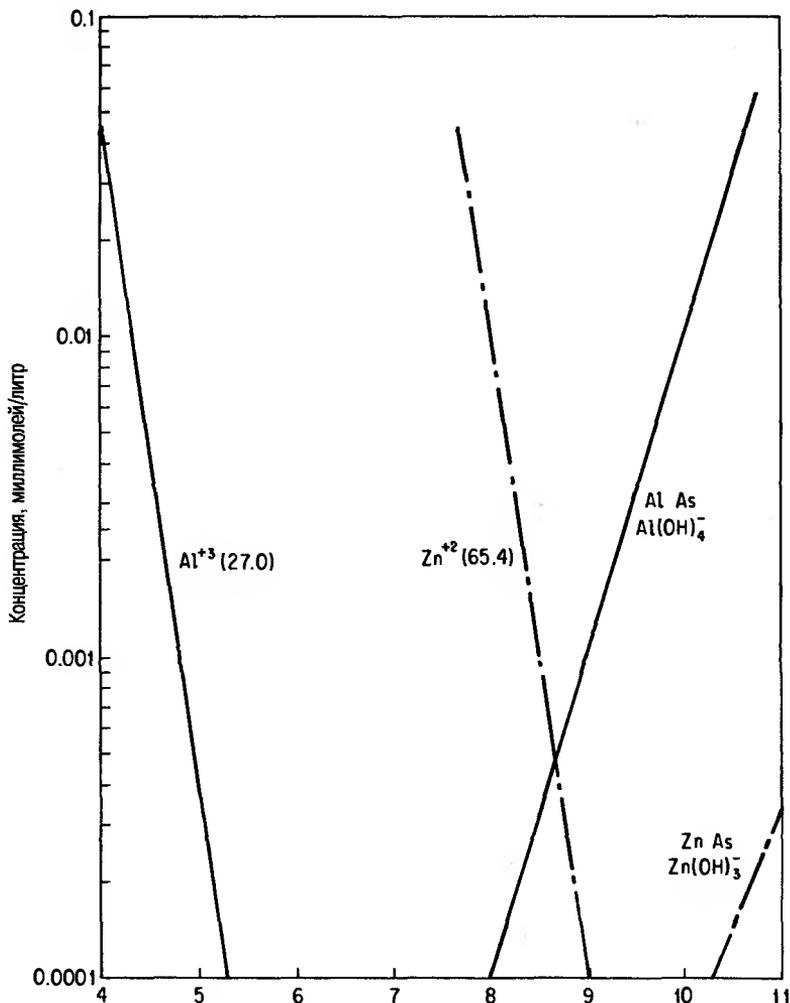


Рис. 6.3. Теоретическая растворимость оксидов и гидроксидов в воде при 25°C, показывающая амфотерный характер алюминия и цинка. (Штум и Морган, 1970.)

Бикарбонат (HCO_3^- — молекулярный вес 61)

Ион бикарбоната является основным щелочным компонентом, который присутствует почти во всех водных источниках. Как правило, его концентрация находится в пределах 5-500 мг/л в виде CaCO_3 . Здесь не ставится задача объяснить его появление в воде за счет растворяющего действия CO_2 , выделяемого бактериями, на карбонат содержащие минералы. Кроме того, щелочные вещества попадают в воду в результате нормальной жизнедеятельности человека, что обычно подтверждается повышением щелочности сточных вод очистного со-

оружения на 100-150 мг/л по сравнению со щелочностью воды в системах городского водоснабжения. В основном это объясняется щелочностью детергентов, применяемых в промышленности и в быту.

Щелочность воды в системах питьевого водоснабжения редко превышает 300 мг/л. При промышленном использовании воды контроль щелочности часто имеет важное значение, так как от нее зависит индекс стабильности карбоната кальция. Очень важно контролировать щелочность концентрированной котловой воды и охлаждающей воды в испарительных системах охлаждения.

Для снижения щелочности часто требуется обработка подпиточной воды для этих систем либо путем известкового умягчения, либо путем непосредственного добавления кислоты. Щелочность воды может создавать определенные проблемы и в некоторых других отраслях промышленности, например, в производстве напитков, где она приводит к нейтрализации кислотности фруктовых вкусовых или ароматизирующих веществ, и в текстильном производстве, где применяются кислотные красители.

Кальций (Ca^{2+} – атомный вес 40; группа 11A, щелочно-земельный металл, рис.6.1 и 6.3).

Кальций - основной компонент, придающий воде жесткость, его концентрация, как правило, составляет 5-500 мг/л в пересчете на CaCO_3 (2-200 мг/л в пересчете на Ca). Он содержится во многих минералах, в первую очередь, в известняке и гипсе. Отложения известняка часто представляют собой остатки мельчайших ископаемых водных организмов, например, живущих в морской воде полипов, которые использовали содержащийся в ней кальций, для формирования своих скелетов. Однако, это лишь один из многих природных циклов, во время которых происходит постоянное потребление какого-либо компонента окружающей среды живыми организмами, которые, в конце концов, прямым или косвенным путем возвращают его в окружающую среду.

Кальций, удаляемый из воды в процессе ее умягчения, впоследствии возвращается в окружающую среду, чаще всего в виде осадка или соляного раствора, являющегося побочным продуктом реакции умягчения. Кальций - главный критерий при определении индекса устойчивости. При обработке подпиточной воды для градирни часто требуется уменьшить содержание кальция. При проведении многих промышленных процессов, в частности, при подпитке котлов, отделке текстильных изделий, а также при очистке и промывке в процессе чистой обработки поверхности металлов требуется полное удаление кальция.

Кальциевую жесткость можно снизить до 35 мг/л (CaCO_3) путем процесса известково-содового умягчения при низкой температуре и до менее чем 25 мг/л путем процесса известково-содового умягчения при высокой температуре. При использовании катионообменного способа кальциевая жесткость уменьшается до менее 1 мг/л.

Хлорид (Cl^- – атомный вес 35,5; группа VIIA, галогенид)

Хлорид часто встречается в источниках пресной воды в концентрации 10-100 мг/л, так как почти все соли хлорида хорошо растворимы в воде. Морская вода содержит более 30000 мг/л (NaCl) и рассол, добываемый из некоторых скважин, может содержать 25% NaCl . Многие геологические формации когда-то представляли собой морские осадочные горные породы. Поэтому, неудивительно, что они содержат остатки хлоридов, которые постоянно выносятся в источники пресной воды. Содержание хлоридов в коммунально-бытовых сточных водах превышает их содержание в источниках воды для городского водоснабжения, как правило, на 20-50 мг/л; этим можно частично объяснить постепенное увеличение концентрации минеральных солей в реках на всем их протяжении от верховья до впадения в море.

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Существует только один химический способ удаления хлоридов из воды - анионный обмен; однако, при помощи физических процессов, таких как выпаривание и обратный осмос, можно разделить питающую воду на два потока: один - с уменьшенным, а другой с повышенным содержанием хлоридов. Рекомендуются максимальная концентрация хлоридов в питьевой воде - 250 мг/л; этот показатель был установлен на основе вкусовых качеств воды, а не исходя из каких-либо известных негативных воздействий на здоровье человека.

Магний (Mg^{2+} – атомный вес 24,3; группа IIА, щелочно-земельный металл, рис. 6.1 и 6.2)

Общая жесткость воды примерно на 1/3 обусловлена присутствием в воде магния, а на остальные 2/3 - присутствием кальция. Содержание магния обычно составляет 10-50 мг/л (примерно 40-200 мг/л в пересчете на $CaCO_3$). Концентрация магния в морской воде примерно в 5 раз превышает концентрацию кальция, выраженную в эквиваленте. Получение гидроксида магния из морской воды - это начальная стадия процесса производства магнезии. Как известно, магний входит в состав многих минералов, в том числе доломита, магнезита и самых различных видов глины.

Поскольку растворимость карбоната магния намного превышает растворимость карбоната кальция, при образовании накипи он лишь в редких случаях является основным компонентом; исключения составляют только выпарные установки для морской воды. Однако, в тех случаях, когда для подпитки котлов или для технологических процессов требуется умягченная вода, необходимо полное удаление и магния и кальция. В процессе известкового умягчения воды при низкой температуре может быть получено остаточное содержание магния 30-50 мг/л в пересчете на $CaCO_3$, а при высокой температуре - 1-2 мг/л в пересчете на $CaCO_3$. Можно также уменьшить его концентрацию до < 1 мг/л в пересчете на $CaCO_3$ путем ионного обмена.

Органическое вещество (углерод, C^{4+} – атомный вес 12; группа IVА, неметалл).

Поскольку в почве содержится большое количество органических веществ, которые являются "строительным материалом" для водных организмов и используются ими в пищу, то присутствие водорастворимых органических продуктов обмена веществ во всех водных источниках неизбежно. Пока еще недостаточно информации о том, какие конкретно органические соединения содержатся в большинстве водных источников (см. Таблицу 4.7). Уже известны сотни тысяч органических соединений, многие из которых, возможно, каким-то образом участвуют в гидрологическом цикле. Провести полный анализ на содержание в воде органических веществ не представляется возможным. Однако, одним из результатов развития космических технологий стала разработка новых приборов для анализа на содержание органических веществ (см. главу 7). При помощи этих приборов химик-аналитик может разработать методы анализа на содержание органических веществ, представляющих для него интерес, - в частности тех, которые согласно документам Управления охраны окружающей среды США (EPA) относятся к токсичным или канцерогенным: таковыми являются, например, полихлорированные дифенилы (PCB) и все тригалометаны (ТГМ) = тригалогенированные углеводороды. Но если при анализе пробы воды не ставится задача определения содержания таких органических соединений, то химик-аналитик использует косвенные методы обнаружения органических веществ (например, ХПК и общего содержания органического углерода).

Вода в большинстве случаев может быть желтоватого цвета или цвета чая, что обусловлено присутствием гниющих остатков растительного покрова, падающих в воду с поверхностными стоками. Эти органические вещества, в це-

лом, относят к гуминовым веществам, среди которых различают гуминовую кислоту (водорастворимое соединение), фульвокислоту (вещество, растворимое в щелочи) и гумин (вещество с высоким молекулярным весом, нерастворимое в воде). Эти органические соединения представляют собой молекулы с большим числом функциональных групп, содержащих атомы кислорода и водорода в различных соотношениях, так что, если органическое вещество представлено в пересчете на углерод, как это имеет место при определении ТОС (общего содержания органического углерода), то молекулярный вес молекул этого гуминового органического вещества может в 2-2,5 раза превышать значение, полученное для пересчитанного углерода. Анализ воды в 80 источниках, используемых для водоснабжения городов США, показал, что общее содержание органического углерода в очищенной воде в среднем составляет 2,2 мг в пересчете на С, следовательно, содержание органического вещества составляет порядка 5 мг/л.

Существует очень много показателей для измерения общего содержания органических веществ в воде, и, как правило, между ними отсутствует какая-либо связь. На рис. 6.4 показано содержание органических веществ в воде реки Миссисипи, установленное на основе вышеуказанных показателей во время проведения анализов на пробоотборной станции. Так как некоторые функциональные группы в гуминовых соединениях обладают ионообменными свойствами, они имеют тенденцию образовывать хелатные комплексы тяжелых металлов. Несмотря на это, цветность воды не связана с общей концентрацией в ней тяжелых металлов. Анализ воды в реке Рейн показал, что гуминовые вещества содержат от 25% (при скорости течения 1000 куб. м/с) до 42% (при скорости течения 3500 куб. м/с) растворенных органических веществ; от 41% (при скорости течения 1000 куб. м/с) до 17% (при скорости течения 3500 куб. м/с) сульфокислот и от 12% (при малой скорости течения) до 5% (при высокой скорости течения) хлорорганических соединений. Эти вещества относятся к классам труднорастворимых или биологически неразрушаемых органических веществ. Значение этой информации только в том, что каждый исследователь при анализе воды на содержание органических веществ ставит свою собственную задачу и проводит анализ на содержание наиболее часто встречающихся веществ, выбирая для этого простейшие методы анализа; как правило, нет смысла определять содержание в воде 30-40 конкретных органических соединений (это связано с довольно большими затратами), если для анализа достаточно определения таких приблизительных показателей, как общее содержание органического углерода (ТОС) или гуминовых веществ.

Некоторые органические вещества действительно растворимы в воде, но многие из них, в том числе, разумеется, гуминовые вещества, присутствуют в виде коллоидов и, как правило, могут быть удалены путем коагуляции. После коагуляции квасцами при pH = 5,5-6,0 цветность обычно не превышает 5 единиц АРНА. Органические вещества, содержащиеся, например, в коммунально-бытовых сточных водах, часто замедляют осаждение карбоната кальция. Если естественная цветность воды превышает примерно 50 единиц, то для того чтобы можно было провести умягчение воды известью, требуется частичное уменьшение цветности. Удаление органических веществ возможно путем очистки воды при помощи активированного угля; этот метод широко применяется на городских водоочистных станциях в тех случаях, когда очищенная вода приобретает четко выраженный неприятный привкус или запах из-за присутствия в ней органических веществ. Обычно причиной появления привкуса и запахов являются водоросли, причем различным видам водорослей, как и наземным растениям, присущи специфические запахи или привкус. Кроме того, водоросли, так же как и наземные растения, выделяют органические соединения, которые, попадая в больших количествах в желудки рыб и животных, могут оказывать токсическое действие.

Некоторые органические вещества, попадающие в воду вместе с поверхностными стоками с сельскохозяйственных угодий (например, остатки пестицидов) или с промышленными стоками в концентрациях намного меньше 1 мг/л,

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

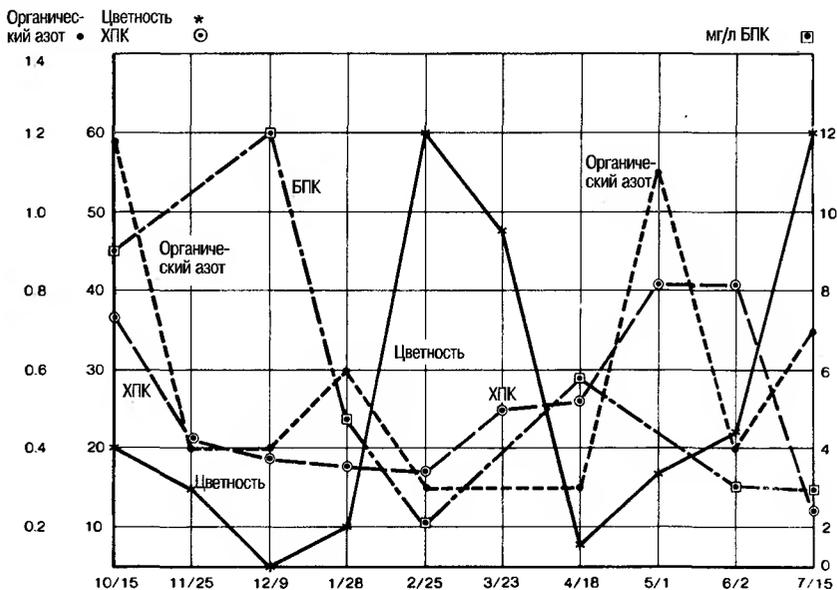


Рис. 6.4. Содержание органических веществ в воде реки Миссисипи близ мыса Джирардо, 1969-1970 гг. (из публикации USGS Water Supply Paper 2156).

все же оказывают значительное воздействие на биоту в водоприемнике. Даже если это воздействие нельзя сравнить с хищническим истреблением рыбы, в будущем могут иметь место серьезные последствия: снижение репродуктивной функции или разрыв пищевой цепи.

Содержание органических веществ в воде, используемой для систем городского водоснабжения, нежелательно, главным образом, исходя из эстетических соображений. Их содержание в воде, используемой для промышленного водоснабжения, может создавать проблемы при обработке воды. Они являются основной причиной загрязнения анионообменных смол, что приводит к снижению качества деминерализованной воды и преждевременной замене смолы.

Диоксид кремния (SiO_2 – молекулярный вес 60; окись кремния, группа IV, неметалл).

Диоксид кремния входит в состав почти всех минералов и присутствует в пресной воде в концентрации 1 - 100 мг/л. Диатомовые водоросли - это чистый диоксид кремния, поэтому при сезонном цветении диатомовых водорослей возможно изменение содержания двуокиси кремния в поверхностных водах. Считается, что диоксид кремния присутствует в виде коллоида, так как он реагирует с такими адсорбентами, как MgO и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, также как обычные коллоиды. При высоких концентрациях - более 50 мг/л - изотермы адсорбции (глава 3) уже неприменимы, по-видимому, происходит осаждение химических веществ. Вероятно, имеет место равновесие между диоксидом кремния в виде коллоида и анионом метасиликата (HSiO_3^-). Поэтому трудно прогнозировать условия, при которых диоксид кремния может оставаться в растворе при повышении концентрации в процессе выпаривания воды.

Выражение "коллоидный диоксид кремния" используется гидрохимиками слишком волноно и может быть неточным. Пока еще получено очень мало данных, чтобы классифицировать мицеллы диоксида кремния (полимерные группы) по гранулометрическому составу. Химику-аналитику, интересующемуся химическим составом воды, совершенно ясно, что необходимы исследования в этой области. В настоящее время для определения концентрации диоксида кремния аналитики пользуются колориметрическим тестом, при котором происходит окрашивание в синий цвет. Но иногда, в частности, в системах деминерализации воды становится очевидным, что часть диоксида кремния, содержащегося в воде, не обеспечивает заметного окрашивания в синий цвет и проходит через аппарат для деминерализации, не вступая в реакцию. По-видимому, некоторые мицеллы диоксида кремния слишком велики для того, чтобы вступить в реакцию с используемыми при анализе химическими реактивами и ионообменной смолой, и в этом случае химик-аналитик может сказать, что диоксид кремния присутствует в коллоидной форме. Правильнее было бы утверждать, что присутствует инертный (или неактивный) диоксид кремния, так как диоксид кремния на практике всегда используется в виде коллоида, хотя и с различным гранулометрическим составом.

Высокие концентрации диоксида кремния в подпиточной воде градирен нежелательны, так как пределы его растворимости точно не определены.

Присутствие диоксида кремния в подпиточной котловой воде нежелательно, так как это может стать причиной образования накипи в самом котле; кроме того, диоксид кремния может при высоких температурах улетучиваться и осаждаться на лопастях турбины. Диоксид кремния может быть удален: путем адсорбции на выпавшем в осадок магнии в процессе известкового умягчения воды, путем адсорбции на гидрате окиси железа в процессах коагуляции с использованием солей железа, а также путем анионного обмена в процессе деминерализации.

Натрий (Na^+ – атомный вес 23; группа IA, щелочной металл).

Все соли натрия хорошо растворимы в воде, за исключением некоторых комплексных соединений в минералах. Высокое содержание хлоридов в рассолах и морской воде, как правило, объясняют присутствием иона натрия. В пресной воде его концентрация обычно составляет 10-100 мг/л (примерно 20-200 мг/л в пересчете на CaCO_3). Натрий входит в состав определенных видов глины и полевого шпата. В городских сточных водах концентрация натрия на 40-70 мг/л выше, чем в воде, используемой для городского водоснабжения. Федеральными стандартами качества питьевой воды (США) не определена предельно допустимая концентрация натрия, так что лицам, придерживающимся практически бессолевой диеты, могут потребоваться другие источники питьевой воды. Существует только один химический способ удаления натрия - катионный обмен в водородном цикле. Уменьшение концентрации натрия возможно также путем выпаривания и обратного осмоса; при этом получают полезный поток с низкой концентрацией натрия и отработанный солевой раствор с высоким содержанием натрия.

Сульфат (SO_4^{2-} – молекулярный вес 96; окись серы, группа VIA, неметалл).

Сульфат появляется в воде в результате растворения некоторых минералов, в первую очередь гипса, или в результате окисления сульфидных минералов. Обычно его концентрация составляет 5-200 мг/л. Рекомендуемая предельно допустимая концентрация сульфата в питьевой воде, которая не приводит к появлению привкуса и возможного расстройства желудка, - 250 мг/л. Так как сульфат кальция сравнительно плохо растворяется в воде (менее 2000 мг/л), присутствие сульфата может быть нежелательным при выпаривании воды с высоким

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

содержанием кальция, как, например, в испарительной системе. Высокое содержание сульфата может быть заметно уменьшено путем интенсивной обработки известью или алюминатом кальция, или же в редких случаях путем осаждения с применением карбоната бария. Кроме того, содержание сульфата можно уменьшить путем анионного обмена. В процессе коагуляции воды при помощи квасцов сульфат вводят в количестве 1 мг $\text{SO}_4/\text{л}$ на каждые 2 мг квасцов/л, одновременно происходит эквивалентное ослабление щелочных свойств.

Общее содержание твердых растворенных веществ

Поскольку имеются ввиду все растворенные в воде вещества, их источниками могут быть многие минералы. Обычная концентрация таких веществ составляет 25-5000 мг/л. Рекомендуемое предельно допустимое содержание твердых растворенных веществ в источниках воды для питьевого водоснабжения составляет 500 мг/л. Концентрация твердых растворенных веществ в воде, используемой для промышленного водоснабжения, должна быть максимально ограничена. Присутствие твердых растворенных веществ в высоких концентрациях негативно отражается на вкусовых качествах производимых напитков. Связанная с этим электропроводность воды способствует ускорению процессов коррозии. Содержание твердых растворенных веществ можно уменьшить путем снижения содержания отдельных компонентов.

КЛАСС 2 - ВТОРИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

Концентрация вторичных компонентов, как правило, превышает 0,1 мг/л, а иногда находится в пределах от 1 до 10 мг/л

Аммиак [NH_3 – молекулярный вес 17, обычно выражен в виде N (азот); атомный вес 14, группа VA, неметалл].

Газообразный аммиак очень хорошо растворяется в воде, вступая с ней в реакцию с образованием гидроокиси аммония. Так как гидроокись аммония ионизируется в воде с высоким pH с образованием ионов NH_4^+ и OH^- , свободный газообразный аммиак присутствует в неионизированной форме. В воде с показателем pH, характерным для многих водных источников, весь аммиак присутствует в ионной форме.



(При избытке OH^- реакция смещается влево).

Аммиак является одним из переходных компонентов, содержащихся в воде, так как он участвует в азотном цикле и зависит от биологической активности. Как видно из рис. 6.5, на котором показан азотный цикл, аммиак представляет собой естественный продукт гниения органических соединений азота. Эти соединения сначала существуют в виде растительных белков, которые могут преобразовываться в животные белки. Возврат этого белкового вещества в окружающую среду в результате гибели организма или в процессе уничтожения отходов ведет к образованию в ней органических соединений азота, которые при последующем гниении выделяют аммиак.

Так как на установках очистки сточных вод происходит такой же биологический процесс, аммиак обычно присутствует в сточных водах городских водочистных станций в концентрации 10-20 мг/л. Кроме того, он попадает в поверхностные воды вместе с поверхностными стоками с сельскохозяйственных угодий, на которых используются азотные удобрения. В поверхностные воды или в подземные водоносные слои может также попадать аммиак, источником которого являются различные виды кормов для животных.

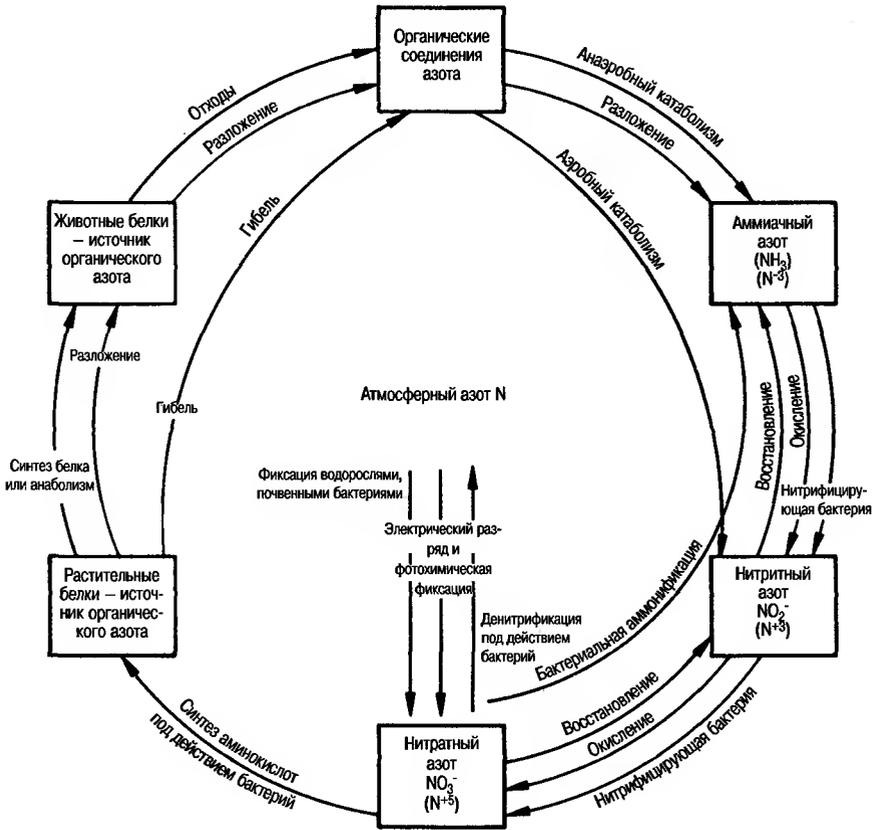


Рис. 6.5. Азотный цикл

На рис. 6.6 показана зависимость концентрации аммиака в водоприемнике от его содержания в сточных водах водоочистных сооружений. Аммиак под действием бактерий окисляется сначала с образованием нитритов, а затем нитратов, следовательно, концентрация аммиака может постоянно меняться в результате образования аммиака в процессе гниения органических соединений азота и его превращения в нитраты под действием бактерий.

Концентрация аммиака в пересчете на N в поверхностных водах большинства источников обычно составляет 0,1-1,0 мг/л. В воде артезианских скважин аммиак, как правило, отсутствует, так как превращается в нитраты под действием почвенных бактерий. Концентрация аммиака в сбросах некоторых промышленных предприятий, например, коксохимических заводов, очень высока и определяет уровень содержания аммиака в поверхностных водах некоторых источников.

Стандартами не предусмотрена предельная концентрация аммиака в питьевой воде. Аммиак вызывает коррозию медных сплавов, поэтому в случае его присутствия в системах охлаждения и в котловой питательной воде могут возникнуть проблемы.

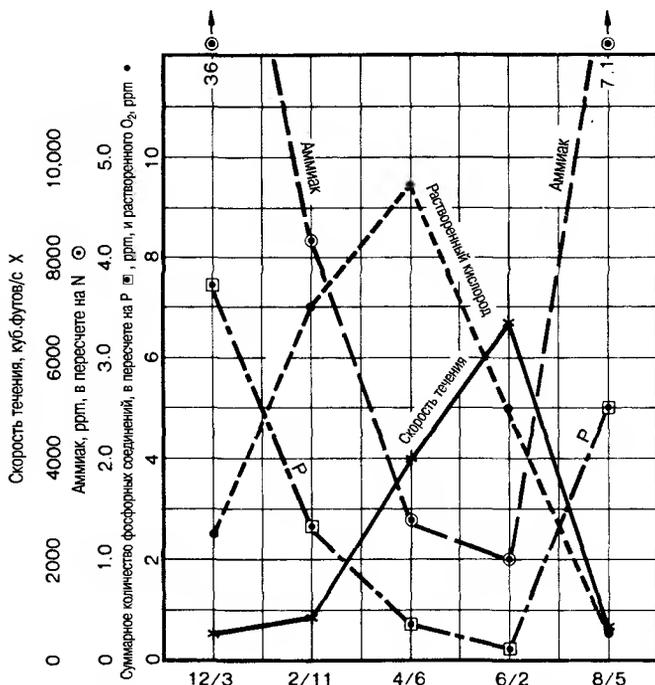


Рис. 6.6. Влияние сбросов со станции очистки сточных вод, расположенной на реке Тринити, вниз по течению от г. Даллас, шт. Техас, на качество воды в реке, 1969-70 гг. (из публикации USGS Water Supply Paper 2157).

В системах биологической очистки сточных вод источником азота часто являются специальные добавки аммиака. Азот необходим бактериям для образования белковых веществ (рис. 6.5), поэтому азот обычно добавляют в соотношении 1 часть азота на 20 частей питательной среды для бактерий, выраженной при помощи показателя БПК.

Удаление аммиака возможно путем дегазации, катионного обмена в водородном цикле, а также путем адсорбции некоторыми видами глины, такими как клиноптилолит. Кроме того, как уже говорилось выше, уменьшению концентрации аммиака способствует биологическая активность.

Борат $[B(OH)_4]^-$ – соединение бора, атомный вес 10,8; группа IIIA, не-металл]

На земном шаре бор, в основном, содержится в морской воде, в концентрации примерно 5 мг/л. Запасы бората натрия образуются в засушливых регионах, в результате полного испарения внутренних морей, особенно в зонах действия вулканов. Бор часто присутствует и в источниках пресной воды, находящихся в вышеуказанных геологических зонах.

Бор присутствует в воде в виде неионизированной борной кислоты $B(OH)_3$. При высоком показателе pH (>10) большая часть бора присутствует в виде аниона бората $B(OH)_4^-$. Ученые-гидрохимики еще не до конца представляют, какое

значение имеет бор. В стандартах качества питьевой воды не указаны ограничения для концентрации бора в системах городского питьевого водоснабжения. Присутствие бора в оросительной воде и использование способов орошения, при которых это вещество накапливается в почве, могут нанести ущерб цитрусовым культурам. Несмотря на то что бор находится в периодической системе в той же группе, что и алюминий, в водных системах его свойства больше напоминают свойства диоксида кремния; удаление бора возможно путем анионного обмена и адсорбции.

Фториды (F^- – атомный вес 19; группа VIIA, галогенид).

Фториды часто встречаются в составе многих минералов, в том числе апатита и слюды. Принято добавлять фториды в воду систем городского водоснабжения с таким расчетом, чтобы остаточное содержание составляло 1,5-2,5 мг/л; это является профилактической мерой против заболевания кариесом. Однако, фтор в концентрациях, превышающих примерно 5 мг/л, может оказывать вредное действие; эмаль зубов становится хрупкой и приобретает пятнистую окраску. Поэтому стандартами качества питьевой воды предусмотрены предельно допустимые концентрации фтора в питьевой воде. Высокая концентрация фтора наблюдается в сточных водах стекольных, сталеплавильных заводов и литейных цехов. Для снижения концентрации фтора до 10-20 мг/л применяют способ осаждения известью. Содержание фторидов также может быть снижено путем анионного обмена и адсорбции фосфатом кальция и гидроксидом магния. Фториды образуют целый ряд соединений, поэтому анализ сточных вод для определения остаточного содержания фторидов должен проводиться химическими методами, а не с использованием фторидного электрода.

Железо (Fe^{2+} и Fe^{3+} – атомный вес 55,9; группа VIII, переходный элемент, рис. 6.1, 6.2 и 6.3).

Железо встречается во многих изверженных горных породах и в глинистых минералах. В условиях отсутствия кислорода железо в восстановленном виде хорошо растворяется в воде (о чем свидетельствует анализ артезианской воды, содержащей железо). В виде окислов, образующихся в воде при $pH = 7-8,5$, железо почти не растворяется в воде и его концентрацию можно легко уменьшить до $< 0,3$ мг/л, это - максимальная концентрация в соответствии со стандартами качества питьевой воды. Поскольку после полного окисления железо нерастворимо в воде, фактическое содержание остаточного железа после очистки определяется способностью коллоидного железа к коагуляции и фильтрации из воды.

В воде из водопроводных систем часто обнаруживают железо, которое попадает в воду в результате коррозии в системах стальных трубопроводов, а не является остатками после очистки воды на водоочистных станциях.

Нитраты [NO_3^- – молекулярный вес 62, обычно в виде N (азот), атомный вес 14; группа VA, неметалл].

Нитраты, как и аммиак, вероятнее всего попадают в воду в процессе азотного цикла, а не в результате растворения минералов. По физиологическим причинам стандартами качества питьевой воды установлена предельная концентрация нитратов - 45 мг/л. Случаи использования воды, где нитраты являлись бы ограничительным фактором, не известны. В сточных водах водоочистных сооружений общее содержание азота в виде N примерно на 20-40 мг/л выше, чем в системах водоснабжения. В сточных водах большая часть азота присутствует в виде аммиака, а остальная - в виде нитратов. Для удаления нитратов существует только один химический способ - анионный обмен; в биологической системе в результате действия нитрифицирующих бактерий нитраты могут быть пре-

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

образованы в азот. Содержание нитратов в артезианской воде, как правило, намного выше, чем в поверхностных водах.

Калий (K^+ – атомный вес 39, 1; группа IA, щелочной металл).

Между калием и натрием существует настолько тесная взаимосвязь, что при анализе воды редко определяют содержание калия как отдельного компонента. Калий реже встречается в природе и поэтому его обнаруживают в меньших концентрациях, чем натрия. Его концентрация не имеет важного значения для систем хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения. Для удаления калия, так же как и натрия, существует только один химический способ - катионный обмен. Для удаления калия можно использовать также физические процессы: выпаривание и обратный осмос. Соли калия хорошо растворяются в воде (Таблица 3.5), что нельзя сказать о калии, входящем в состав различных видов глины, так как особенности структуры глины препятствуют его растворению в воде. Поэтому высокое содержание калия в образовавшихся в воде отложениях, вероятно, объясняется присутствием ила; в этом случае отложения содержат также в больших количествах Al_2O_3 и SiO_2 .

Стронций (Sr^{2+} – атомный вес 87,6; группа IIA, щелочно-земельный металл, рис. 6.1)

Стронций относится к тому же семейству элементов, что и кальций и магний. Несмотря на довольно высокую растворимость стронция в присутствии бикарбоната (примерно в 2 раза ниже, чем у кальция), он встречается в природе, как правило, только в геологических формациях, где залегает свинецсодержащая руда, и поэтому его концентрация в воде обычно весьма невелика. Стронций может быть полностью удален из воды теми же способами, что и кальций. В жесткой воде стронций может усиливать накипеобразование, если он не был удален в процессе умягчения воды.

КЛАСС 3 - ТРЕТИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

К этому классу относятся вещества, обычно встречающиеся в концентрациях выше 0,01 мг/л.

Алюминий (Al^{3+} – атомный вес 27; группа IIIA, металл).

Хотя в земной коре обнаруживается высокое процентное содержание алюминия, который, часто входит в состав самых различных минералов и глин, его растворимость в воде настолько мала, что он практически не может создавать каких-либо проблем в системах городского и промышленного водоснабжения. Правда, в системах промышленного водоснабжения в результате уноса хлопьев квасцов из отстойника может наблюдаться образование отложений, особенно в системах охлаждения, где для стабилизации воды применяется фосфат. В системах очищенной воды алюминий обычно обнаруживается из-за остаточного содержания веществ в коллоидном состоянии (оксид алюминия Al_2O_3) после очистки воды методом коагуляции с применением квасцов или алюмината в качестве коагулянта. Если остаточное содержание вышеуказанных веществ нежелательно, то они могут быть удалены при помощи современных методов фильтрации.

На основе кривых растворимости (рис. 6.3) можно сделать вывод о том, что алюминий относится к амфотерным веществам, встречающимся в виде Al^{3+} или в виде гидроксидов с низкой валентностью при малой величине pH и аниона алюмината - при большой величине pH. Вследствие амфотерного характера ча-

стицы оксида алюминия при малой величине рН заряжены положительно, а при большой - отрицательно, см. рис. 6.7. Эффективность использования квасцов для осаждения отрицательно заряженных коллоидов, например, частиц глины из воды, вероятнее всего зависит от заряда осаждаемого оксида алюминия, а не от заряда самого иона алюминия, так как ион алюминия нерастворим в воде при обычной величине рН от 5 до 7 для процесса коагуляции. Сильный отрицательный заряд оксида алюминия при рН = 10,0 – 10,5 позволяет объяснить высокую эффективность применения алюмината натрия, имеющего при такой величине рН положительный заряд, для уменьшения магниевой жесткости путем осаждения.

ЕРМ - Электрически поляризованный металл
 мкС/Вольт/см³

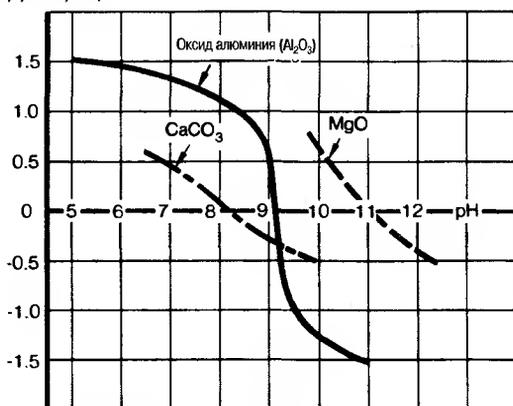


Рис. 6.7. Изменение заряда частиц в зависимости от природы частиц и величины рН. (Из публикации Штумма и Моргана, 1970)

Мышьяк (As – атомный вес 74,9; группа VA, неметалл).

Растворимость мышьяка в воде настолько мала, что его присутствие в воде обычно связано с разработкой месторождений или с металлургическими процессами в районе водосброса; кроме того, мышьяк может попасть в воду вместе с поверхностными стоками с сельскохозяйственных площадей, на которых в качестве промышленных ядов использовались вещества, содержащие мышьяк. В коллоидном состоянии мышьяк может быть удален в процессе обычных операций по очистке воды. Согласно Федеральным нормам общее содержание мышьяка в воде систем хозяйственно-бытового водоснабжения не должно превышать 0,1 мг/л. Если это вещество органического происхождения, то его можно удалить путем окисления органического вещества с последующей коагуляцией или путем адсорбции, например, гранулированным активированным углем.

Барий (Ba²⁺ – атомный вес 137,3; группа IIA, щелочно-земельный металл).

В воде природных источников, содержащих бикарбонаты и сульфаты, растворимость бария не превышает 0,1 мг/л; его концентрация редко превышает 0,05 мг/л. После проведения обычных процессов известкования остаточное содер-

жание бария в воде крайне мало. В некоторых случаях барий специально добавляют в воду для восстановления сульфатов. Эта реакция затруднена из-за плохой растворимости самого бариевого реагента в воде и протекает очень медленно; более того, осаждение сульфатов на поверхность бариевого реагента снижает эффективность этого процесса. Предельно допустимая концентрация бария в питьевой воде - 1 мг/л.

Бромиды (Br^- – атомный вес 79,9; группа VIIA, галогенид).

Бром содержится в морской воде в концентрации примерно 65 мг/л в виде иона бромидов; часть реликтовых вод, выходящих на поверхность земли при добыче нефти, содержит бром в концентрации порядка нескольких сотен миллиграммов на литр и являются источником получения коммерческого брома. Если содержание брома в пресной воде превышает 0,05 мг/л, то это свидетельствует о том, что в воду, возможно, попали сточные воды промышленных процессов, где использовались броморганические соединения, например, биоциды или пестициды.

Медь (Cu^{2+} – атомный вес 63,5; группа IB, металл).

Медь может присутствовать в воде в результате контакта с медьсодержащими минералами или сброса содержащих минералы сточных вод в процессе производства меди. Однако, более вероятно, что обнаруживаемая в воде медь является продуктом коррозии трубопроводов или фитингов, изготовленных из меди или медных сплавов, или может быть специально добавлена в источник водоснабжения в виде сульфата меди для борьбы с водорослями. Поскольку сульфат меди плохо растворяется в воде, то в рецептуру добавок сульфата меди в целях борьбы с водорослями могут быть включены органические хелатные соединения, препятствующие осаждению меди и обеспечивающие эффективность применения сульфата меди. В соответствии со стандартами качества питьевой воды концентрация меди в системах городского водоснабжения ограничена до 1 мг/л. При более высоких концентрациях вода имеет вязкий привкус. Если вода в системе водоснабжения является коррозионно-агрессивной по отношению к меди, то вода, поступающая из водопроводной системы, которой не пользовались в ночное время, может иметь довольно высокую концентрацию меди, и употребление ее в этом случае может вызывать рвоту. Поскольку медь вызывает коррозию алюминия, ее присутствие в источниках промышленного водоснабжения нежелательно. Медь имеет важное значение для некоторых гидробионтов, так как входит в состав гемоцианина панцирных водных животных, аналогичного гемоглобину крови человека.

Свинец (Pb^{2+} – атомный вес 207,2; группа IV, металл).

Присутствие свинца в пресной воде, как правило, свидетельствует о ее загрязнении отходами металлургического производства или свинецсодержащими промышленными ядами, например, арсенатом свинца. Однако, свинец может появиться в воде также в результате коррозии сплавов, содержащих свинец, используемых, например, в качестве припоя. Являясь амфотерным веществом, свинец подвергается коррозии под действием едкой щелочи.

Содержание свинца в питьевой воде не должно превышать 0,05 мг/л. Этот показатель может быть легко обеспечен благодаря применению надежных технологий фильтрации. В сточных водах, содержащих свинец в виде комплексных соединений с органическим веществом, он может присутствовать в растворенном виде, и для его полного удаления необходимо окисление органического вещества.

Литий (Li^+ – атомный вес 6,9; группа IA, щелочной металл).

Этот щелочноземельный металл редко обнаруживается в воде, поскольку редко встречается в природе. Нет никаких данных о том, что литий создавал какие-либо проблемы в системах городского и промышленного водоснабжения. Однако, соли лития используются в психотерапии для снятия депрессии, следовательно, определенная концентрация лития в воде может оказывать психотропное действие. Соли лития находят широкое применение, однако в промышленности они применяются в таких малых количествах, что их содержание в сточных водах промышленных предприятий, использующих эти вещества, практически не имеет значения.

Марганец (Mn^{2+} , Mn^{4+} ; атомный вес 54,9, группа VIIB, металл).

Марганец обнаруживается во многих почвах и осадочных породах, а также в метаморфических горных породах. Двухвалентный марганец (Mn^{2+}) легко растворяется в воде, не содержащей кислород, и может быть обнаружен в воде глубоких артезианских скважин в концентрациях 2-3 мг/л. Кроме того, его обнаруживают вместе с железом в кислых водах шахтного водоотлива. Марганец часто содержится в сточных водах металлургических и горнодобывающих предприятий.

Марганец крайне трудно обнаружить, так как в зависимости от степени окисления, pH, равновесия "бикарбонат-карбонат-ОН" и присутствия других веществ, в частности, железа, он может образовывать многочисленные соединения.

Согласно стандартам качества питьевой воды концентрация марганца не должна превышать 0,05 мг/л, поскольку при более высоких концентрациях возможно образование отложений марганца и появление пятен на санитарно-техническом оборудовании и одежде. Однако, даже если концентрация марганца не превышает вышеуказанного предела, он может оказывать аналогичное действие, так как способен накапливаться в распределительных системах в виде отложений и в последствии, при изменении окружающих условий, например, pH, содержания CO_2 , окислительного потенциала или щелочности, выделяться в более высоких концентрациях.

В системах промышленного водоснабжения присутствие марганца, как и железа, нежелательно, особенно в текстильном производстве или в производстве беленой целлюлозы, так как небольшие количества марганца, отделившегося из образовавшихся отложений могут стать причиной появления пятен на изделиях, то есть привести к браку. При проведении некоторых операций по алпретированию тканей необходимо уменьшение концентрации марганца до 0,01 мг/л.

В виде окислов марганец почти нерастворим в воде, и его концентрация может быть уменьшена даже в процессе коагуляции при помощи квасцов путем хлорирования повышенными дозами с применением соответствующих технологий фильтрации даже при pH = 6,5. Тем не менее, обычно марганец удаляют путем окисления и повышения pH примерно до 9-9,5, выдерживая воду перед фильтрацией в течение примерно 30 минут в реакционном сосуде. Фильтры, имеющие покрытие из окислов марганца, отличаются хорошими эксплуатационными характеристиками, однако, при применении таких фильтров не исключается унос марганца в случае радикального изменения условий водной среды. Кроме того, возможно осаждение марганца при постоянном применении перманганата калия в качестве магниевой формшлеолита.

Органические вещества в большей мере способствуют образованию хелатных соединений марганца, чем железа, следовательно, для удаления марганца необходимо разложение органических веществ.

Поскольку происходит накопление марганца в осадочных породах, то в воде на большой глубине обычно имеет место высокая концентрация марганца,

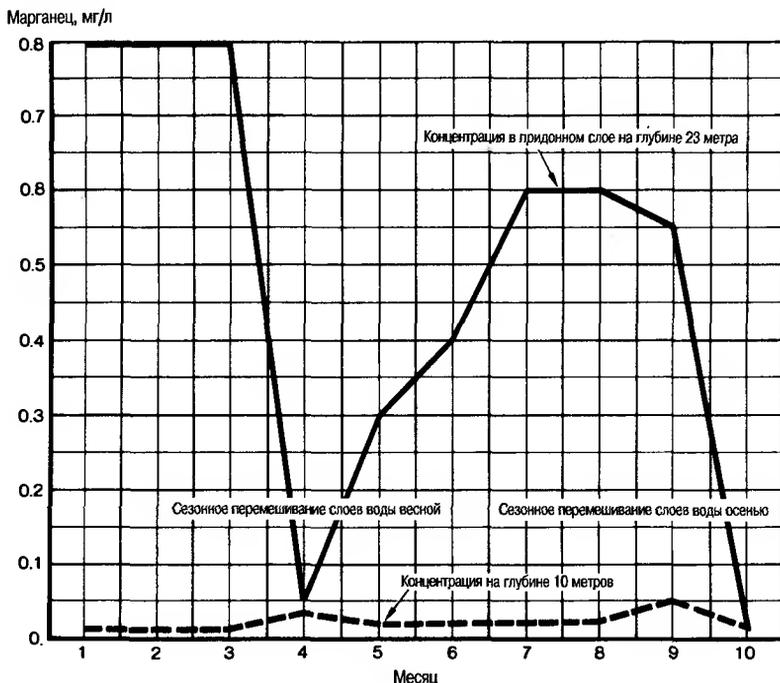


Рис. 6.8. Концентрация марганца в верхних и нижних слоях воды в озере в зависимости от сезонного перемешивания слоев. (Из публикации "Химия марганца в озере Мендота, Висконсин", *Environ. Sc. Tech.*, декабрь 1968 г.)

даже если при анализе проб воды, взятых из поверхностного слоя, его не обнаруживают. Это необходимо знать для правильного проектирования водозаборного сооружения установки водоснабжения. На рис. 6.8 показана концентрация марганца в озерной воде в разное время года и на разной глубине.

Фосфаты (PO_4^{3-} , молекулярный вес 95; соединения фосфора Р - атомный вес 31).

Фосфор входит в состав многих часто встречающихся минералов, например, апатита, в виде фосфата (PO_4^{3-} , эквивалентный вес 31,7). Так как фосфатные соединения широко используются в производстве удобрений и моющих средств, то фосфаты часто обнаруживают в илстых наносах, образуемых поверхностными стоками с сельскохозяйственных угодий; в очень высоких концентрациях фосфаты содержатся в коммунально-бытовых сточных водах - как правило, 15-30 мг/л в пересчете на PO_4 (примерно 5-10 мг/л в пересчете на Р). Поскольку содержание в воде фосфатов считают основной причиной избыточного роста водорослей, что ведет к эвтрофикации озер и рек, водоохраным законодательством установлены ограничения на содержание фосфатов в deterгентах и требования относительно удаления фосфатов в процессе очистки коммунально-бытовых сточных вод.

Фосфаты присутствуют в воде в виде HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , а при более высоком показателе рН - в виде PO_4^{3-} . Содержание различных видов фосфата в зависимости от величины рН показано на рис. 6.9.

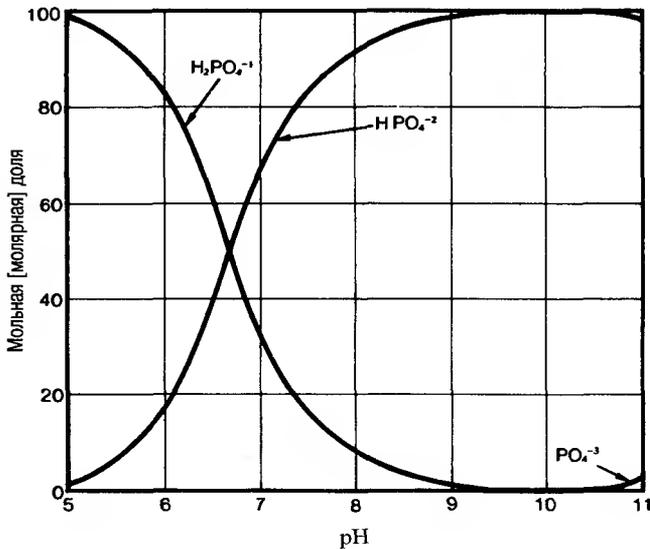


Рис. 6.9. Влияние pH на содержание различных видов фосфата

Содержание фосфатов может быть значительно снижено при обработке квасцами, алюминатом натрия или хлоридом железа с образованием нерастворимого фосфата алюминия и фосфата железа. Кроме того, они могут быть удалены осаждением известью при $pH > 10$, что обеспечивает остаточное содержание менее 2-3 мг/л в виде гидроксипатита; при применении высокотемпературных технологий можно получить остаточное содержание не более 0,5 мг/л.

Выпадающие в осадок фосфаты часто представляют собой коллоидные соединения и заданное остаточное содержание может быть обеспечено только после фильтрации.

Цинк (Zn^{2+} – атомный вес 63,4; группа IIB, металл).

Цинк представляет собой металл, относящийся к группе IIB, который в растворе имеет почти такие же свойства, как кальций, хотя параметры его растворимости в природной воде, имеющей нейтральную величину pH и бикарбонатную щелочность, значительно ниже. (Параметры растворимости цинка см. рис. 6.3). Обычно цинк обнаруживают в концентрации примерно 0,05 мг/л; его концентрация редко превышает 1 мг/л. Поскольку присутствие цинка в воде придает ей вязущий привкус, максимальная концентрация цинка в источниках для питьевого водоснабжения составляет 5 мг/л.

Содержание цинка в воде может быть обусловлено сбросом сточных вод горнодобывающих и металлургических предприятий, а также цехов, где проводится чистовая обработка металлов. Цинк может появиться в воде и в результате коррозии трубопроводов из оцинкованной стали. Он нередко входит в состав патентованных ингибиторов коррозии, которые обеспечивают почти такую же защиту от коррозии, что и гальванизация.

В процессе известкового умягчения воды можно получить остаточное содержание цинка $< 0,1$ мг/л. Концентрация цинка может быть снижена также путем катионного обмена в цикле натрия или водорода.

КЛАСС 4 – КОМПОНЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Относящиеся к этому классу вещества (Таблица 6.3) обычно содержатся в воде в концентрации не более 0,01 мг/л.

Таблица 6.3 Класс 4 – Компоненты, содержащиеся в следовых количествах

Компонент	Источник*	Свойства**
Сурьма (Sb, группа VA, атомный вес 74,9)	Выщелачивание из шлака, образующегося в процессе производства металлов; коллоидные гидроксиды.	Нерастворима в водных системах, содержащих $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$, поддается фильтрации.
Кадмий (Cd, группа IIB, атомный вес 112,4)	Сточные воды процессов нанесения гальванических покрытий; параметры растворимости Cd^{2+} ограничены. Примечание: Максимально допустимая концентрация в источниках для питьевого водоснабжения - 0,01 мг/л.	Имеет свойства, аналогичные свойствам Ca и Zn (см. рис. 6.3). Поддается осаждению в виде карбоната, может быть удален путем катионного обмена.
Хром (Cr, группа VIB, атомный вес 52)	Сточные воды процессов нанесения гальванических покрытий; частичный сброс оборотной воды градирен. Растворим в воде в виде CrO_4^{2-} (Cr^{6+}); нерастворим - в виде Cr^{3+} . Примечание: Предельно допустимая концентрация (Cr) в источниках для питьевого водоснабжения 0,05 мг/л.	CrO_4^{2-} - окислитель. Возможно восстановление при помощи SO_2 до Cr^{3+} или удаление путем анионного обмена. Cr^{3+} при нейтральном pH - коллоидный гидроксид, поддается фильтрации.
Кобальт (Co, группа VIII, атомный вес 59)	Содержится в отходах, образующихся в процессе обогащения медь- и никельсодержащей руды; в сточных водах предприятий по производству керамики.	Имеет свойства, аналогичные свойствам железа.
Цианид (CN^- , эквивалентная [соединительная] масса 26)	Сточные воды гальванических цехов, коксохимических заводов, доменных печей, нефтеперерабатывающих заводов. Примечание: Предельно допустимая концентрация в системах питьевого водоснабжения 0,2 мг/л.	Имеет такие же свойства как Cl^- , NO_2^- , хорошо растворим в воде. Под действием Cl_2 может окисляться с образованием CNO^- и выделением N_2 и CO_2 . Восстанавливается в процессе биологического разложения активным илом. Может быть удален путем анионного обмена. Образует комплексные соединения с Cd, Fe.
Ртуть (Hg, группа IIB, атомный вес 200,6)	Сточные воды процесса получения NaOH электролитическим методом; выщелачивание угольной золы. Примечание: предельно допустимая концентрация в системах питьевого водоснабжения 0,002 мг/л.	Возможно метилирование под действием бактерий, а также участие в пищевой цепи водных организмов. Может быть удалена при работе установки в замкнутом цикле или путем восстановления и фильтрации.
Никель (Ni, группа VIII, атомный вес 58,7)	Сточные воды процессов нанесения гальванических покрытий; шлак или пыль электрических печей; рудные хвосты.	Ni^{2+} имеет такие же свойства, как железо, Fe^{2+} . Иногда встречается в виде Ni^{3+} . Осаждается в виде гидроксида и основного карбоната. Осадок сульфида нерастворим в воде. Может быть удален путем катионного обмена.
Олово (Sn, группа IVA, атомный вес 118,7)	Сточные воды процессов лужения.	При нейтральном pH или в присутствии $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ превращается в коллоид гидроксида.
Титан (Ti, группа IVB, атомный вес 47,9)	Ильменит в местах образования артезианских скважин.	TiO_2 - коллоид. Может быть удален путем фильтрации.

* Большая часть компонентов, относящихся к классу IV, поступает в водные источники при сбросе промышленных сточных вод и, как правило, обнаруживается скорее в поверхностном слое воды, чем в воде артезианских скважин.

КЛАСС 5 – ТРАНСФОРМИРУЕМЫЕ КОМПОНЕНТЫ

К этому классу относятся компоненты, концентрация и активность которых изменяются не в зависимости от таких факторов как разбавление, растворение или осаждение, а скорее в результате изменений водной среды, нарушающих равновесие. Причиной таких изменений могут быть биологическая активность, окислительно-восстановительный потенциал или радиоактивный распад.

Кислотность-щелочность

Вода почти всех природных источников обычно характеризуется величиной рН в пределах 6-8, бикарбонатной щелочностью и определенным содержанием растворенного в воде CO_2 . Такое равновесное состояние, как правило, характерно для любой воды, контактирующей с известняком, доломитом или геологическими формациями, в состав которых входят эти минералы: оно является результатом химических реакций, в процессе которых происходит разрушение горных пород под влиянием атмосферных воздействий, и окислительно-восстановительных реакций с участием водных организмов. В результате этих реакций в некоторых водотоках, за счет присутствия свободных неорганических кислот (т.е. в которых $\text{pH} < \text{примерно } 4,5$), такое равновесное состояние нарушается из-за ускоренного выветривания щелочных компонентов горных пород, с которыми указанные водотоки находятся в контакте. . Когда величина рН превышает значение 8 и появляется карбонатная щелочность, то в результате реакции с атмосферным углекислым газом и дыхания гидробионтов устанавливается сбалансированное равновесие.

Бесконтрольный сброс промышленных сточных вод может привести к исчезновению этого природного буферного эффекта равновесия между водной средой, атмосферой и литосферой.

Поскольку согласно положениям водохозяйственного законодательства такие сбросы в настоящее время запрещены, единственными причинами нарушения естественного состояния водной среды могут быть только аварийные разливы концентрированных химикатов в больших объемах, просачивание в водоток кислых вод шахтного водоотлива или кислотные дожди в результате загрязнения воздуха. Просачивание кислых вод шахтного водоотлива не поддается контролю из-за невозможности определить источник или место поступления этих вод в водоток.

Кислотные дожди выпадают вследствие растворения кислых газов из окружающей среды, главным образом, окислов серы (SO_2 , SO_3), и их действие может усугубляться за счет содержания окислов азота (NO_x). Наиболее вероятным источником являются отходы серы, образующиеся при эксплуатации котельных установок, работающих на угле. Если кислотные дожди выпадают в местности с горными породами, содержащими щелочные компоненты, или в реки и озера, расположенные в известняковых бассейнах, то содержащиеся в горных породах и растворенные в воде щелочные компоненты способны нейтрализовать кислотность дождей. Однако, дожди часто выпадают в лесных массивах, где благодаря растительной подстилке образовалась гумусовая почва. Такие почвы не обладают естественной щелочностью, способной нейтрализовать кислотность дождей, поэтому поверхностные стоки в такой местности являются кислыми и, если они попадают в озеро, расположенное в гранитном бассейне (или в геологической формации, не содержащей известняк), то вода в озере становится кислой и типичные для него водные флора и фауна исчезают.

На рис. 2.11 показаны регионы США и Канады, подверженные воздействию кислотных дождей. Когда - то в прошлом эта проблема, возможно, не стояла так остро благодаря содержанию щелочных компонентов в выбросах промышленных газов (например, щелочной летучей золы, отходящих газов печей для обжига цемента или пыли из печей для обжига извести); по-видимому, эффек-

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

тивным и экономически обоснованным способом может быть добавление известняка в некоторые озера, загрязненные кислотными осадками. Для уменьшения содержания окислов серы в дымовом газе котельных установок в качестве нейтрализатора часто используется известь. Однако, полностью удалить эти окислы серы в дымовой трубе котельной невозможно. Следовательно, щелочная обработка воды озер, подвергшихся воздействию кислотных дождей, может оказаться экономически более выгодным и практически осуществимым способом по сравнению с дополнительной очисткой в дымовой трубе котельных, так как в этом случае увеличение добавок щелочи ведет к уменьшению возврата воды. Тем не менее, эти меры не позволяют избежать других вредных воздействий кислотных дождей, например, причинения ущерба лесной флоре и сельскохозяйственным угодьям, а также разрушения и коррозии зданий, сооружений и других конструкций.

Компоненты, участвующие в круговороте углерода (углерод, C – атомный вес 12,0; группа IVA, неметалл, см. рис. 6.10).

Углерод является одним из основных компонентом живой материи, о чем свидетельствует основная структурная формула биомассы. Существует гипотеза о том, что земная среда первоначально содержала углерод в виде метана, а также

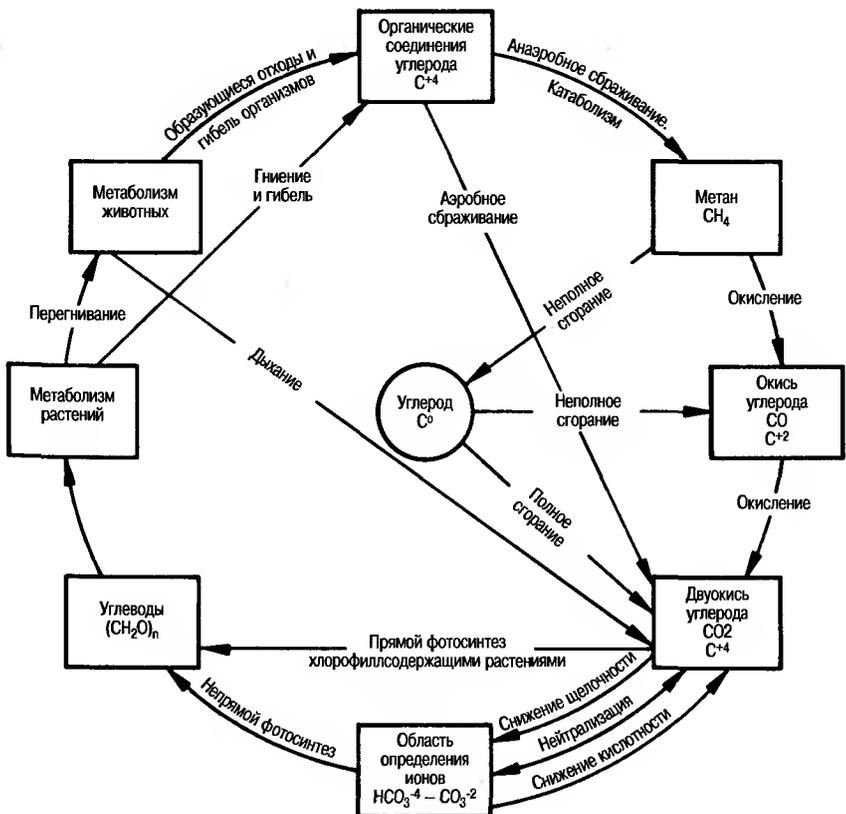


Рис. 6.10: Круговорот углерода

аммиак, воду и водород. Метан, образующийся в процессе ферментации больших молекул органических веществ, представляет собой одно из соединений углерода, участвующих в круговороте углерода (рис. 6.10). Кроме того, важное значение в круговороте углерода имеют углекислый газ и бикарбонатная-карбонатная щелочность. Эти реакции протекают в водной среде в процессе круговорота углерода, рис. 6.10.

Метан, основной компонент природного газа, образуется при анаэробном разложении органических химических соединений. Метан выделяется при анаэробном разложении органических отложений в виде болотного газа и иногда имеет такую высокую концентрацию, при которой возможно воспламенение болотного газа. Наиболее часто метан обнаруживают не в поверхностных водах, а в артезианской воде в районах добычи природного газа.

Компоненты, участвующие в круговороте кислорода.

Среди газов, содержащих углерод, наиболее известен углекислый газ, о котором мы уже говорили в предыдущих главах. Содержание углекислого газа в поверхностных водах в значительной степени определяется симбиозом бактерий и водорослей, наглядно проявляющимся в круговороте кислорода, рис. 6.11.

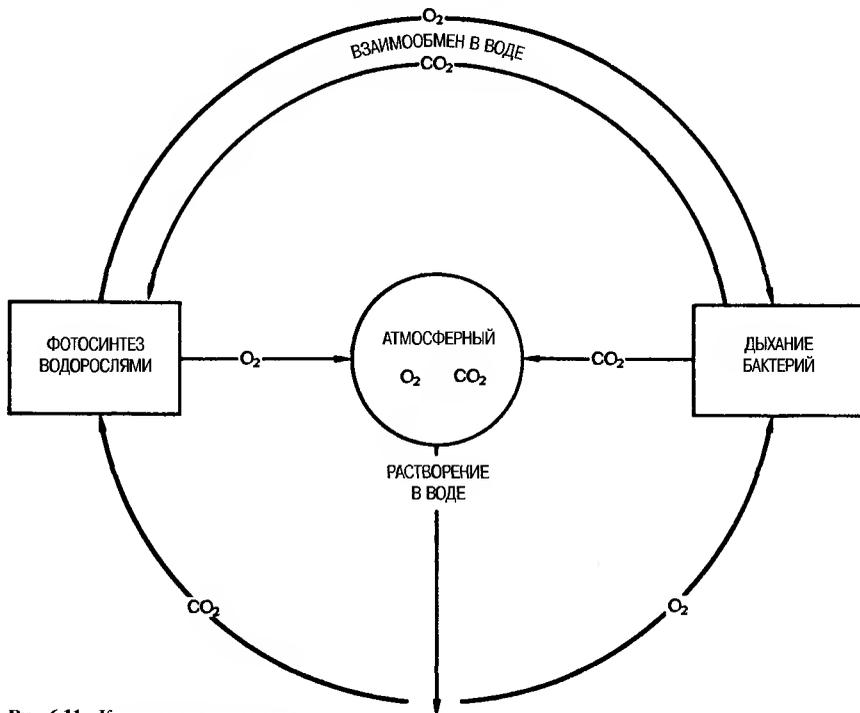


Рис. 6.11: Круговорот кислорода

При ярком солнечном свете реакции фотосинтеза протекают так быстро, что фактически может произойти перенасыщение воды кислородом до такой степени, что бактерии не смогут использовать весь содержащийся в воде кислород. Если водорослям требуется углекислый газ в большем количестве, чем вы-

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

деляется бактериями в процессе дыхания, то они ассимилируют углекислый газ, который присутствует в воде, характеризующейся бикарбонатной щелочностью, при этом появляются следы карбонатной щелочности. Поэтому содержание углекислого газа и кислорода в поверхностных водах изменчиво и зависит от интенсивности солнечного света и процессов фотосинтеза (рис. 6.12).

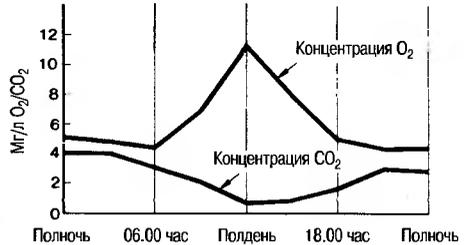


Рис. 6.12. Суточные изменения концентрации кислорода и двуокси углерода в поверхностном слое воды

Растительная ткань, образовавшаяся в процессе фотосинтеза, усваивается большими водными организмами в процессе обмена веществ с образованием органических соединений, которые они выбрасывают в отходах своей жизнедеятельности. Органические соединения образуются также при гибели и разложении представителей водных флоры и фауны. Образовавшиеся таким образом органические вещества становятся пищей для бактерий и возвращаются в цикл анаэробными бактериями в виде метана, а аэробными бактериями - в виде углекислого газа.

Артезианская вода часто имеет концентрацию $\text{CO}_2 > 25$ мг/л и при гидростатическом давлении и температуре на уровне грунтовых вод может быть насыщена этим газом. Снижение давления при протекании воды через скважинный фильтр может стать причиной выделения CO_2 из раствора, при этом происходит нарушение равновесия и образование отложений CaCO_3 .

Теоретическая растворимость кислорода, подверженного действию атмосферы, зависит от температуры (рис. 6.13). Избыточная концентрация кислорода объясняется процессами фотосинтеза, а его недостаток, как правило, обусловлен деятельностью бактерий или факторами, способствующими снижению его концентрации.

Компоненты, участвующие в круговороте азота (рис. 6.5).

Компоненты, участвующие в круговороте азота, уже были рассмотрены ранее. Круговорот азота, также как и круговорот углерода, неразрывно связан с существованием жизни в водной среде.

Круговорот серы (рис. 6.14).

Так как сера относится к тому же семейству, что и кислород, существует много соединений, где сера может замещать кислород в соединении с аналогичными свойствами. Например, этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) и этилмеркаптан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) являются аналогичными соединениями, в которых произошло взаимозамещение атомов серы и кислорода.

Атом серы, присутствующий в сероводороде, может участвовать в метаболизме некоторых бактерий, подобно тому, как кислород, содержащийся в воде, участвует в фотосинтезе водорослей и других растений с образованием свободного кислорода и углевода. Побочным продуктом процесса расщепления H_2S

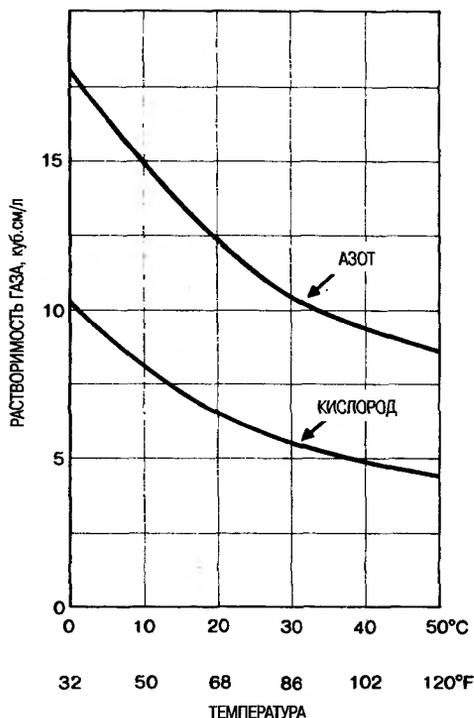
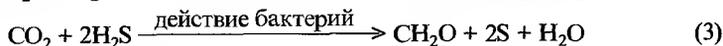


Рис. 6.13. Растворимость кислорода и азота в воде при различных температурах

бактериями является свободная сера. Ниже приведены уравнения этих химических реакций:



Сероводород, иногда присутствующий в глубокой артезианской воде и непроточных поверхностных водах, в основном, образуется при анаэробном разложении серосодержащих органических соединений или является продуктом деятельности сульфатредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфат до сульфида*.

*) В каждом из этих циклов, связанных с биологической активностью, в поверхностных водах происходят гораздо более заметные изменения, чем в артезианской воде. В поверхностные воды постоянно попадают микробы из воздуха и почвы. Кроме того, они подвергаются воздействию солнечной энергии. В противоположность этому, артезианская вода обычно является как бы "тупиком" цикла: вследствие того, что вода длительное время находится в водоносном слое, большая часть организмов может быть отфильтрована пористой формацией и, таким образом, все микробы могут быть удалены из водоносного пласта на скважинном фильтре. Поэтому принято считать, что содержание в артезианской воде компонентов, участвующих в круговороте углерода, особенно CO_2 , компонентов, участвующих в круговороте азота, в частности NO_3^- , и компонентов, участвующих в цикле серы, в первую очередь, таких как SO_4^{2-} и HS^- , является относительно постоянным. По той же самой причине концентрация CO_2 , NO_3^- и HS^- в артезианской воде, как правило, выше, чем в поверхностных водах.

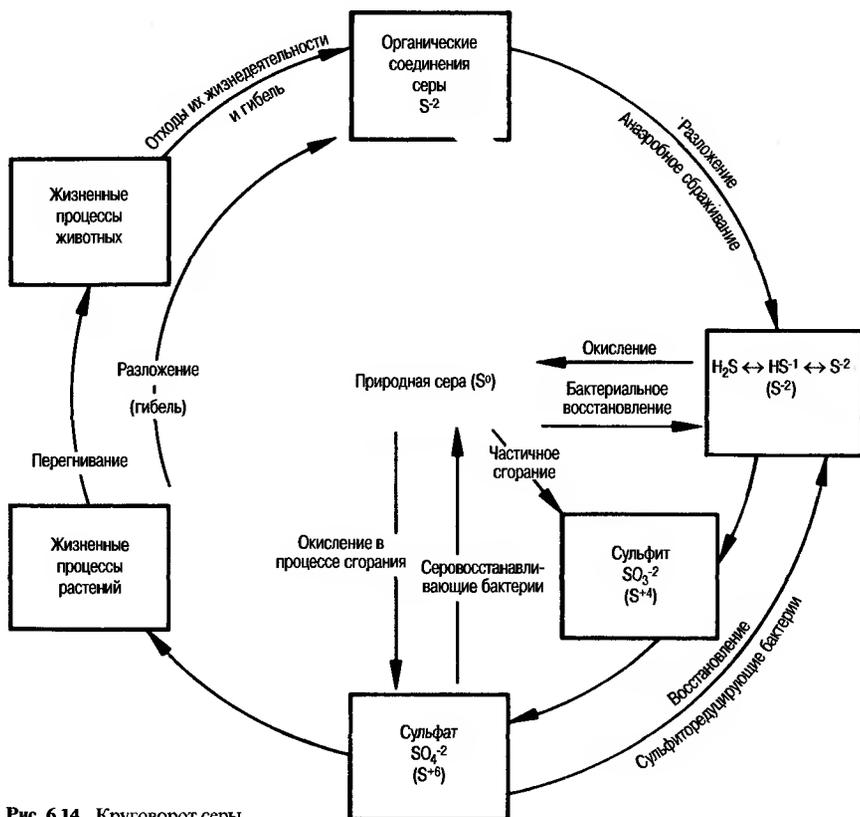


Рис. 6.14. Круговорот серы

Все вышеописанные биологические процессы, происходящие в природе, могут быть взяты под контроль учеными-гидрохимиками, с тем чтобы обеспечить биологическую очистку воды от нежелательных органических отходов или их побочных продуктов.

Окислительно-восстановительный потенциал

Некоторые вещества, присутствующие в воде, относят к переходным, так как они способны окислять или восстанавливать другие вещества либо на основе биологической активности, что подтверждается биологическим круговоротом нескольких веществ, либо непосредственно. Эти вещества уже рассматривались при описании биологического круговорота и участвующих в нем компонентов.

Единственными встречающимися в природной среде и очень важными окисляющими веществами, для участия которых в химических реакциях нет необходимости в биологической активности, являются кислород, который содержится преимущественно в поверхностных водах, и сера, которая встречается в подземных водах, контактирующих с природной серой, что является особым случаем. Кроме того, существуют различные окисляющие вещества, остаточное содержание которых можно обнаружить в очищенных сточных водах; к таким веществам относятся свободный хлор и хромат.

Наиболее распространенными восстанавливающими веществами в природной окружающей среде являются органические вещества, двухвалентное железо (Fe^{2+}), марганец (Mn^{2+}) и бисульфид (HS^-); восстанавливающие вещества, которые могут появиться в воде в виде побочных продуктов, образующихся в процессе очистки воды, или в виде остатков после очистки, включают самые разнообразные органические вещества, двухвалентное железо из процессов травления стали и сульфит, присутствующий в некоторых сточных водах целлюлозных заводов.

Радионуклиды

Вода сама по себе не является радиоактивной, но может содержать радиоактивные элементы. Эти элементы поступают в гидрологический цикл со сточными водами атомных электростанций, радиоактивными осадками после ядерных взрывов или с побочными продуктами металлургических процессов переработки радиоактивных веществ. В очень редких случаях радионуклиды в виде природных загрязняющих веществ могут присутствовать в артезианской воде; имеются в виду часто встречающиеся радиоактивные элементы и их изотопы.

Гидрохимии, как правило, измеряют содержание радионуклидов в частях на миллион (ppm) или миллиграммах на литр. Один моль любого вещества составляет его молекулярный вес, следовательно, концентрация 1 моль/литр для карбоната кальция эквивалентна 100 г/л в пересчете на $CaCO_3$. Так как 1 моль содержит 6×10^{23} молекул, то в 100 г/л будет содержаться такое же число молекул, а в 100 мг/л - 6×10^{20} молекул. Даже при очень низкой концентрации 1 часть/млрд (ppb) (0,001 мг/л) один литр воды все еще будет содержать 6×10^{15} молекул карбоната кальция. Такие концентрации радиоактивных веществ представляют большую опасность.

Химические реакции между двумя элементами протекают с участием электронов, вращающихся вокруг ядра, которое не участвует в реакции. При этом может наблюдаться выделение энергии или ее поглощение в виде тепла. Однако, в процессе ядерных реакций изменения происходят только в ядре, и продуктами реакции являются ядерные частицы (протоны, нейтроны и электроны) и энергия - тепловая энергия и электромагнитное излучение. Следовательно, типичными побочными продуктами ядерных реакций являются альфа-частицы, электроны и электромагнитные излучения. Общая характеристика такой радиоактивной эманации представлена в Таблице 6.4.

Таблица 6.4 Типы излучения

Альфа-излучение	Ядро гелия, заряд +2, масса 4	Обладает способностью проникать через воздушную среду, но задерживается твердыми веществами.
Бета-излучение	Электроны, заряд -1, масса 0	Проницаемость электронного излучения примерно в 1000 раз больше, чем альфа-излучения. Электроны могут проникать в твердые вещества на глубину 2-3 мм.
Гамма-излучение	Аналогично рентгеновскому излучению	Глубина проникновения гамма излучения через воздух или твердые вещества примерно в 10 раз больше, чем у бета-излучения

Одни ядерные реакции протекают с очень высокой скоростью, их продолжительность измеряется долями секунды; другие могут продолжаться 1000 лет. Так как эти реакции могут продолжаться бесконечно, время жизни вещества, участвующего в ядерной реакции (так называемого радионуклида), можно

ВЕЩЕСТВА, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВОДУ: ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

представить как время, которое требуется для рассеяния половины заключенной в нем энергии, т.е. как период полураспада этого вещества. Скорость ядерного распада определяется количеством выделяющихся частиц. Единицей измерения является кюри, 1 кюри = $3,7 \times 10^{10}$ распадов/с. Уровни радиоактивного распада, которые, по мнению специалистов по очистке воды, представляют опасность, настолько ниже этой величины, что выражаются в микромикрокюри или пикокюри (pCi); 1 пикокюри = 2,2 распада/мин.

В сточных водах атомных электростанций можно обнаружить различные радионуклиды. В лицензии, выдаваемой правительством на эксплуатацию таких электростанций, приведен перечень конкретных радионуклидов для определения их содержания в сточных водах. Анализ воды на содержание радионуклидов проводится с применением сложных и трудоемких аналитических методов. При анализе воды для снабжения населенных мест не требуется определять содержание конкретных радионуклидов, так как уровни радиации очень малы. Однако, необходимо проводить анализ на альфа-излучение, источником которого, предположительно, является радий ^{226}Ra , бета-излучение, источником которого является предположительно стронций, ^{90}Sr , и повышенную бета-активность. В Таблице 6.5 показана относительная зависимость между уровнями профессионального облучения и уровнем содержания радионуклидов в питьевой воде, а также зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией ^{226}Ra или ^{90}Sr в воде. Приведенные в Таблице данные наглядно свидетельствуют о том, что их концентрация намного ниже предельных значений концентрации нерадиоактивных загрязняющих веществ в источниках водоснабжения.

Таблица 6.5 Загрязнение воды радионуклидами

	^{226}Ra	^{90}Sr
Уровни профессионального облучения (облучение человека)		
pCi/l	4×10^1	8×10^2
ppb	4×10^{-5}	4×10^{-6}
Уровни содержания радионуклидов в питьевой воде (употребление внутрь)		
pCi/l	3	10^1
ppb	3×10^{-6}	5×10^{-8}

Более тяжелые радионуклиды, как правило, нерастворимы в воде и могут быть удалены путем коагуляции и фильтрации; растворимые компоненты можно удалить путем ионного обмена. Эти процессы значительно усложняются при очень низких концентрациях радионуклидов, и процессы очистки сначала реагируют на более часто встречающиеся загрязняющие вещества, такие как кальций и магний, концентрация которых намного превышает концентрацию радионуклидов, прежде чем содержание радионуклидов будет снижено до приемлемого уровня.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

При составлении данного справочника не ставилась задача дать описание методов анализа каждого компонента, о котором идет речь в данной главе. Такие методы подробно представлены в специальных справочниках (например, "Стандартные методы анализа воды и сточных вод", стандарты ASTM (Американское общество испытаний материалов). Тем не менее, в главе 7 представлено краткое описание применяемых методов анализа, пределы обнаружения, методы сохранения проб и другие важные факторы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Davies, S.N., and DeWiest, R.C.M.: *Hydrogeology*, Wiley, New York, 1966.
- Faust, S.J., and Hunter, J.V.: *Organic Compounds in the Aquatic Environment*, Dekker, New York, 1961.
- McKee, J.E., and Wolf, H.W.: *Water Quality Criteria*, State Water Quality Control Board, Resources Agency of California, 1963.
- Stumm, W., and Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1970.
- Todd, Dand K.: *The Water Encyclopedia*, Water Information Center, Port Washington, N.Y., 1970.
- U.S. Environmental Protection Agency: *National Water Quality Inventory*, Report to Congress, EPA-440/9-75-014, 1975.
- U.S. Environmental Protection Agency: *Quality Criteria for Water*, EPA-440/9-76-023, 1976.
- U.S. Environmental Protection Agency: *Recommended Uniform Effluent Concentration*, U.S. Government Printing Office, 1973.
- William, S.L.: "Sources and Distribution of Trace Metals in Aquatic Environments, in *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals* (Ruben J., ed.). Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., 1976.

ГЛАВА 7

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

Для успешного решения многих проблем водоснабжения, использования воды и удаления сточных вод необходимо иметь данные о расходе водотока и концентрации содержащихся в нем веществ. Для получения такой информации требуется проведение следующих этапов работ:

1. Измерение скорости потока воды.
2. Отбор представительных проб воды.
3. Исследование и анализ проб воды.

Для определения платы за водопользование, а также режима работы очистных сооружений и дозировки химикатов для обработки воды на многих водоочистных установках при водозаборе проводится измерение параметров воды. Проводится измерение общего объемного расхода поступающей воды, а также объемного расхода для отдельных технологических секций в пределах установки.

После сбора и очистки весь объем воды обычно распределяется по водопроводным магистралям и водопроводам под давлением (гидростатический напор), которое создается на водозаборе. Следовательно, объемная скорость потока, главным образом, зависит от перепада давления на входе и выходе и диаметра трубопровода. Перепад давления определяет скорость течения воды по трубопроводу. Объемную скорость потока рассчитывают путем умножения площади поперечного сечения трубы на скорость течения воды по этой трубе, или

$$Q = AV$$

где:

Q = объем потока через заданную точку в единицу времени;

A = площадь поперечного сечения трубы или водовода;

V = скорость перемещения воды, т.е. расстояние, которое проходит вода за единицу времени.

В большинстве случаев водораспределительные системы рассчитаны на скорость 3-6 футов/с (0,9-1,8 м/с) и потерю напора в трубопроводе на 1-5 футов/кв.дюйм (0,07- 0,34 бар) через каждые 100 футов (~ 305 м). При таких параметрах имеет место турбулентный поток, в котором мелкие частицы обычно находятся во взвешенном состоянии. В трубопроводах малого и большого диаметра имеет место неодинаковое соотношение "скорость : потеря напора", как показано в Таблице 7.1. Это соотношение меняется также при появлении со временем неровностей в трубопроводах, вследствие образования коррозии или накипи.

Кроме того, потери напора наблюдаются при прохождении потока через фитинги и арматуру трубопроводов, см. Таблицу 7.2. На основе этих потерь определяют общую потерю напора и требования к насосам для водопроводных систем. Диаметр трубопроводов системы сбора и отведения сточных вод обычно больше диаметра трубопроводов для систем распределения свежей воды, так как вода в них часто подается только самотеком.

Таблица 7.1 Выбор диаметра трубопровода для систем водоснабжения*

«NALCO»: КНИГА О ВОДЕ

Пределы объемной скорости потока, гал/мин	Номинальный диаметр трубопровода дюймы, (станд. масса)	Пределы скорости течения воды, футы/с	Потеря напора**, футы
1-2	½	1-2	2-10
2-5	¾	1-3	2-10
4-9	1	1,5-3,5	2-10
8-19	1 ¼	1,7-4,0	2-10
12-30	1 ½	1,9-4,7	2-10
23-55	2	2,4-5,3	2-10
38-85	2 ½	2,5-5,7	2-10
65-150	3	2,9-6,5	2-10
130-310	4	3,3-7,8	2-10
240-570	5	3,9-9,3	2-10
390-920	6	4,3-10,4	2-10
800-1300	8	5,1-8,3	2-10
1400-2400	10	5,7-9,8	2-5
2300-3700	12	6,5-10,0	2-5

*) 1 фут = 0,305 м, 1 галлон = 3,785 л, 1 дюйм = 2,54 см.

**) Исходные условия - чистая труба, коэффициент 100; потеря напора указана в футах воды на 100 футов длины трубопровода. Формула преобразования в фунт/кв.дюйм: 1 фут воды/2,3 = фунт/кв.дюйм.

ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА

При применении, так называемых, объемных расходомеров вытеснительного типа расход измеряется по объему воды, проходящей через систему. Примером может служить хорошо известный всем дисковый расходомер, широко применяемый в водопроводных системах жилых домов и зданий. Принцип действия такого расходомера основан на том, что расстояние, на которое смещается диск при вращательном движении, обычно прямо пропорционально объему воды, проходящей через корпус расходомера. При вращении диска приводится в действие зубчатая передача, которая запускает счетчик-сумматор, по аналогии с установленным в автомобилях указателем пробега в милях. К объемным расходомерам вытеснительного типа относится также турбинный расходомер (рис. 7.1), в котором под напором воды многолопастной ротор начинает вращаться со скоростью, прямо пропорциональной скорости потока.

Измерение расхода на основе изменений давления

Другой метод непрямого измерения расхода основан на возникновении перепадов давления при изменении скорости потока воды. Так как вода - несжимаемая среда, то количество воды, протекающее за единицу времени через какую-либо точку при полном заполнении трубопровода, равно количеству воды, протекающему через другую точку, независимо от сужения трубопровода или каких-либо изменений на всем его протяжении. Поскольку имеет место постоянный объемный поток, то в местах сужения трубопровода скорость должна повышаться. Напор в местах сужения снижается прямо пропорционально повышению скорости. На основе этой зависимости работают широко применяемые дифференциальные манометры-расходомеры, где сужение представлено плоской диафрагмой, измерительным соплом или трубкой Вентури. Для того чтобы эти устройства, устанавливаемые на пути потока, обеспечивали возможность точного измерения повышения скорости и соответствующего снижения давления, требуется их тщательный расчет. Для расчета расхода воды, проходя-

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

Таблица 7.2 Формулы, используемые для расчета пропускной способности водопроводных систем

1. Скорость потока воды (футов/с) в стальном трубопроводе:

$$V = 0,41 \times \text{галлонов в минуту} / d \quad (d = \text{диаметр трубы в дюймах}).$$

2. Потери напора на трение потока (в футах воды) в стальном трубопроводе:

а. Длина участка трения (L) = длина трубы (футы) + дополнительная длина для трубопроводной арматуры.

Дополнительная длина для трубопроводной арматуры:

Задвижка	=	0,3 x диаметр трубы (d)
Колено	=	2,7 x диаметр трубы
Тройник в местах бокового водовыпуска	=	2 колена
Шаровой клапан	=	5 колен

Пример: расчет длины участка трения (L) для водопроводной системы, представляющей собой трубопровод диаметром 4 дюйма и длиной 350 футов с 5-ю задвижками и 10-ю коленами:

$$\begin{aligned} L = \text{длина трубопровода} &= 350 \text{ футов} \\ + 5 \times 0,3 \times 4 &= 6 \\ + 10 \times 2,7 \times 4 &= 108 \end{aligned}$$

итого 664 фута.

б. Приблизительная потеря напора вследствие трения (H):

$$H = 0,1 \text{ (гал/мин)}^2 / (d)^5 \times (L/100)$$

Пример: расчет потери напора в вышеуказанной системе при объемной скорости потока 250 гал/мин:

$$\begin{aligned} H &= 0,1 (250)^2 / (4)^5 \times (664/100) \\ &= 0,1 (62500/1024) \times 6,64 \\ &= 0,1 \times 61 \times 6,64 = 41 \text{ фут} \\ 41/2,3 &= 17,7 \text{ фунта/кв. дюйм} \end{aligned}$$

3. Мощность электродвигателей насосов (л.с.):

$$\text{л.с.} = \frac{\text{(гал/мин)} \times \text{потеря напора}}{3960 \times \text{кпд}}$$

Пример: расчет мощности для вышеуказанной системы с одним насосом, КПД которого = 85%

$$\text{л.с.} = \frac{250 \times 41}{3960 \times 0,85} = 3,05$$

Для привода этого насоса требуется электродвигатель мощностью 5 л.с.

щей через плоскую диафрагму, применяется следующая формула:

В английской системе

$$Q = 11,782 d^2 f \sqrt{H}$$

где: Q = галлонов/мин

d = диаметр диафрагмы, дюймы

H = потеря напора, футов H_2O

$f = 1$, если d составляет менее 50% диаметра трубопровода D

В метрической системе

$$= 0,0125 d^2 f \sqrt{H}$$

$m^3/\text{мин}$

см

м

Коэффициент f рассчитывается по следующей формуле:

$$f = \sqrt{\frac{1}{1 - (d/D)^4}}$$

На рис. 7.2 показана установка диафрагмы в корпусе и места правильного

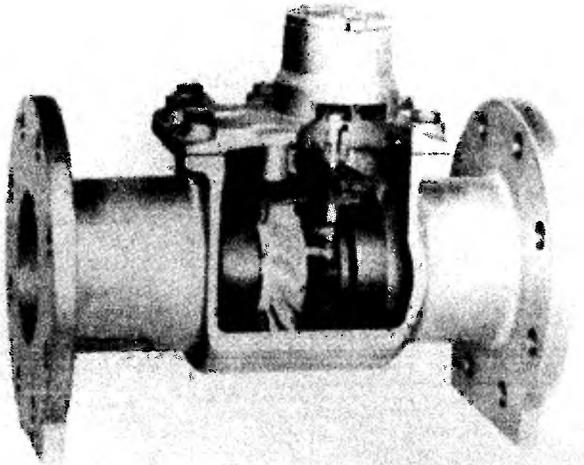


Рис. 7.1. Турбинный расходомер, широко используемый на промышленных предприятиях для измерения потребления воды из системы городского водоснабжения в тех случаях, когда измерению скорости потока не придается важное значение (фотография предоставлена корпорацией Neptune International Corporation).

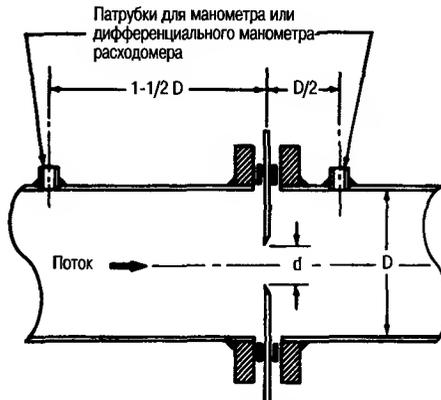


Рис. 7.2. Типичная схема установки диафрагмы для измерения скорости и объема потока

расположения патрубков на трубопроводе для установки приборов для измерения потерь напора. По графику рис. 7.3 можно определить расход потока через диафрагму, исходя из потери напора.

Для измерения дифференциального напора заключенная в корпус диафрагма соединяется с корпусом ртутного манометра или с дифференциальным преобразователем мембранного типа посредством патрубков соответствующего диаметра (рис. 7.4).

*) 1 галлон = 3,785 л, 1 фут = 0,305 м, 1 дюйм = 2,54 см

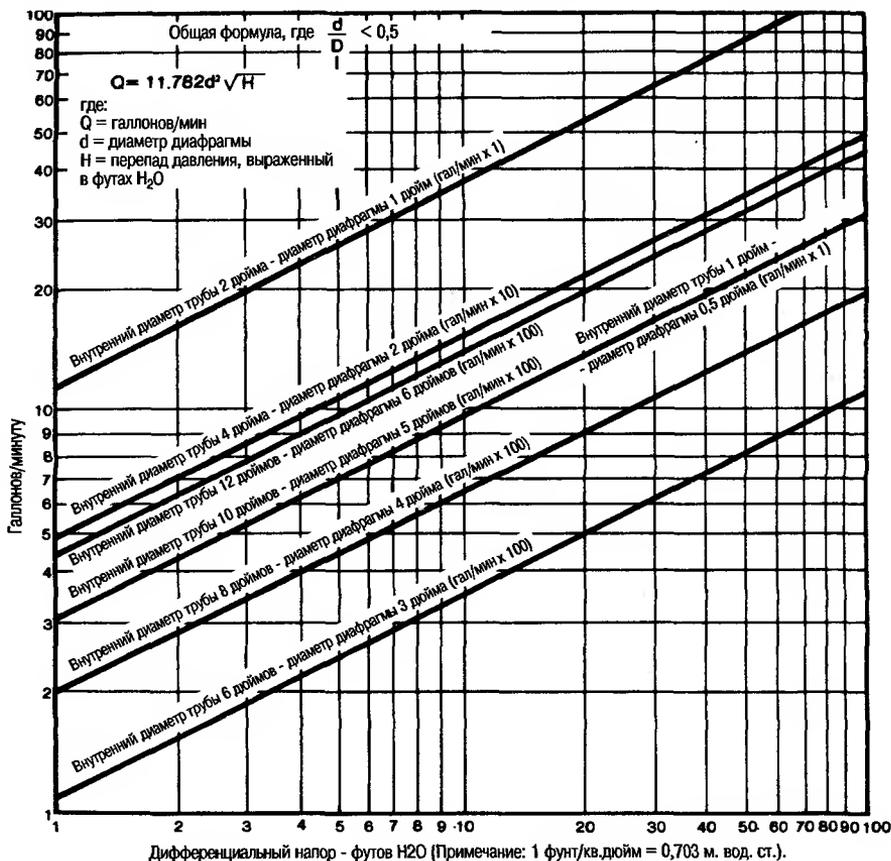


Рис. 7.3. Определение расхода потока через плоскую диафрагму на основе перепада давления*

Плоские диафрагмы требуют минимальных затрат, легко монтируются в трубопроводе и наиболее широко применяются в дифференциальных манометрах-расходомерах для измерения расхода. Однако, они имеют единственный недостаток, который заключается в том, что они являются причиной сравнительно высоких потерь постоянного давления, см. рис. 7.5.

Для снижения потерь постоянного давления до незначительной величины используются трубки Вентури (рис. 7.6). Кроме того, трубки Вентури исключают накопление захваченных потоком твердых веществ. Но их установка, по сравнению с другими устройствами, обходится дороже. Что касается затрат и величины постоянных потерь давления, то среднее положение между плоскими диафрагмами и трубками Вентури занимают расходомерные сопла.

К дифференциальным расходомерам относится также ротаметр, который при малых затратах обеспечивает точное измерение сравнительно небольших расходов потока чистой воды, см. рис. 7.7. Прозрачные трубки ротаметра имеют внутреннее отверстие конической формы, увеличивающееся в диаметре по направлению от нижней части трубки к верхней. Металлический отвес в труб-

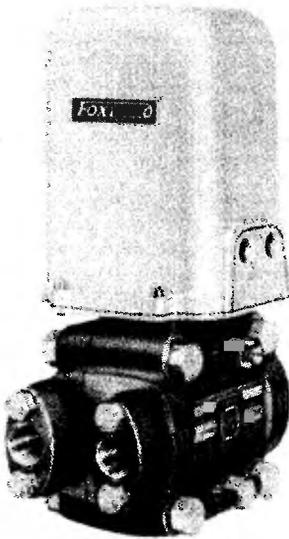


Рис. 7.4. Чувствительный элемент расходомера по перепаду давления, используемый для преобразования потери напора при прохождении потока через измерительный элемент в сигнал пуска самописца и интегратора (фотография предоставлена The Foxboro Company).

ке приходит в положение равновесия в той точке, где кольцевой поток вокруг нее создает именно ту скорость и перепад давления, которые необходимы для удерживания его веса. По положению, которое занимает отвес, перемещаясь вдоль шкалы с делениями на трубке ротаметра, можно непосредственно определить расход.

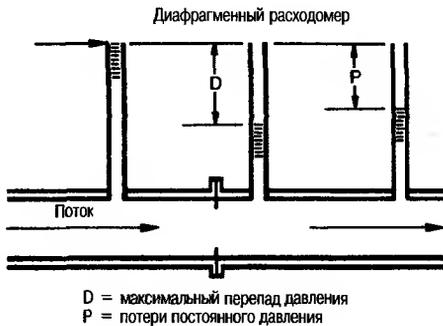


Рис. 7.5. Сравнение дифференциального напора и потерь постоянного напора при прохождении потока через диафрагму.

Некоторые методы измерения расхода подаваемой воды не требуют установки в трубопроводе обычных измерительных приборов. Например, всегда наблюдаются потери напора на трение, прямо пропорциональные скорости воды при прохождении потока через какую-либо арматуру трубопровода, на всем протяжении которого имеет место напор воды. Можно выполнить калибровку колен трубы, хотя и с гораздо меньшей точностью, чем для плоских диафрагм или трубок Вентури, используемых в приборах для измерения расхода.

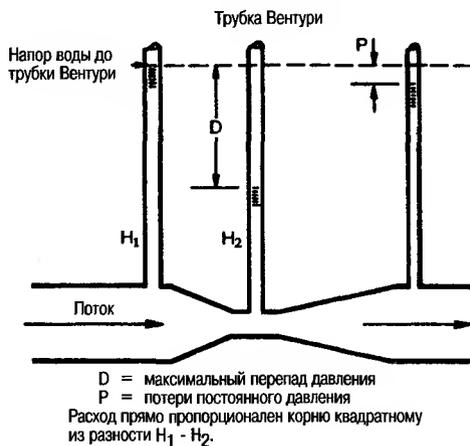


Рис. 7.6. Дифференциальный напор и потери постоянного давления при прохождении потока через трубку Вентури.

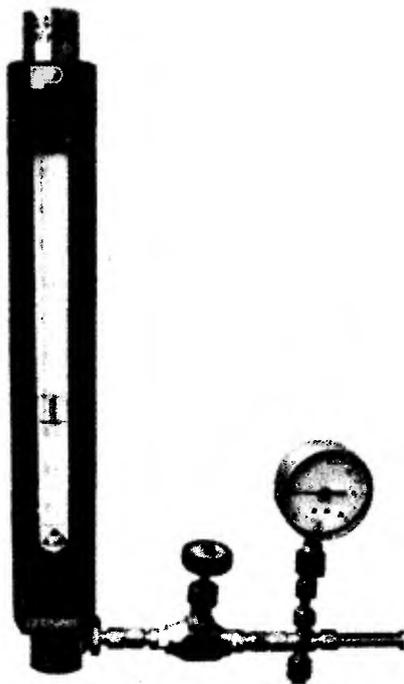


Рис. 7.7. Типичный ротаметр, используемый для измерения расхода. Для дистанционной индикации и регистрации измеряемой величины может использоваться выходной сигнал (фотография предоставлена компанией Fischer & Porter Co.).

В трубопроводах очень большого диаметра, где установка постоянных измерительных устройств в трубопроводе является непрактичной и дорогостоящей, для измерения расхода применяются трубки Пито (рис. 7.8). Они устанавливаются в трубопровод через специальную арматуру для сброса давления в определенном положении и служат для измерения скоростного напора потока воды. Величина скоростного напора представляет собой разницу между общим напором, который определяется при помощи апертуры зонда, расположенной против течения, и гидростатическим напором в трубопроводе. Так как скорость потока в центре трубопровода обычно выше, чем вдоль его стенок, то при установке трубки Пито по диаметру трубы расход рассчитывают на основе средних десяти величин скорости, измеренных в конкретных точках. Объемный расход определяют путем умножения полученной средней скорости на величину поперечного сечения трубопровода.

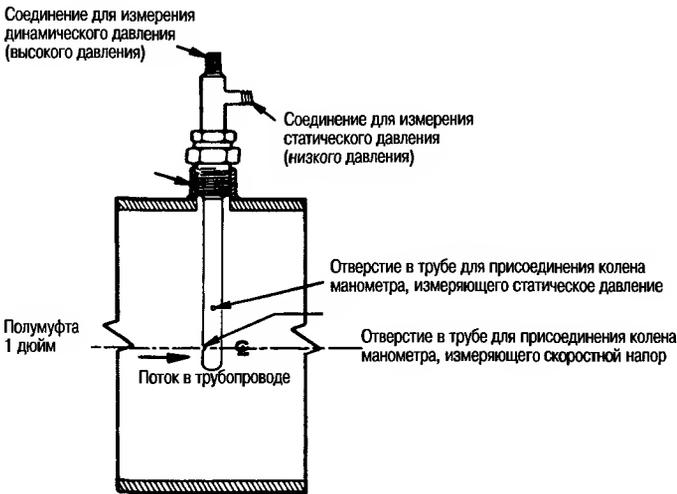


Рис. 7.8. Схема установки трубки Пито, на которой показаны соединения для измерения дифференциального напора (фотография предоставлена The Foxboro Company).

Методы измерения расхода, не основанные на перепаде давления

Имеются два расходомера, измерительные элементы которых находятся вне потока; конструкция этих расходомеров такова, что они не препятствуют потоку и не забиваются твердыми веществами, которые могут содержаться в воде. Один из них представляет собой магнитный, а другой - ультразвуковой расходомер. Принцип действия магнитного расходомера (рис. 7.9) основан на законе электромагнитной индукции Фарадея: проводник, перемещающийся в магнитном поле, наводит напряжение, прямо пропорциональное скорости перемещения проводника. Вода, протекающая по трубопроводу, является проводником, а магнитное поле наводится катушкой возбуждения. Наведенное напряжение, прямо пропорциональное скорости потока, измеряют при помощи электродов, контактирующих с водой; измеренная величина передается в измерительный прибор, который преобразует сигнал и выдает показания расхода, причем при первоначальной калибровке измерительного прибора диаметр трубопровода принимается за постоянную величину.

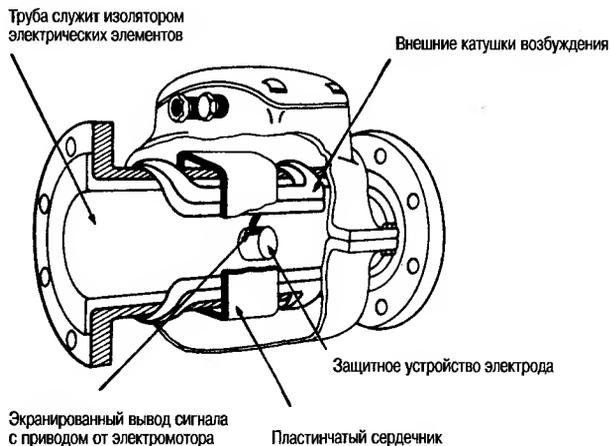


Рис. 7.9. Магнитный расходомер обеспечивает беспрепятственный поток, что облегчает проведение измерений расхода. (фотография предоставлена The Foxboro Company).

Датчик ультразвукового расходомера крепится на наружной стенке трубопровода, изготовленного из металла, пластмассы, стекла или облицованного металла, это может быть постоянное или временное крепление, если при определении водопотребления установки расходомер переносят с одного места на другое. Датчик состоит из ультразвукового передающего устройства и приемника ультразвуковых колебаний. Ультразвуковые волны могут генерироваться и приниматься двумя основными способами:

1. Метод, основанный на разнице во времени распространения волны. При применении такого метода расходомер оснащен двумя элементами, закрепленными на противоположных сторонах стенки трубы; один из элементов расположен на определенном расстоянии от другого вниз по течению. Каждый элемент имеет передающее и приемное устройство, таким образом один луч направляется вниз по течению, а другой - вверх по течению. Разница во времени распространения этих двух лучей прямо пропорциональна расходу. Проведению измерений препятствует высокое содержание в потоке взвешенных твердых веществ или пузырьков газа.
2. Метод, основанный на использовании эффекта Доплера. При применении такого метода используется только один элемент, который крепится на одной стороне стенки трубопровода. Ультразвуковой луч направляется под углом вниз по течению с регулируемой частотой. Взвешенные твердые вещества или пузырьки газа отражают этот луч, возвращая его в элемент с меньшей частотой (эффект Доплера); изменение частоты прямо пропорционально расходу. Этот метод может применяться только при содержании в воде взвешенных твердых частиц или пузырьков; он неприменим к чистым жидкостям. Обычный ультразвуковой расходомер показан на рис. 7.10. Принцип действия этого устройства основан на разнице во времени распространения волны. Отдельные приборы могут работать и на основе разницы во времени распространения волны, и на основе доплеровского эффекта в зависимости от изменения концентрации взвешенных твердых веществ в измеряемом потоке.

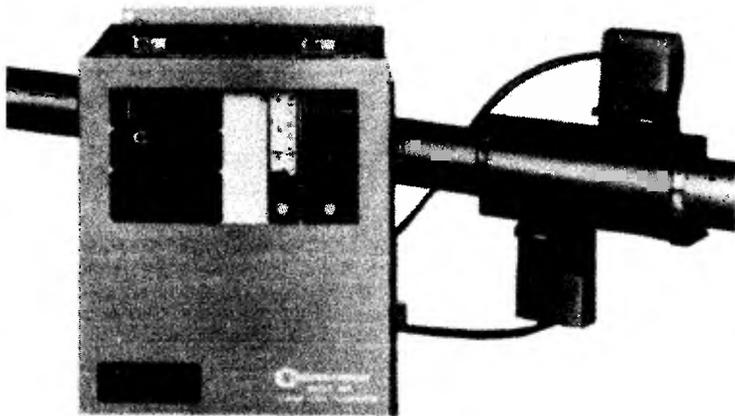


Рис. 7.10. Ультразвуковой расходомер (фотография предоставлена Controlotron Corporation).

ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА СТОЧНЫХ ВОД

Измерение расхода сточных вод нередко требует от специалиста большой изобретательности. Для сточных вод могут использоваться подземные канализационные коллекторы, доступ к которым затруднен. При тщательном обследовании канализационной системы можно обнаружить распределительные коробки и смотровые колодцы, где могут быть установлены различные измерительные приборы. Точное измерение расхода возможно лишь в тех случаях, когда имеется доступ к канализационным коллекторам, трубопроводам и каналам. В Таблице 7.3 приведен перечень некоторых измерительных устройств и методов.

Таблица 7.3 Методы измерения расхода сточных вод

- A. Для открытых каналов
 - 1. Измерительные водосливы
 - 2. Гидрометрические лотки
 - 3. Метод измерения с применением поплавка
 - B. При сбросе из трубопроводов с открытым концом
 - 1. Измерение продолжительности сброса
 - 2. Метод с применением измерительной диафрагмы на заглушке трубопровода
 - 3. Координатный метод измерения
 - 4. Метод измерения с применением Калифорнийской трубы
 - C. Метод Мэннинга для измерений в канализационных коллекторах с частичной загрузкой
 - D. Косвенные методы
 - 1. Определение расхода на основе измерения конечной концентрации введенных химикатов
 - 2. Определение расхода на основе измерения температуры
-

Водосливы находят широкое применение, так как имеют несложную конструкцию, что значительно упрощает измерение расхода сточных вод.

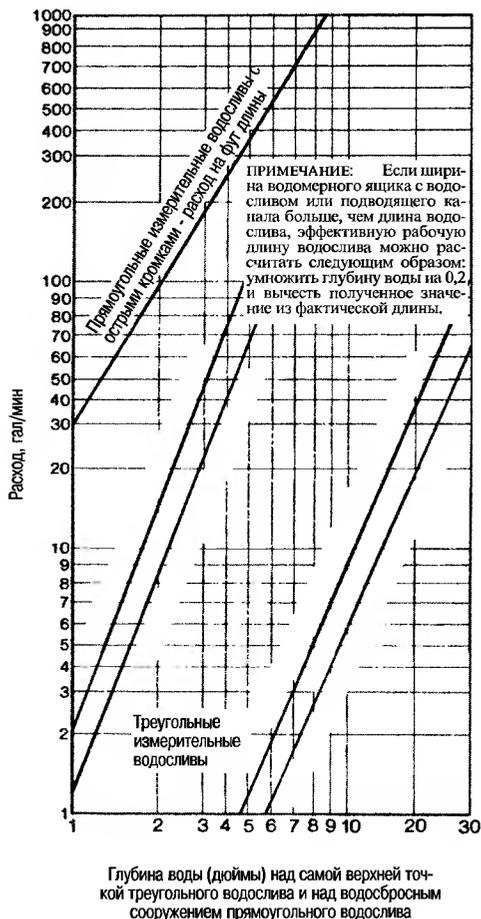
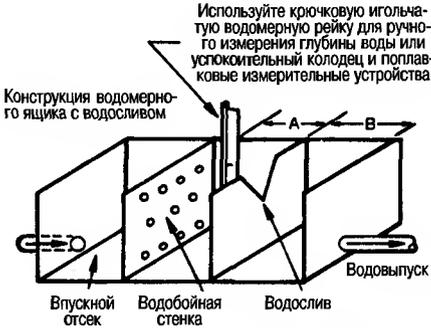


Рис. 7.11. Графики для определения расхода при помощи измерительного водослива, полученные на основе измерений уровня воды. График для прямоугольного водослива с тонкой стенкой может быть использован для определения расхода потока через плотину или через водосборное сооружение осветлителя с равномерным сбросом воды.

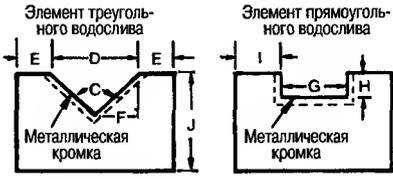
Наиболее часто используются прямоугольные или треугольные измерительные водосливы. Прямоугольные водосливы используются при скорости потока 100 - 4000 гал/мин (0,4 - 15,1 куб. м/мин). Треугольные водосливы обеспечивают наиболее точные измерения при скорости потока 20 - 400 гал/мин (0,08 - 15,1 куб. м/мин).

Расход прямо пропорционален толщине слоя воды над самой нижней точкой отверстия водослива, как показано на рис. 7.11. Толщину слоя воды можно измерять вручную при помощи водомера или автоматически при помощи поплавковых устройств. Типичная конструкция водомерного ящика с водосливом изображена на рис. 7.12.



Размер А – треугольный водослив – минимум 12 дюймов;
 – прямоугольный водослив – минимум 3Н
 (Н – глубина воды)

Размер В – примерно 18 дюймов
 Нижняя точка выреза треугольного водослива всегда должна находиться выше водовыпуска для того чтобы всегда был гарантирован свободный перепад воды через водослив



J = минимум 3Н (Н – макс. глубина воды над верхней точкой выреза)
 C = 90 или 60°, соответственно, F = 45 или 60°
 E = минимум 0,75 D

Водослив может быть выполнен из листов оцинкованного железа (калибра 16 или 18), прикрепленных к деревянной дощатой перегородке.

G = от 4Н до 8Н
 I = минимум 1,5 Н
 Крючковая игольчатая водомерная рейка

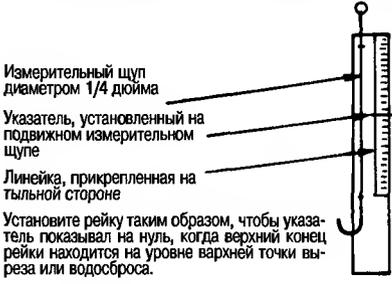


Рис. 7.12. Конструкция водомерного ящика с водосливом.

При применении водосливов для измерения расхода сточных вод следует принимать меры во избежание накопления твердых веществ в нижней части водомерного ящика после водослива.

Для измерения расхода в канавах и открытых каналах, где наблюдаются лишь очень небольшие перепады глубины, используются лотки Паршелла (Parshall). Благодаря этому обеспечивается высокая точность измерения расхода, изменяющегося в широких пределах. В обычном режиме потока, лоток Паршелла, имеющий, например, ширину горловины 9 дюймов (22,9 см) обеспечит точное измерение расхода в пределах от 45 до 2800 гал/мин (0,17-10,6 куб. м/мин). Преимущество конструкции такого лотка заключается также в том, что в нем не осаждаются мусор.

На рис. 7.13 изображена конструкция типичного лотка Паршелла. В продаже имеются вкладыши заводского изготовления для лотков любых размеров. Для бетонной конструкции такие вкладыши могут быть постоянными. Для вкладышей временного пользования может применяться деревянная конструкция.

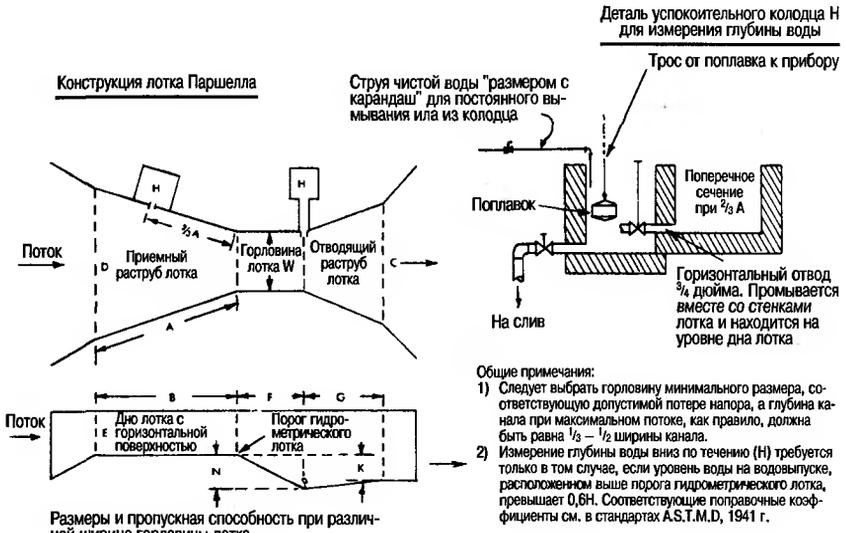
Расход прямо пропорционален глубине воды в приемном раструбе лотка, измеренной на расстоянии, равном 2/3 длины приемного раструба вверх по течению от горловины. На рис. 7.14 показана зависимость расхода от измеренных значений глубины при использовании лотка с шириной горловины 9 дюймов.

Для автоматического измерения глубины при использовании лотков и водосливов самых различных конструкций и размеров на рынке имеется большой выбор сравнительно недорогих измерительных приборов с соответствующими графиками и счетчиками расхода. Типичные поплавковые расходомеры показаны на рис. 7.16.

Имеются различные конструкции лотков, в том числе, легко монтируемые лотки заводского изготовления из фиброгласа; такой лоток изображен на рис. 7.15.

Для приблизительного определения расхода в больших каналах, водоприемниках и реках следует на основе уже известной длины определенного выбранного участка рассчитать среднюю площадь поперечного сечения потока; затем опустить в воду выше по течению от выбранного участка соответствующий по-

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ



- Общие примечания:
- 1) Следует выбрать горловину минимального размера, соответствующую допустимой потере напора, а глубина канала при максимальном потоке, как правило, должна быть равна $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ ширины канала.
 - 2) Измерение глубины воды вниз по течению (Н) требуется только в том случае, если уровень воды на водовпуске, расположенном выше порога гидрометрического лотка, превышает $0,6H$. Соответствующие поправочные коэффициенты см. в стандартах A.S.T.M.D, 1941 г.

Размеры и пропускная способность при различной ширине горловины лотка													Пропускная способность, гал/мин.						
W	A	1/2 A	B	C	D	E	F	G	K	N									
фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	фут. дюйм.	дюйм.	дюйм.	мин.	макс.							
3	1	6 3/4	1	6	0	7	0	10 3/4	2	0	1/2	1	1	2 1/4	14	830			
6	2	7 3/4	1	4 3/4	2	0	1	3 3/4	1	3 3/4	2	0	1	1 1/2	3	4 1/2	23	1.750	
9	2	10 3/4	1	11 1/2	2	10	1	3	1	10 3/4	2	6	1	2	3	4 1/2	41	4.000	
1	0	4	6	3	0	4	4 3/4	2	0	2	9 3/4	3	0	2	3	3	9	49	7.200
1	6	4	9	3	2	4	7 3/4	2	6	3	4 3/4	3	0	2	3	3	9	70	11.000
2	0	5	0	3	4	4	10 3/4	3	0	3	11 1/2	3	0	2	3	3	9	188	14.600
3	0	5	6	3	8	5	4 3/4	4	0	5	1 3/4	3	0	2	3	3	9	270	22.600
4	0	6	0	4	0	5	10 3/4	5	0	6	4 1/4	3	0	2	3	3	9	585	30.500
5	0	6	6	4	4	6	4 1/2	6	0	7	6 3/4	3	0	2	3	3	9	715	38.300

Рис. 7.13. Конструкция лотка Паршелла.

плавков и измерить время, за которое поплавков проходит этот участок известной длины.

Для того чтобы максимально уменьшить действие ветра, поплавков должен быть почти полностью погружен в воду. Обычно считают, что средняя скорость таких поверхностных поплавков, в том случае, если нет никаких данных о скорости потока на различной глубине от поверхности до дна, равна поверхностной скорости, умноженной на 0,8. Следовательно, расход можно рассчитать по следующей формуле:

$$\text{Расход (фут}^3/\text{с)} = 0,8 \times \text{скорость поплавка (фут/с)} \times \text{площадь поперечного сечения потока (фут}^2\text{)}.$$

$$\text{Расход (м}^3/\text{с)} = 0,8 \times \text{м/с} \times \text{м}^2$$

Сбросы из трубопровода с открытым концом. Простейший метод измерения расхода при сбросе из трубопровода с открытым концом - это измерение продолжительности сброса. Таким методом можно измерять небольшой расход, как правило, не более 30 гал/мин (0,1 куб. м/мин), когда имеется возможность направить сбрасываемую воду в контейнер, емкость которого известна. В этом случае контейнер устанавливают ниже выпускного отверстия и измеряют время, необходимое для его заполнения. Такую процедуру повторяют не менее 3 раз.

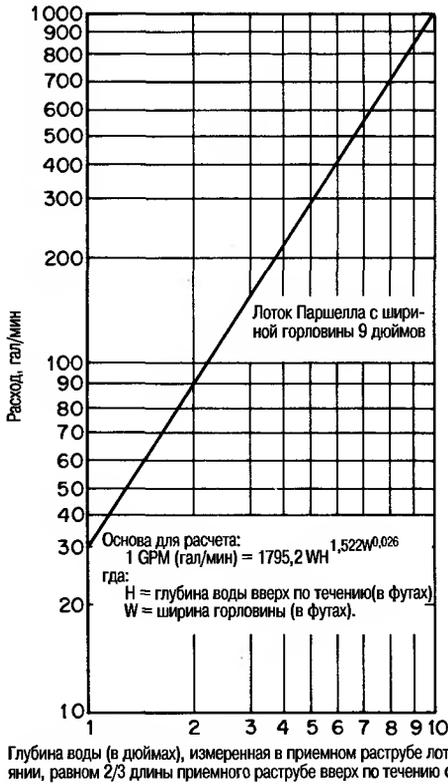


Рис. 7.14. График для определения расхода при использовании лотка Паршелла.

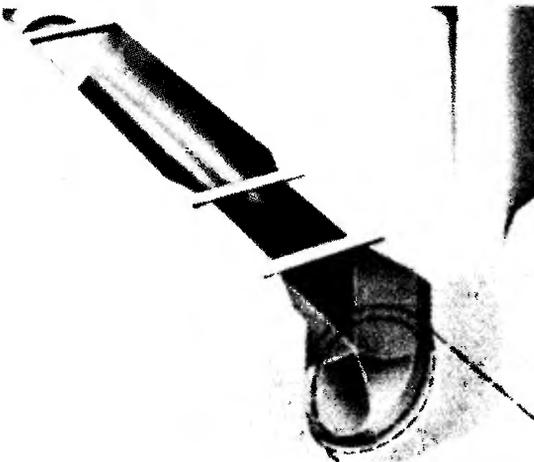


Рис. 7.15. Монтаж лотка заводского изготовления (снимок предоставлен F.B. Leopold Co.).

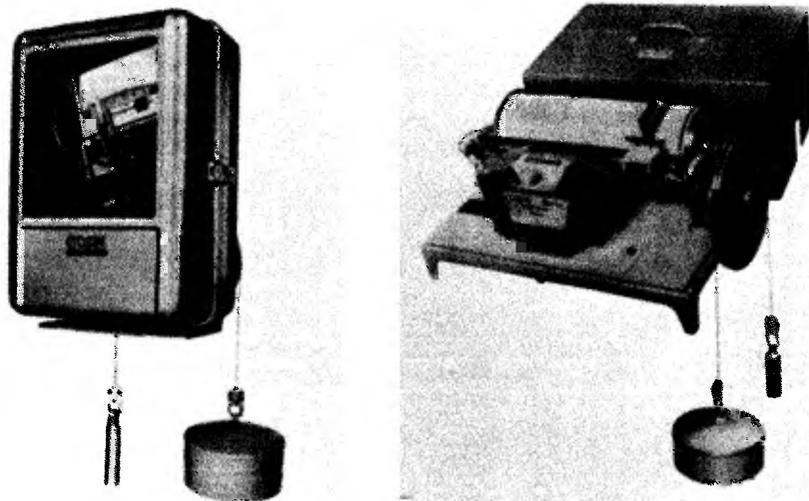


Рис. 7.16. Типичные устройства для измерения уровня при определении расхода воды при использовании измерительных водосливов и лотков (фотографии предоставлены Leupold & Stevens, Inc.).

При измерении больших объемов свободного потока из вертикальных трубопроводов в открытые отстойники применяется другой простой метод измерения расхода, при котором используется установленная в заглушке трубопровода

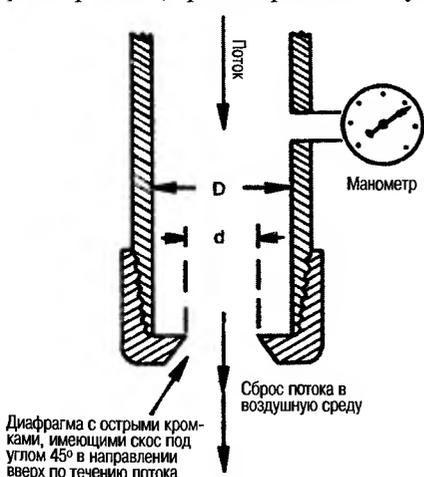
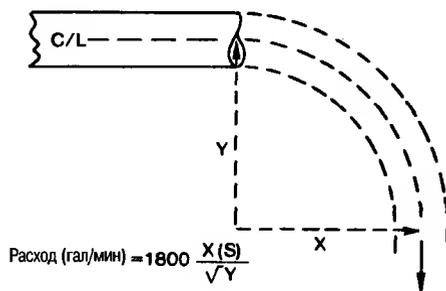


Рис. 7.17. Простой метод измерения расхода потока в канализационную систему или в открытый водоприемник при наличии в заглушке трубопровода открытой диафрагмы.

вода измерительная диафрагма, в которой просверлено отверстие со скошенными кромками, рис. 7.17.

Расход зависит от перепада давления при прохождении потока через диафрагму. Так как сброс потока осуществляется в воздушную среду, то расход при применении такой системы измерения прямо пропорционален корню квадратному из величины манометрического давления, полученной при измерении. При этом можно использовать график для определения расхода, приведенный ранее для плоских диафрагм (рис. 7.3).

Координатный метод измерения расхода применяется для определения расхода потока сточных вод, выходящего из горизонтального трубопровода, в тех случаях, когда имеется возможность контролировать сброс полного или частичного объема безнапорного потока. При применении такого метода не требуется установки каких-либо устройств или оборудования. На рис. 7.18 показано применение координатного метода измерения и расчета расхода.



где:

X = расстояние в футах

Y = расстояние в футах

S = площадь поперечного сечения (в кв. футах) трубопровода или части трубопровода, заполненного потоком.

Рис. 7.18. Измерения, необходимые для определения расхода координатным методом.

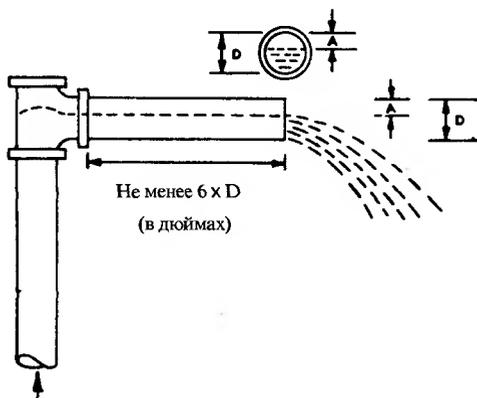


Рис. 7.19. Измерения, необходимые при применении метода с использованием Калифорнийской трубы

Метод с применением Калифорнийской трубы - это сравнительно точный метод измерения, при котором сброс воды осуществляется из открытого конца участка горизонтального трубопровода, длина которого равна шести диаметрам трубы. Например, если при этом методе измерения используется трубопровод диаметром 4 дюйма, то длина такого участка должна быть не менее 24 дюймов. Этот метод измерения расхода представлен на рис. 7.19. На графиках рис. 7.20 показана зависимость расхода от глубины воды и диаметра трубопровода, определяемых путем измерения.

Гравитационное течение (самотек) в частично заполненных каналационных трубопроводах. – Формула Мэннинга.

Формула Мэннинга, впервые появившаяся в 19 веке, широко используется для измерения расхода в самых различных открытых каналах, начиная от природ-

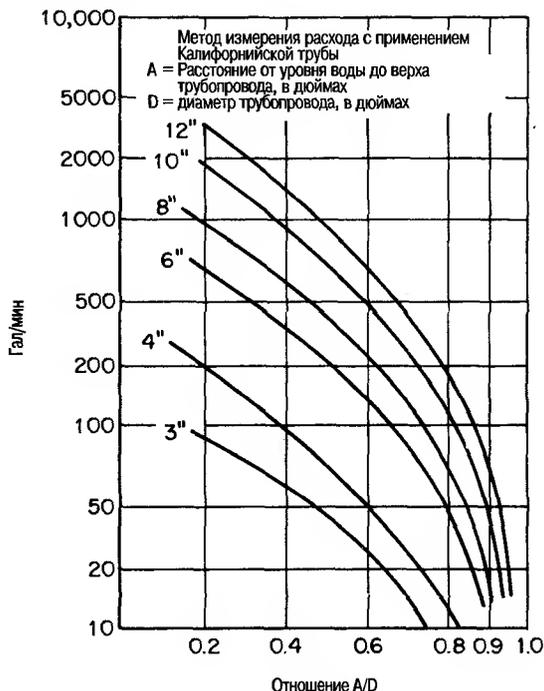


Рис. 7.20. График для определения расхода с применением Калифорнийской трубы

ного речного русла до открытого водовода и канализационного трубопровода, проложенного с уклоном. Особенно удобно пользоваться этой формулой в том случае, когда имеется возможность проверить величину расхода определенного потока каким-либо сравнительным методом измерения, так как после такой проверки канал сам по себе может рассматриваться как основное измерительное устройство, при этом расход изменяется в определенной зависимости от глубины воды в канале.

Если не использовать какой-либо сравнительный метод измерения (например, индикаторный метод с применением красящих веществ, описанный ниже), то по формуле Мэннинга можно определить лишь приблизительный расход, так как он зависит от таких неизвестных факторов, как неровности русла канала, наличие отложений и мусора на его дне, а также ям или изгибов, которые могли образоваться в результате просадки или смещения грунта вокруг канала.

На рис 7.21 указаны исходные данные, которые необходимы для определения расхода в частично заполненном и имеющем уклон канализационном трубопроводе по формуле Мэннинга. Следует выбрать участок трубопровода, на котором отсутствуют какие-либо препятствия, например, смотровые люки, которые радикально меняют форму трубопровода, а также изгибы или прогибы трубопроводов. Длина такого участка трубопровода должна быть не менее 200 футов (61 м).

В Таблице 7.4 указаны коэффициенты для расчета площади сечения потока A и гидравлического радиуса R на основе диаметра и отношения глубины воды к диаметру трубопровода.

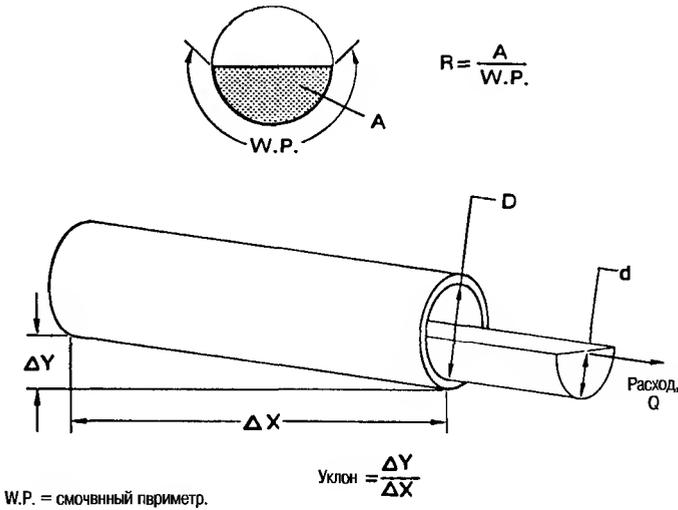


Рис. 7.21. Гравитационный поток в открытом трубопроводе.

Пользуясь рис. 7.21 и Таблицей 7.4, можно рассчитать расход по формуле Мэннинга следующим образом:

$$Q = 670 \times \frac{A R^{2/3} S^{1/2}}{n}$$

где: Q = расход в гал/мин

A = площадь поперечного сечения потока в кв. футах

R = гидравлический радиус в футах (отношение площади поперечного сечения потока к смоченному периметру трубы)

S = уклон в футах/фут или процентах/100

n = коэффициент Мэннинга.

Если для определения расхода не используется сравнительный метод, при котором коэффициент неровности n может быть фактически измерен для его дальнейшего использования, то возможна лишь приблизительная аппроксимация значений этого коэффициента (см. Таблицу 7.5).

Наиболее существенный недостаток коэффициента Мэннинга заключается в том, что в уравнении он не является постоянной величиной и изменяется при изменении глубины воды. Если стальной канализационный трубопровод заполнен лишь на 50%, возможно увеличение значения n на 15%, а при очень большой и очень малой глубине воды - его уменьшение на 15%.

Для того, чтобы показать применение формулы Мэннинга на примере, можно предположить, что мы имеем покрытый грязью канализационный трубопровод диаметром 36 дюймов, проложенный с уклоном 1 фут/100 футов ($S = 0,01$), по которому протекает поток сточных вод глубиной 27 дюймов. На основе значений, указанных в Таблице 7.5, и, исходя из того, что отношение $d/D = 0,75$, $A = 5,7$ кв. футов и $R = 0,9$ фута, можно рассчитать расход:

$$\text{Расход} = \frac{670 \times 5,7 \times 0,92/3 \times 0,11/2}{0,014} = 26000 \text{ гал/мин. (98,4 м}^3\text{/мин.)}$$

Таблица 7.4 Площадь поперечного сечения потока (A) и гидравлический радиус (R) при различной глубине потока (d)

d/D	A/D2	R/D	d/D	A/D2	R/D
0,01	0,0013	0,0066	0,51	0,4027	0,2531
0,02	0,0037	0,0132	0,52	0,4127	0,2561
0,03	0,0069	0,0191	0,53	0,4227	0,2591
0,04	0,0105	0,0262	0,54	0,4327	0,2620
0,05	0,0147	0,0326	0,55	0,4426	0,2649
0,06	0,0192	0,0389	0,56	0,4526	0,2676
0,07	0,0242	0,0451	0,57	0,4625	0,2703
0,08	0,0294	0,0513	0,58	0,4723	0,2728
0,09	0,0350	0,0574	0,59	0,4822	0,2753
0,10	0,0409	0,0635	0,60	0,4920	0,2776
0,11	0,0470	0,0695	0,61	0,5018	0,2797
0,12	0,0534	0,0754	0,62	0,5115	0,2818
0,13	0,0600	0,0813	0,63	0,5212	0,2839
0,14	0,0668	0,0871	0,64	0,5308	0,2860
0,15	0,0739	0,0929	0,65	0,5404	0,2881
0,16	0,0811	0,0986	0,66	0,5499	0,2899
0,17	0,0885	0,1042	0,67	0,5594	0,2917
0,18	0,0961	0,1097	0,68	0,5687	0,2935
0,19	0,1039	0,1152	0,69	0,5780	0,2950
0,20	0,1118	0,1206	0,70	0,5872	0,2962
0,21	0,1199	0,1259	0,71	0,5964	0,2973
0,22	0,1281	0,1312	0,72	0,6054	0,2984
0,23	0,1365	0,1364	0,73	0,6143	0,2995
0,24	0,1449	0,1416	0,74	0,6231	0,3006
0,25	0,1535	0,1466	0,75	0,6318	0,3017
0,26	0,1623	0,1516	0,76	0,6404	0,3025
0,27	0,1711	0,1566	0,77	0,6489	0,3032
0,28	0,1800	0,1614	0,78	0,6573	0,3037
0,29	0,1890	0,1662	0,79	0,6655	0,3040
0,30	0,1982	0,1709	0,80	0,6736	0,3042
0,31	0,2074	0,1755	0,81	0,6815	0,3044
0,32	0,2167	0,1801	0,82	0,6893	0,3043
0,33	0,2260	0,1848	0,83	0,6969	0,3041
0,34	0,2355	0,1891	0,84	0,7043	0,3038
0,35	0,2450	0,1935	0,85	0,7115	0,3033
0,36	0,2546	0,1978	0,86	0,7186	0,3026
0,37	0,2642	0,2020	0,87	0,7254	0,3017
0,38	0,2739	0,2061	0,88	0,7320	0,3008
0,39	0,2836	0,2102	0,89	0,7384	0,2996
0,40	0,2934	0,2142	0,90	0,7445	0,2980
0,41	0,3032	0,2181	0,91	0,7504	0,2963
0,42	0,3130	0,2220	0,92	0,7560	0,2944
0,43	0,3229	0,2257	0,93	0,7612	0,2922
0,44	0,3328	0,2294	0,94	0,7662	0,2896
0,45	0,3428	0,2331	0,95	0,7707	0,2864
0,46	0,3527	0,2366	0,96	0,7749	0,2830
0,47	0,3627	0,2400	0,97	0,7785	0,2787
0,48	0,3727	0,2434	0,98	0,7816	0,2735
0,49	0,3827	0,2467	0,99	0,7841	0,2665
0,50	0,3927	0,2500	1,00	0,7854	0,2500

Таблица 7.5 Приблизительные значения коэффициента Мэннинга

Конструкция трубопровода	Пределы значений n
Сварной стальной трубопровод	0,010-0,014
Спиральный стальной трубопровод	0,013-0,017
Гофрированный коллектор ливневых вод	0,021-0,030
Бетонный канализационный трубопровод с люками	0,013-0,017
Канализационные трубопроводы, покрытые грязью	0,012-0,016
Керамическая дренажная труба	0,011-0,017

Химические методы

Метод определения расхода на основе измерения конечной концентрации введенных химикатов, который может применяться как для открытых, так и для закрытых канализационных систем, предполагает ввод в протекающий поток постоянного количества соответствующего химиката и определение конечной концентрации этого химиката в нижнем течении потока. В этом случае приблизительный расход можно определить по формуле:

$$Q = \frac{2000 I}{C_1 - C_2}$$

где: Q = расход, гал/мин ($\times 3,785 =$ л/мин)

I = количество введенного химического вещества, фунтов/час ($\times 0,454 =$ кг/ч)

C_1 = концентрация химиката в верхнем течении (тот же химикат, что I), мг/л

C_2 = концентрация химиката в нижнем течении, мг/л

2000 = коэффициент преобразования.

Вводимый химикат должен обладать хорошей растворимостью в протекающей жидкой среде, должен быть совместим с другими присутствующими в этой среде ионами и инертным по отношению к ним, и, кроме того, должна существовать гарантия достаточно точного определения концентрации этого химиката путем несложного анализа. Следует обеспечить адекватное распределение и смешение химиката с потоком до места отбора проб в нижнем течении.

Следует начинать с ввода такого количества химиката, которое, согласно расчетам, обеспечивает повышение концентрации в анализируемом потоке на 100 мг/л. Например, для повышения концентрации NaCl на 100 мг/л требуется ввести эту соль в количестве примерно 5 фунтов/час (2,25 кг/час) при скорости потока 100 гал/мин (378 л/мин.).

Другие методы, основанные на вводе химических веществ

Если изменения фоновой концентрации NaCl в сточных водах настолько велики, что трудно определить ее увеличение при введении определенного количества соли, то можно применять метод, предполагающий различные способы разведения соли. Исследователь, вместо того чтобы вводить NaCl, может выбрать флуоресцирующее красящее вещество или элемент, не содержащийся в сточных водах (например, литий или какой-либо радиоактивный элемент). Если сточные воды не характеризуются высокой цветностью, то легче всего обнаружить флуоресцирующее красящее вещество.

При применении индикаторного метода с использованием красящих веществ готовят пробы с различным разведением красящего вещества (например, 1:1000, 1:10000 или 1:50000) и при помощи флуорометра проводится измерение интенсивности флуоресценции в разведенных пробах и в пробе, не содержащей красящего вещества. Затем проводится построение графика зависимости концентрации красящего вещества, выраженной в мг/л, от интенсивнос-

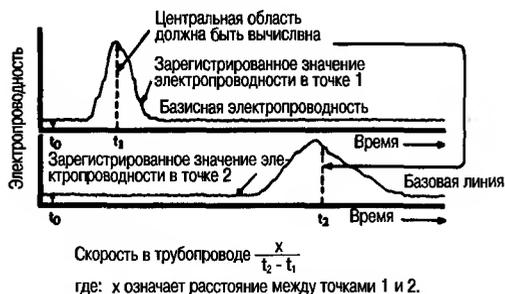


Рис. 7.22. Метод определения расхода путем измерения электропроводности требует точной дозировки вводимого химического вещества и измерения его концентрации. Этим методом можно определить расход в труднодоступных канализационных системах, для чего в каждом случае будет достаточно провести лишь одно измерение.

ти флуоресценции в разведенных пробах, по которому можно получить данные для определения концентрации красящего вещества при исследовании путем введения красящего вещества. При этом выбирают такое красящее вещество, которое не абсорбируется на твердых веществах, обычно содержащихся в сточных водах (например, Родамин (Rodamine WT*)), и вводят стандартный раствор красящего вещества в поток сточных вод в том месте, где может быть обеспечено адекватное смешение. Процедура анализа - такая же как при применении метода разведения солей.

Еще один метод, иногда применяемый для измерения расхода в отводящих трубопроводах, где не установлены измерительные приборы, заключается в измерении скорости перемещения добавки, введенной в поток. При введении добавки может наблюдаться заметное повышение электропроводности, как, например, при добавлении хлорида натрия, или цветности, как в случае добавления красящего вещества. Соль или красящее вещество вводят в верхнем течении потока в трубопроводе и тщательно измеряют время перемещения соли или пятна красителя между точками пробоотбора, находящимися на известном расстоянии друг от друга в нижнем течении. Приведенная на рис. 7.22 схема определения электропроводности иллюстрирует измерение времени, необходимого для прохождения введенной порции соли между двумя точками пробоотбора, в которых регистрируют средние значения электропроводности. При использовании обычных имеющихся на рынке регистрирующих флуорометров можно построить аналогичные графики для определения расхода при помощи введения красящего вещества.

Если ни один из вышеописанных методов не подходит, то можно определить расход подаваемой воды путем аппроксимации на основе данных о давлении в трубопроводе и характеристических кривых насосов, полученных путем измерений в расходном баке или путем измерения силы тока электродвигателя подающего насоса. Показания тока в амперах могут быть преобразованы для определения путем аппроксимации величины расхода потока на основе характеристической кривой насоса, полученной от его производителя. На более современных водоочистных сооружениях предусмотрены стационарные измерительные устройства для измерения расхода сточных вод и водопотребления. На многих давно эксплуатируемых водоочистных станциях такие устройства отсутствуют. В любом случае расход сточных вод часто отличается от объема по-

*) Производство компании DuPont Company

ступающей неочищенной воды за счет того, что сточные воды можно собирать не в закрытых системах трубопроводов, а в открытых канализационных системах или лотках.

Определение расхода отдельных подводящих водотоков

Если известен расход в коллекторе общесплавной канализации, то расход подводящих водотоков можно определить простым способом.

Для этого измеряют общий для всех водотоков параметр, например, электропроводность или температуру, а затем по приведенным ниже уравнениям рассчитывают расход на основе отношения измеренных в подводящих водотоках величин электропроводности или температуры. Это отношение указывается без единиц измерения.

$$Q_t = Q_1 + Q_2$$

$$Q_t \lambda_t = Q_1 \lambda_1 + Q_2 \lambda_2$$

или $Q_1 T_t = Q_1 T_1 + Q_2 T_2$

где: Q_t = общий расход потока
 Q_1 = расход первого водотока
 Q_2 = расход второго водотока
 λ = электропроводность
 T = температура

Отношение Q_1/Q_2 определяется путем подстановки и решения по следующей формуле:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\lambda_t - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \text{ или } \frac{(T_t - T_2)}{(T_1 - T_2)}$$

Например:

Расход потока в коллекторе (Q_t) = 498 гал/мин (1,89 куб. м/мин)

Электропроводность потока в коллекторе (λ_t) = 1120 мкСм

Электропроводность в первом водотоке (λ_1) = 1500 мкСм

Электропроводность во втором водотоке (λ_2) = 340 мкСм

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1120 - 340}{1500 - 1120} = 2,05$$

Расход первого водотока рассчитывают по следующей формуле:

$$Q_1 = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \times Q_t$$

Если $Q_2 = x$, то $Q_1 = 2,05x$ и

$$\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{2,05x}{2,05x + x} = \frac{2,05}{3,05}$$

$$Q_1 = \frac{2,05}{3,05} \times 498 = 335 \text{ гал/мин (1,27 м}^3\text{/мин)}$$

$$Q_2 = 498 - 335 = 163 \text{ гал/мин (0,62 м}^3\text{/мин)}$$

ОТБОР ПРОБ

Отбор представительных проб воды имеет важное значение для успешной реализации водохозяйственного проекта. В большинстве водохозяйственных систем эта процедура редко связана с какими-либо трудностями. Состав воды, по-

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

ступающей из водных источников, крайне редко претерпевает какие-либо быстрые изменения, имеющие постоянный или случайный характер. Даже состав поверхностных вод в период весенних проливных дождей обычно меняется не сразу, а постепенно, поэтому оператор водоочистой установки имеет возможность принять соответствующие меры. Оператор должен иметь в своем распоряжении климатологические данные за прошедшие периоды и составлять график отбора проб на основе метеорологических прогнозов в отношении количества осадков.

Иногда изменение состава воды наблюдается в тех случаях, когда водоснабжение города или предприятий осуществляется из нескольких источников, вода в которых имеет неодинаковый состав, и эти источники используются для водоснабжения по мере необходимости. В таких ситуациях также заранее известно, когда и какой источник будет использоваться, и с учетом этого составить график отбора проб.

Взвешенные твердые вещества

Если используются водотоки с относительно постоянным качеством воды, то наличие в воде взвешенных твердых веществ является одним из основных факторов, на которые следует обращать особое внимание. Взвешенные твердые вещества обычно перемещаются вдоль стенок распределительного трубопровода, поэтому в пробоотборной трубке, установленной таким образом, что ее отверстие находится в стенке распределительного трубопровода, может образоваться слишком большое скопление взвешенных твердых веществ и в этом случае содержание твердых веществ во взятой пробе не будет отражать фактическое содержание этих веществ в воде, протекающей по трубопроводу. Следовательно, в тех случаях, когда содержание взвешенных твердых веществ имеет важное значение, например, в промышленных конденсатных системах, пробоотборная трубка должна выступать так, чтобы ее отверстие находилось не вблизи от стенки, а внутри потока. Аналогичная ситуация наблюдается в открытых распределительных лотках, если в воде присутствуют плавающие примеси. После установки пробоотборной трубки в соответствии с вышеуказанными правилами всегда необходимо провести промывку трубопроводов и пробоотборных контейнеров, для того чтобы гарантировать отбор представительных проб.

Правильный отбор проб сточных вод какого-либо промышленного предприятия часто требует особого умения. Во-первых, для того чтобы правильно выбрать место отбора проб, необходимо хорошо знать канализационную систему. Например, в частично заполненном канализационном трубопроводе, протекающая вода имеет как бы три слоя: верхний слой содержит плавающие примеси, в центральном слое плавающие вещества и взвешенный в воде осадок могут отсутствовать, а в нижнем слое содержатся твердые вещества, выпавшие в осадок независимо от скорости потока воды в трубопроводе. По всей видимости, для отбора представительных проб необходимо турбулентное перемешивание потока выше по течению от места отбора проб. Так как не всегда можно обеспечить перемешивание, обычно принимают компромиссное решение: при отборе проб определяют, какие данные имеют наиболее важное значение для контроля заводских сточных вод.

Первый этап, связанный с оценкой характера изменчивости параметров анализируемой воды.

Первое, что нужно сделать при составлении графика отбора проб - это определить, какие измерительные приборы должны быть установлены для определения параметров анализируемой воды. Во-первых, следует установить автоматические приборы для регистрации электропроводности, pH и температуры воды в месте отбора проб, которые должны работать не менее, чем в течение 24 ча-

сов. Если показания этих приборов будут свидетельствовать об изменении параметров воды в широких пределах, то на основе данных, показывающих, как часто происходят эти изменения, можно определить периодичность отбора проб. Эти показания приборов могут характеризоваться определенной периодичностью, отражающей циклический режим работы промышленной установки; следует проверить, соответствует ли это действительности. Если показания приборов остаются сравнительно постоянными, то можно увеличить интервалы отбора проб.

Если постоянная регистрация электропроводности, pH и температуры не проводится, то отбор проб должен осуществляться вручную в соответствии с графиком, представленным в Таблице 7.6. Согласно такому плану, при котором требуются данные о расходе воды, отбор проб производится каждый час в течение всего рабочего дня.

Таблица 7.6 График контрольного отбора проб
(Примечание: на каждый галлон в минуту расхода водотока отбирают 1 мл пробы)

Время	Расход водотока в момент отбора пробы на станции, гал/мин						Смесь проб (отбираемых каждый час на станции*, мл)
	1	2	3	4	5	Суммарный расход	
09:00	15	105	70	0	180	370	370
10:00	2	90	55	75	175	397	397
11:00	8	90	100	60	175	433	433
12:00	6	90	150	0	205	445	445
13:00	10	95	45	10	160	320	320
14:00	10	105	45	25	175	360	360
15:00	1	100	50	35	170	356	356
16:00	5	110	150	30	165	460	460
17:00	6	160	160	10	170	446	446
18:00	10	105	105	50	200	460	460
19:00	15	110	110	55	210	480	480
20:00	2	90	90	70	190	442	442
21:00	3	75	75	70	195	428	428
22:00	8	60	60	15	170	343	343
23:00	10	105	105	30	160	405	405
24:00	12	120	120	40	165	437	437
Средний показатель	7,7	96	93	36	179	417	417
Суточная смесь проб, мл**	123	1535	1390	575	2865	6582	6582***

*) Почасовые смеси проб (серия Н или горизонтальная) получают путем отбора проб из каждого баллона в объеме, прямо пропорциональном расходу потока в момент пробоотбора [например, 1 мл/(гал/мин)], и их смешивания. Каждая отдельно взятая проба анализируется для определения запаха и цветности, а также осуществляется контроль pH и содержания твердых растворимых веществ или то и другое одновременно. Затем можно провести анализ смеси проб на содержание других компонентов, например, масла. Если объем смеси проб слишком мал для анализа, то для его увеличения следует из каждого баллона брать не менее 2 мл/(гал/мин).

**) Суточная смесь проб, получаемая на каждой пробоотборной станции тем же способом. Может быть проведен более тщательный анализ этой смеси с определением БПК, ХПК, содержания минеральных компонентов, особо токсичных веществ (например, цианидов с нефтеперерабатывающих установок) и т.д.

***) Путем объединения почасовых смесей проб можно получить общую суточную смесь проб, взятых на установке; для этого используются остатки после проведенных анализов, которые смешивают в одинаковом соотношении. Например, если объем пробы для анализа составлял всего лишь 100 мл, то для получения общей суточной смеси проб следует взять по 1/2 первоначального объема из каждой почасовой смеси, смешать и рассматривать эту смесь как общую суточную смесь проб.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

При анализе каждой пробы следует обратить внимание на ее внешний вид и проверить электропроводность. Если эти параметры имеют значительные отклонения от нормы, то следует также измерить рН и температуру. Затем берут определенный объем каждой пробы в прямо пропорциональной зависимости от расхода после места отбора пробы в момент ее отбора. Если в канализационный коллектор поступают сточные воды из нескольких канализационных трубопроводов, то по графику контрольного отбора проб можно определить, каким должен быть объем каждой пробы в прямо пропорциональной зависимости от расхода, для того чтобы получить почасовую смесь проб. Затем проводят более полный анализ этой смеси. Осуществляя отбор проб по этой методике в течение целого дня, можно построить график зависимости аналитических данных от времени отбора проб, по которому можно проверить данные, полученные на промышленной установке, и определить, какие технологические процессы могли стать причиной отклонения от нормальных значений таких параметров, как электропроводность, рН и температура. В Таблице 7.6 представлен план контрольного отбора проб в пяти точках пробоотбора из канализационных трубопроводов, идущих к общему магистральному коллектору. Для успешного выполнения такого плана должны быть известны данные о расходе в каждом подводящем трубопроводе, полученные путем измерения или при помощи надежных методов оценки.

Автоматические пробоотборники

Существуют самые различные типы пробоотборников, предназначенные для отбора проб в различных водных источниках. Приборы для отбора проб поверхностной воды могут применяться на любой заданной глубине. Полная программа отбора проб поверхностной воды включает пробоотбор на нескольких высотных отметках от поверхности воды до дна (рис. 7.23).



Рис. 7.23. Пробоотборник, используемый для анализа поверхностных вод, автоматически закрывается на предварительно заданной глубине.

Пробоотборники для сточных вод имеют особые характеристики в зависимости от характера сточных вод. Некоторые из этих устройств, например, пробоотборник, изображенный на рис. 7.24, предназначены для установки в гидрометрических лотках с точно известными характеристиками, например, в лотке Паршелла: пробоотборник имеет такую конфигурацию, при которой объем пробы, поступающей в каждом цикле в контейнер пробоотборника, прямо пропорционален расходу.



Рис. 7.24. Пробоотборник для отбора проб из лотка в объеме, прямо пропорциональном расходу (фотография предоставлена корпорацией Lakeside Equipment Corporation).

Другие пробоотборники, как, например, изображенные на рис. 7.25, срабатывают в заданной временной последовательности и данные анализа каждой пробы следует соотносить с графиком, составленным на основе показаний расходомера, таким образом, что пропорциональная расходу результирующая величина может быть получена из отдельных проб.

Имеются электрические, механические и пневматические пробоотборники. В каждом конкретном случае выбор соответствующего пробоотборника следует осуществлять с большой осторожностью с учетом рабочих условий на промышленной установке и характера анализируемых сточных вод. Для группы, проводящей гидрологические исследования, самая большая неудача - вернувшись через 24 часа после установки пробоотборника, обнаружить контей-



Рис. 7.25. Программируемый пробоотборник, предназначенный для периодического отбора проб сточных вод.

нер пробоотборника пустым, что может произойти из-за отсутствия электропитания или закупорки впускных отверстий и каналов, по которым поступает вода.

АНАЛИЗ

После отбора пробы до ее отправки в лабораторию ответственным лицом должны быть проведены визуальный контроль и некоторые измерения. При помощи визуального контроля определяется внешний вид пробы (цветность, помутнение, мутность, наличие хлопьев, масла на поверхности) и запах, а измерения проводятся только для свежих проб (температура, содержание растворенного кислорода и pH).

Имеется целый ряд справочников по методам анализа воды, в некоторых из них указаны упрощенные методы контрольных анализов, а также стандартные и сравнительные методы.

В Таблице 7.7 приведен перечень типичных методов анализа, проводимого с целью контроля и при полевых исследованиях. В большинстве случаев лаборатории контроля качества воды на городских и промышленных предприятиях оснащены всем необходимым оборудованием для проведения таких анализов. В процессе проведения исследований и технического обслуживания многие специалисты разработали современное оборудование для аналитического контроля в миниатюрном исполнении и в настоящее время многие важные анализы, указанные в Таблице 7.7, а именно анализы в целях контроля выполнения программ обработки воды, могут проводиться с использованием переносных комплектов аналитических приборов (рис. 7.26). В качестве примеров успешной миниатюризации оборудования и разработки переносных аналитических приборов можно назвать спектрофотометр, изображенный на рис. 7.27, а также мембранную технологию определения количества бактерий (см. рис. 7.28).

Таблица 7.7 Перечень методов химического анализа воды и сточных вод

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
Кислотность - суммарная	AP	Определение кислотности при помощи фенолфталеина. Результаты анализа выражены в пересчете на CaCO_3	Титрование титрованным раствором щелочи конечной точки титрования фенолфталеина	2	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Кислотность за счет присутствия свободных минеральных кислот	AM	Определение кислотности при помощи метилоранжа. Результаты анализа выражены в пересчете на CaCO_3	Титрование титрованным раствором щелочи конечной точки титрования метилоранжа или потенциометрическое - до $\text{pH} = 4,5$	2	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Щелочность - общая	M	Определение щелочности при помощи метилоранжа. Результаты анализа выражены в пересчете на CaCO_3	Титрование титрованным раствором кислоты до конечной точки титрования метилоранжа или потенциометрическое - до $\text{pH} = 4,5$	2	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Щелочность - гидроксид	O	Определение щелочности при помощи фенолфталеина После выделения карбоната в осадок. Результаты анализа выражены в пересчете на CaCO_3	Осаждение карбоната при помощи BaCl_2 . Титрование титрованным раствором кислоты до конечной точки титрования фенолфталеина.	2	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Щелочность - фенолфталеин	P	Определение щелочности при помощи фенолфталеина. Результаты анализа выражены в пересчете на CaCO_3	Титрование титрованным раствором кислоты конечной точки титрования фенолфталеина	2	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Алюминий (Al) - общее содержание	AL	Определение содержания растворимого и нерастворимого алюминия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,2	200	G	5 мл 10%-ной HNO_3 /литр

Алюминий (Al) – растворимый	AL2	Определение содержания растворимого алюминия	Фильтрация – атомная абсорбционная спектроскопия	0,2	200	G	Отсутствуют или же фильтруется фильтрат – пробы через ультра-тонкий фильтр 0,4 мкм и доведение 5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Аммиак (NH ₃)	NH3	Определение аммиачного азота, способного к выделению	Перетонка при pH = 9,5 с последующей обработкой реактивом Несслера или титрованием титрованным раствором кислоты	0,1	100	G	10 мл 10%-ной H ₂ SO ₄ /литр
Сурьма (Sb) – общее содержание	SB	Определение содержания растворимой и нерастворимой сурьмы	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Мышьяк (As) – общее содержание	AS	Определение содержания растворимого и нерастворимого мышьяка	Атомная абсорбционная спектроскопия – беспламенная (графитовая печь) или пламенная (подушечные гидриды)	0,002	100	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Барий (Ba) – общее содержание	BA	Определение содержания растворимого и нерастворимого бария	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,5	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Бериллий (Be) – общее содержание	BE	Определение содержания растворимого и нерастворимого бериллия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	BOD	Определение биохимического потребления кислорода	Разбавление – выдержка в течение 5 дней – определение содержания растворенного кислорода зондовым методом	5	1000	G	10 мл 10%-ной H ₂ SO ₄ /литр или охлаждение
Висмут (Bi) – общее содержание	BI	Определение содержания растворимого и нерастворимого висмута	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр

Таблица 7.7. Перечень методов химического анализа воды и сточных вод (Продолжение)

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
Бор (В)	В	Определение содержания растворимого и нерастворимого бора	Колориметрическое определение (циркумин) или титрование при помощи маннита	0,1	100	Р	отсутствуют
Бромид (Вr)	ВR	Определение концентрации бромид-ионов	Превращение в бромат - титрование с применением тисульфата натрия	2	1000	Р	отсутствуют
Кадмий (Сd) - общее содержание	CD	Определение содержания растворимого и нерастворимого кадмия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Кальций (Са) - общее содержание	CA	Определение содержания растворимого и нерастворимого кальция	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,08	50	Р	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Кальций (Са) - растворимый	CA2	Определение содержания растворимого кальция	Фильтрование - атомная абсорбция	0,08	50	Р	Отсутствуют или же требуется фильтрация пробы через ультра-тонкий фильтр 0,45 мкм и добавление 5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Углерод (С) - общее содержание	TC	Определение общего содержания углерода	Анализатор общего содержания углерода - инфракрасный детектор	1	100	G	отсутствуют
Углерод (С) - общее содержание органического углерода	TOC	Определение общего содержания органического углерода	Анализатор общего содержания органического углерода - инфракрасный детектор	1	100	G	10 мл 10%-ной H ₂ SO ₄ /литр
Цезий (Cs) - общее содержание	CS	Определение содержания растворимого и нерастворимого цезия	Атомная абсорбционная спектроскопия	1,0	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр

Хлорид (Cl)	CL	Определение концентрации раствора хлорида-иона	1	50	P	отсутствуют
Хром (Cr) – общее содержание	CR	Определение содержания растворимого хрома	0,01	50	G	5 мл 10%-ной HNO_3 /литр
Хром (Cr) – общее содержание	CR5	Определение содержания растворимого хрома в системах снабжения водой вышеступенчатой чистоты	0,005	50	G	5 мл 10%-ной HNO_3 /литр
Хром (Cr) – шестивалентный	CR6	Определение содержания шестивалентного хрома	0,01	50	G	отсутствуют
Хром (Cr) – трехвалентный	CR3	Определение содержания трехвалентного хрома	0,01	50	G	отсутствуют
Кобальт (Co) – общее содержание	CO	Определение содержания растворимого кобальта	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO_3 /литр
Цветность – АРНА	Q2	Определение цветности по АРНА	1 ед.	75	G	отсутствуют
Цветность – котловая вода	Q	Определение цветности котловой воды, содержащей органические вещества	1 ед.	50	G	отсутствуют
Химическое потребление кислорода (O_2)	COD	Определение содержания органических и окисляемых неорганических веществ	4	100	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр

Таблица 7.7. Перечень методов химического анализа воды и сточных вод (Продолжение)

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
Электропроводность	CON	Определение удельной электропроводности при температуре окружающей среды	Прибор для измерения электропроводности	1 мксм/см	50	P	Следует хранить пробу в холодном месте
Мель (Cu) – общее содержание	CU	Определение содержания растворимой и нерастворимой меди	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Мель (Cu) – растворимая	CU2	Определение содержания растворимой меди	Фiltrование атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	Отсутствуют или же требуется фильтрация пробы через ультратонкий фильтр 0,45 мкм и добавление 5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Цианид (CN) – свободный и связанный	CN	Определение содержания свободного и связанного цианида	Перегонка - кулонометрическое титрование (пирдин-барбитуровая кислота) или титрование с применением нитрата серебра	0,01	1000	G	Следует увеличить pH, как минимум, до 12 при помощи 1 н NaOH
Цианид (CN) – свободный	CN2	Определение содержания свободного цианида	Перегонка - кулонометрическое титрование (пирдин-барбитуровая кислота) или титрование с применением нитрата серебра	0,01	1000	G	Следует увеличить pH, как минимум, до 12 при помощи 1 н NaOH
Фторид (F) – свободный и связанный	F	Определение концентрации свободного и связанного фторид-иона	Перегонка – ион-селективный электрод	0,05	500	P	отсутствуют
Фторид (F) – свободный	F2	Определение концентрации иона свободного фторида	Ионоселективный электрод	0,05	100	P	отсутствуют

Золото (Au) – об- щее содержание	AU	Определение со- держания раство- римого и нерас- творимого золо- та	Атомная абсорб- ционная спектро- скопия	0,2	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Углеродороды – хлорированные растворители	HC	Определение со- держания хлори- стого метилена, хлороформа, 1,2- дихлорэтана, 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтилена, циклопропана, 1,1,2,2-тетрахлорэтил- ена, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 0-дихлор-бензола	Определение мето- дом газовой хро- матографии с применением пламенно-иониз- ационного детек- тора	10	100	G	Следует хранить пробу при t 4°C
Йод (I)	I	Определение кон- центрации йод- ид-ионов	Превращение в йодат - титрова- ние с применением тиосульфата натрия	2	1000	P	отсутствуют
Железо (Fe) – об- щее содержание	FE	Определение со- держания раство- римого и нерас- творимого желе- за	Атомная абсорб- ционная спектро- скопия	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Железа (Fe) – рас- творимое	FE2	Определение со- держания раство- римого железа	Фильтрование - атомная абсорб- ционная спектро- скопия	0,1	50	G	Отсутствуют или же требуются фильтрация про- бы через ультра- тонкий фильтр 0,45 мкм и дообав- ление 5 мл 10%- ной HNO ₃ /литр
Железо (Fe) – об- щее содержание	FES	Определение со- держания раство- римого и нерас- творимого желе- за в системах снабжения водой высокой степени чистоты	Колориметричес- кое определение – метод с приме- нением ферроце- на	0,01	50	специальный	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Свинец (Pb) – об- щее содержание	PB	Определение содер- жания раство- римого и нерас- творимого свинца	Атомная абсорб- ционная спектро- скопия	0,05	100	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр

Таблица 7.1. Перечень методов химического анализа воды и сточных вод (Продолжение)

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
Литий (Li) – общее содержание	LI	Определение содержания растворимого и нерастворимого лития	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	P	отсутствуют
Магний (Mg) – общее содержание	MG	Определение содержания растворимого и нерастворимого магния	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,02	50	P	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Магний (Mg) – растворимый	MG2	Определение содержания растворимого магния	Фильтрование – атомная абсорбционная спектроскопия	0,02	50	P	Отсутствуют или же требуется фильтрация пробы через ультратонкий фильтр 0,45 мкм и добавление 5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Марганец (Mn) – общее содержание	MN	Определение содержания растворимого и нерастворимого марганца	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,05	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Ртуть (Hg) – общее содержание	HG	Определение содержания растворимой и нерастворимой ртути	Бесшламенная атомная абсорбционная спектроскопия (поглощение холодным паром)	0,0001	150	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Молибден (Mo) – общее содержание	MO	Определение содержания растворимого и нерастворимого молибдена	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Никель (Ni) – общее содержание	NI	Определение содержания растворимого и нерастворимого никеля	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Нитрат (NO ₃)	NO3	Определение концентрации нитрат-ионов	Восстановление калмием – колориметрическое определение (диазотирование)	1	100	G	10 мл 10%-ной H ₂ SO ₄ /литр
Нитрит (NO ₂)	NO2	Определение концентрации нитрит-ионов	Колориметрическое определение (диазотирование)	0,1	100	G или P	10 мл 0,4%-ного HgCl ₂ /литр

Азот (N) - метод определения по Кьельдало	KJ	Определение содержания азота в образце аммиачного азота	Перегивание по Кьельдало - перегонка образцов реактивов Несследа или титрование с последующим стандартного раствора кислоты	0,1	50	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр
Азот (N) - органический	NO	Определение общего содержания связанного аммиачного азота	Выделение свободного аммиака по перегиванию по Кьельдало - перегонка реактивом Несследа или титрование с последующим стандартного раствора кислоты	0,1	50	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр
Масло и жиры - фреон	OIL	Определение содержания фреона - хлорфторуглеродов при t 70°C	Подкисление - экстракция фреоном в системе "жидкость - жидкость" - гравиметрический анализ	1	1000	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр
Масло и жиры - гексан	HE	Определение содержания гексана - нелетучие при t 70°C	Подкисление - экстракция гексаном в системе "жидкость - жидкость" - гравиметрический анализ	1	1000	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр
Масло и жиры - экстракция в аппарате Сокслета - гексан	SHE	Определение содержания гексана - нелетучие при t 70°C	Подкисление - экстракция гексаном в аппарате Сокслета - гравиметрический анализ	1	1000	G	10 мл 10%-ной H_2SO_4 /литр
Пестициды - хлорированные	DDT	Определение содержания дихлорфенилтрихлорметана (DDT), дихлордифенилдихлорэтана (DDD), дихлордифенилэтилена (DDE) и других известных технических токсичных веществ	Экстракция - опделение методом газовой хроматографии с применением электронозахватного детектора	0,001	1000	G,	отсутствуют с крышкой, имеющей прокладку из фольги

Таблица 7.7 Перечень методов химического анализа воды и сточных вод (Продолжение)

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мкг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
pH	pH	Измерение активности ионов водорода в водном растворе	pH-метр со стеклянным электродом	0,1 ед. pH	50	G или P	отсутствуют
Фенолы	PHE	Определение содержания фенолов путем реакции с 4-аминоантипирином	Перегонка - колориметрическое определение (4-аминоантипирин)	0,001	100	G	5 мл 20%-ного CuSO_4 . Следует уменьшить pH до 4, при этом H_2PO_4^- . Хранить пробу в холодном месте. Следует незамедлительно направлять пробу в лабораторию
Фосфор (P) - общее содержание	D4	Определение общего содержания органического и неорганического фосфора	Окисление персульфатом - обратная реакция - колориметрическое определение	0,03	100	P	10 мл 0,4%-ного HgCl_2 /литр
Фосфор (P) - общее содержание неорганического фосфора	D2	Определение содержания в растворе простых и сложных орто- и полифосфатов	Обратная реакция в кислой среде - колориметрическое определение	0,03	100	P	10 мл 0,4%-ного HgCl_2 /литр
Фосфор (P) - растворимый, неорганический	D2S	Определение содержания растворимых орто- и полифосфатов	Фильтрование - обратная реакция - колориметрическое определение	0,03	100	P	10 мл 0,4%-ного HgCl_2 /литр
Фосфор (P) - орто	D	Определение содержания растворимого ортофосфата	Колориметрическое определение	0,03	25	P	10 мл 0,4%-ного HgCl_2 /литр
Платина (Pt) - общее содержание	PT	Определение содержания растворимой и нерастворимой платины	Атомная абсорбционная спектроскопия	2	50	G	5 мл 10%-ной HNO_3 /литр
Полхлорированные дифенилы (PCB)	PCB	Определение содержания в сравнении с PCB Агостог 1221 1242 1248, 1254 и 1260	Экстракция - определение методом газовой хроматографии с применением электронно-захватного детектора	0,001	1000	G с крышковой мешочной прокладкой из фольги	отсутствуют

Калий (K) – общее содержание	K	Определение растворимого и нерастворимого калия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	P	отсутствуют
Селен (Se) – общее содержание	SE	Определение растворимого и нерастворимого селена	Атомная абсорбционная спектроскопия – беспламенная (графитовая печь) или пламенная (получение гидроксида)	0,002	100	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Двуокись кремния (SiO ₂)	SI	Определение содержания двуокиси кремния, реагирующей с молибдатом	Колориметрическое определение молибдата аммония с восстановителем в 1-аминно-2-нафтаол-4-сульфоокислоту	0,1	25	P	отсутствуют
Двуокись кремния (SiO ₂)	SI5	Определение содержания двуокиси кремния, реагирующей с молибдатом, в системах снабжения водой высокой степени чистоты	Колориметрическое определение молибдата аммония с восстановителем в 1-аминно-2-нафтаол-4-сульфоокислоту	0,001	100	P	отсутствуют
Серебро (Ag) – общее содержание	AG	Определение содержания растворимого и нерастворимого серебра	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Натрий (Na) – общее содержание	NA	Определение содержания растворимого и нерастворимого натрия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	P	отсутствуют
Твердые вещества – общее содержание	TS	Определение остаточного содержания фильтрующихся и нефилтрующихся твердых веществ – нестучные при t 180°C	Гравиметрический анализ – сушка при t 180°C	5	200	G	отсутствуют
Твердые вещества – общее содержание растворенных твердых веществ (общее содержание)	TDS	Определение остаточного содержания фильтрующихся твердых веществ – нестучных при t 180°C	Фильтрация через милли-пористый фильтр – гравиметрический анализ высушенного при t 180°C фильтра	5	200	G	отсутствуют

Таблица 7.7) Перечень методов химического анализа воды и сточных вод (Продолжение)

Анализ	Условное обозначение	Полное название	Метод	Нормальный предел чувствительности, мг/л	Объем пробы, мл	Контейнер*	Особые условия для сохранения пробы
Твердые вещества – общее содержание летучих твердых веществ	TSF	Определение остаточного содержания после обзо-ливания при t 550°C	Гравиметрический анализ – обзоливание при t 550°C	5	200	G	отсутствуют
Твердые вещества – общее содержание взвешенных твердых веществ (взвешенные вещества)	SS	Определение остаточного содержания нефельтруюшихся твердых веществ – летучие при t 105°C	Фильтрование через миллипористый фильтр – гравиметрический анализ – сушка при t 105°C	5	200	G	отсутствуют
Твердые вещества – взвешенные летучие твердые вещества	SSV	Определение остаточного содержания нефельтруюшихся твердых веществ – летучие при t 550°C	Фильтрование через миллипористый фильтр – гравиметрический анализ – обзоливание при t 550°C	5	200	G	отсутствуют
Твердые вещества – общее содержание летучих твердых веществ	TSV	Определение остаточного содержания твердых веществ, летучих при t 550°C	Нахождение разности между общим содержанием твердых веществ (TS) и общим содержанием нелетучих твердых веществ (TSF)	5	200	G	отсутствуют
Твердые вещества – осаждаемые	SET	Определение содержания твердых веществ, осаждаемых за 5 минут и за 1 час	Конический отстойник Имхоффа	1	1000	G	отсутствуют
Стронций (Sr) – общее содержание	SR	Определение содержания растворимого и нерастворимого стронция	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Сульфат (SO ₄)	SO4	Определение содержания растворимого сульфата	Нефелометрия	2	50	P	отсутствуют
Сульфид(ы)	H2S	Определение концентрации сульфид-ионов	Выделение – йодометрическое титрование или колориметрическое определение (метилсеновый голубой)	0,1	1000	G	5 мл 24%-ного Zn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ /литр

Поверхностно-активные вещества – анионные	ABS	Определение содержания веществ, активных по отношению к метиленовому голубому	Колориметрическое определение (метиленовый голубой и экстракция хлороформом)	0,01	200	G	отсутствуют
Таллий (Tl) – общее содержание	TL	Определение содержания растворимого и нерастворимого таллия	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Тиосульфат	THI	Определение концентрации тиосульфат-ионов	Йодометрия	1	200	G	отсутствуют
Олово (Sn) – общее содержание	SN	Определение общего содержания растворимого и нерастворимого олова	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Титан (Ti) – общее содержание	TI	Определение общего содержания растворимого и нерастворимого титана	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Мутность	ITU	Определение рассеяния света в нефелометрических единицах мутности (NTU)	Нефелометрия	0,1 NTU	50	G или P	отсутствуют
Ванадий (V) – общее содержание	V	Определение общего содержания растворимого и нерастворимого ванадия	Атомная абсорбционная спектроскопия	1	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Цинк (Zn) – общее содержание	ZN	Определение общего содержания растворимого и нерастворимого цинка	Атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Цинк (Zn) – растворимый	ZN2	Определение содержания растворимого цинка	Фильтрование – атомная абсорбционная спектроскопия	0,01	50	G	Отсутствуют или же требуются фильтрация пробы через ультра-тонкий фильтр 0,45 мкм и добавление 5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр
Цирконий (Zr) – общее содержание	ZR	Определение общего содержания растворимого и нерастворимого циркония	Атомная абсорбционная спектроскопия	5	50	G	5 мл 10%-ной HNO ₃ /литр

*) P – полиэтилен; G – стекло

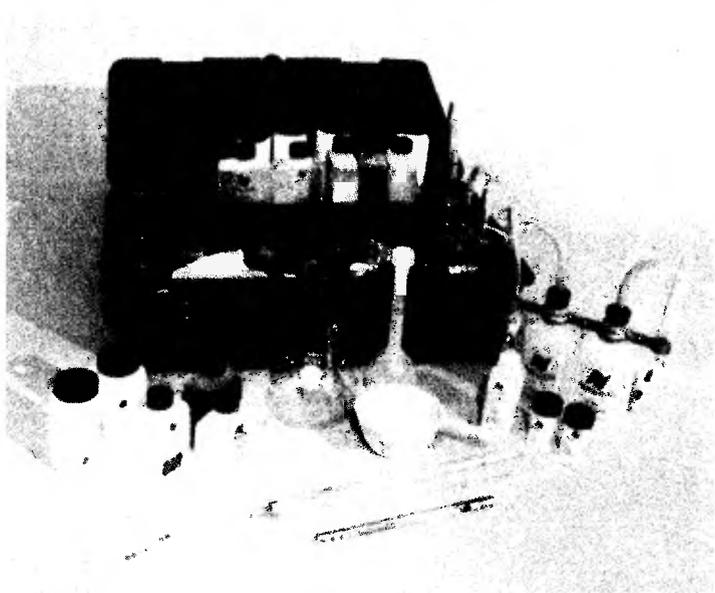


Рис. 7.26. Один из переносных комплектов лабораторных приборов, используемых для исследований на промышленных предприятиях и в полевых условиях, а также для мониторинга.



Рис. 7.27. Миниатюрный спектрофотометр, используемый для проведения самых различных анализов в лаборатории и в полевых условиях (фотография предоставлена компанией *Bausch & Lomb*).



Рис. 7.28. Микробы собирают и культивируют при помощи легко выращиваемой предварительно обработанной питательной среды. На пробоотборник нанесена мелкая сетка, позволяющая подсчитать число колоний (фотография предоставлена Millipore Corporation).

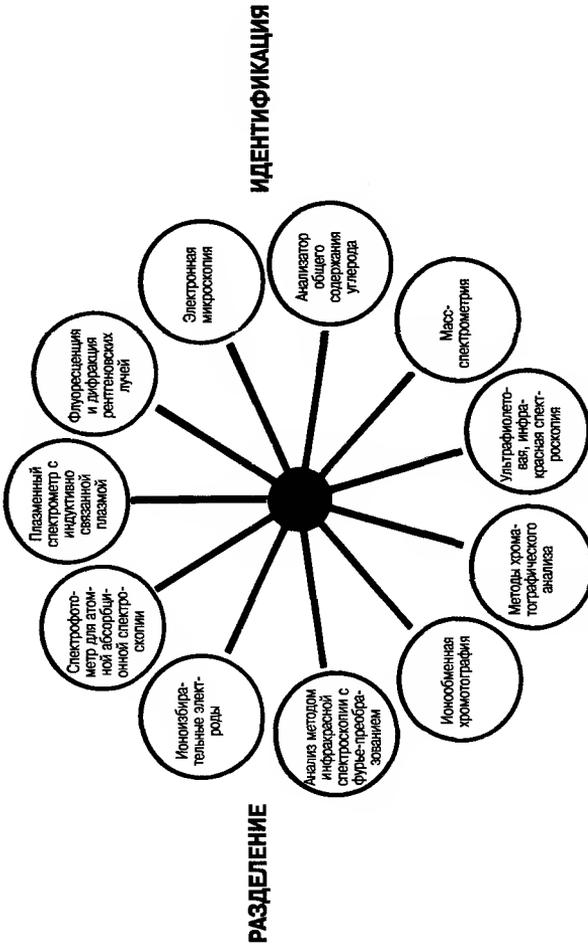
В перечне методов химического анализа, приведенном в Таблице 7.7, не указано специальное аналитическое оборудование, например, измерители коррозии, образцы для коррозионных испытаний, приборы для определения качества пара и регистраторы pH, электропроводности и температуры.

Многие из этих аналитических методов контроля представляют собой различные варианты стандартных методов, приемлемые для нормирующих органов. Если цель пробоотбора – регистрация параметров воды, то анализ проводится стандартными методами, и взятая проба, как правило, направляется в лабораторию контроля качества воды, где имеется все оборудование, необходимое для анализа. На рис. 7.29 показано применение в такой лаборатории специального оборудования для анализа воды и образованных водой отложений.

При анализе качества воды водных источников и сточных вод химикам-аналитикам постоянно приходится решать все новые задачи. Имеется в виду не только необходимость постоянного расширения спектра анализируемых компонентов, но и потребность в обнаружении компонентов, присутствующих в воде в малых концентрациях. Большое значение для быстрой и точной идентификации загрязняющих примесей в воде приобретают аналитические приборы.

Для анализов с целью определения содержания в воде и сточных водах неорганических веществ имеются методики, разработанные много лет назад. Однако, в процессе совершенствования технологий, применяемых в аналитической химии, постоянно появляются новые и более чувствительные методики и приборы для измерения содержания неорганических компонентов в воде. Наглядным примером является применение индуктивно связанной аргоновой плазмы (ICAP). Такой источник возбуждения для оптического эмиссионного спектрометра, рассчитанного на непосредственное снятие показаний, гарантирует высокую чувствительность при количественном определении, обеспечивая возможность одновременно определять концентрацию не менее, чем 50 элементов. Такое совершенствование технологий в сочетании с глубокой озабоченно-

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Рис. 7.29. Различные устройства и методы, обычно применяемые для анализа воды

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

стью относительно последствий воздействия на здоровье человека даже очень небольших концентраций неорганических веществ в питьевой воде и продуктах питания способствует постоянному повышению уровня развития аналитической химии.

В то же время все большее внимание уделяется обнаружению и определению содержания в воде органических веществ. Забота о здоровье человека является стимулом к расширению разработок нового оборудования для анализа содержания органических веществ в воде. Проведенные в последнее время исследования и разработка более сложных и эффективных приборов для анализа содержания органических веществ и их молекулярной структуры способствовали получению большого объема ценной информации. В настоящее время в институ-тских, государственных, промышленных и медицинских лабораториях продолжают широко исследования в этой области.

Ниже приведено краткое описание некоторых приборов, используемых для анализа воды, а также указано, какие типы загрязняющих веществ и концентрации можно определить с помощью этих приборов. В данном разделе аналитические приборы отнесены к двум группам в зависимости от их основного назначения, а именно, приборы для определения содержания неорганических и органических веществ, однако, большинство из них может применяться для анализа как органических, так и неорганических веществ.

Анализ содержания неорганических веществ

Атомная абсорбционная спектроскопия (рис. 7.30). Такой метод как атомное поглощение может использоваться для определения содержания конкретных металлов как в водных, так и в других системах. Благодаря высокой чувствительности и способности к обнаружению самых различных катионов и металлов этот метод является единственным в своем роде методом анализа воды.

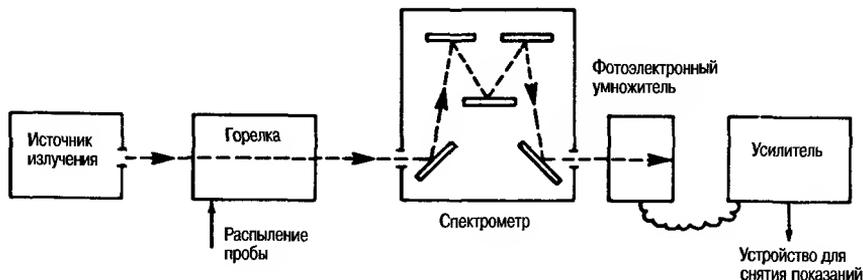


Рис. 7.30. Упрощенная схема абсорбционного спектрофотометра.

Прибор для анализа этим методом имеет несложную конструкцию, удобную в эксплуатации. Меняя уровни чувствительности этого прибора, можно определить концентрацию примерно 68 различных элементов, составляющую несколько мг/л и меньше. Точность измерения составляет $\pm 5\%$. В сравнении с мокрыми методами анализа этот метод почти не подвержен мешающим воздействиям и значительно сокращает время анализа. По мере возрастания необходимости в измерении концентрации тяжелых металлов в различных водотоках этот метод получает все большее распространение.

При помощи атомных абсорбционных спектрофотометров можно проводить следующие анализы:

1. Неочищенная вода: следы металлов и жесткость
2. Соляные растворы и соли: тяжелые металлы и следы других примесей
3. Очищенные сточные воды предприятий: загрязняющие примеси таких металлов, как Cr, Sn, Mn, Pb и Hg.
4. Очищенная вода: жесткость (до 0,1 ppm), Fe и Cu.

Оптическая эмиссионная спектрография (рис. 7.31). Принцип действия оптического эмиссионного спектрографа аналогичен принципу действия абсорбционного спектрофотометра. Это – прибор для качественного и количественного элементного анализа твердых, жидких и газообразных веществ. Он уже много лет используется для измерения низких концентраций и концентраций микропримесей элементов в различных веществах при осуществлении контроля и в научно-исследовательских целях. Этот прибор широко используется для контроля качества металлов на предприятиях по производству стали, алюминия и на других предприятиях металлургической отрасли. Благодаря усовершенствованию конструкции прибора и наличию аналитических методик для анализа растворов путем оптической эмиссии этот метод может эффективно использоваться для анализа проб воды.



Рис. 7.42. Оптический эмиссионный спектрограф.

В последние годы в качестве источника возбуждения оптической эмиссии начали использовать индуктивно связанную аргоновую плазму (ICAP), и этот метод сразу стал широко применяться для анализа воды. ICAP является очень надежным возобновляемым источником возбуждения, обеспечивающим возможность определения концентрации порядка нескольких микрограмм/литр (частей/миллиард). При использовании ICAP для спектрографа с непосредственным отсчетом показаний требуется не более 1 минуты для количественного определения 50 элементов одновременно. Кроме того, многие имеющиеся на рынке приборы, оснащены сканирующим фотоэлектронным умножителем, что дает возможность использовать спектрограф для определения концентрации других элементов без прямого отсчета показаний.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

Ионоселективные электроды (рис. 7.32). Различные типы ионоселективных электродов успешно применяются для анализа воды путем прямого потенциометрического измерения содержания конкретных ионов в водных системах. Кроме того, они могут использоваться в качестве детекторов конечной точки потенциометрического титрования. Эти электроды реагируют только на вещества в ионной форме, поэтому при их использовании иногда требуется специально приготовленная проба. Например, при использовании электрода, избирательного по отношению к ионам цианида, сначала необходим процесс перегонки пробы для разрушения сложной структуры пианидов металлов, которые невозможно обнаружить при помощи электрода.

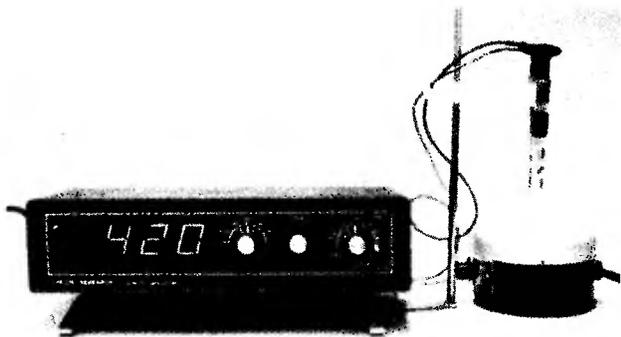


Рис. 7.32. Ионоселективный электрод с выходным измерительным устройством.

Особенно важное значение имеют электроды, избирательные по отношению к анионам, так как химические методы, применявшиеся ранее для анализа анионов, требуют больших затрат времени. Существуют электроды, избирательные по отношению к таким анионам, как анионы сульфида, фторида, цианида и нитрата. При помощи таких электродов можно постоянно контролировать содержание конкретных анионов в водной системе, по аналогии с общепринятым мониторингом pH при помощи соответствующих электродов.

Ионоизбирательные электроды, также как и электроды для определения pH, срабатывают в зависимости от потенциала, возникающего при прохождении ионов через тонкую мембрану, за счет различной концентрации анализируемых ионов по обеим сторонам ионопроводящего тонкого слоя. Концентрация в пределах электрода остается постоянной, а потенциал меняется в зависимости от концентрации ионов в пробе.

Ионообменная хроматография. В последние годы для анализа воды стали широко применять ионные хроматографы. Метод ионной хроматографии заключается в том, что пробу воды вводят в ионообменную хроматографическую колонку, где происходит разделение различных компонентов пробы при помощи элюирующего растворителя. Для того чтобы обеспечить такое разделение в нужном объеме, систему растворителя и носитель следует выбрать из множества имеющихся материалов для проведения конкретного анализа. Таким способом проводится разделение компонентов в соответствии с их относительным средством к среде колонки и системе растворителя. После элюирования компонентов повышается их проводимость, после чего они проходят через очень чувствительный мост для измерения малых сопротивлений. Ионный хроматограф

является чувствительным избирательным прибором для определения содержания многих соединений в природных водах и может быть приспособлен для проведения других анализов в водных системах.

Флуоресценция и дифракция рентгеновских лучей (рис. 7.33, 7.34). Флуоресценция под действием рентгеновских лучей широко используется для анализа образованных водой отложений и продуктов коррозии в различных системах промышленного водоснабжения. При использовании метода, основанного на флуоресценции под действием рентгеновских лучей, в сочетании с некоторыми методами химического анализа можно получить полную картину таких отложений. При анализе сточных вод флуоресцентный метод используется для характеристики частиц веществ, выделенных из пробы путем фильтрования.

Дифракция рентгеновских лучей используется для идентификации кристаллических веществ в отложениях, образованных водой. На основе результатов флуоресцентного элементного анализа можно сделать вывод о присутствии одной из нескольких кристаллических структур и путем анализа этой структуры можно получить ключ к разгадке механизма образования отложений. Возможности применения дифракции рентгеновских лучей для обнаружения органических веществ ограничены.

Метод, основанный на флуоресценции под действием рентгеновских лучей, заключается в том, что проба воды под действием высокоинтенсивного рентгеновского излучения, начинает флуоресцировать, что позволяет получить линейчатые рентгеновские спектры элементов, содержащихся в пробе. В приборе происходит дисперсия этих спектров, что позволяет на основе спектральных линий решать конкретные задачи анализа. Что касается метода анализа на основе дифракции рентгеновских лучей, то в этом случае кристаллическое вещество является для рентгеновских лучей трехмерной дифракционной решеткой. В результате преломления рентгеновских лучей получают дифрактограмму, образованную различными группами параллельных плоскостей, которые характеризуют кристаллическую решетку.

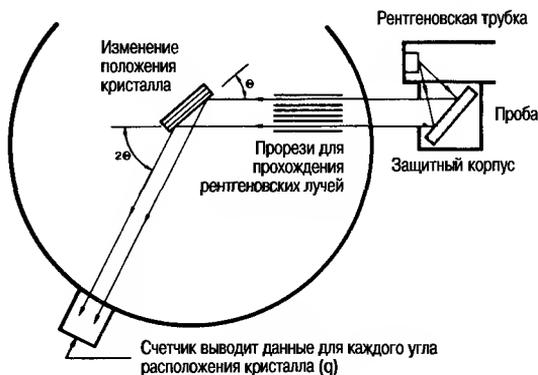


Рис. 7.33. Флуоресценция пробы под действием рентгеновских лучей.

Пламенно-эмиссионный метод. Спектроскопия на основе испускательной способности пламени представляет собой чувствительный метод быстрого анализа для определения содержания щелочных металлов в воде. По сравнению с атомной абсорбционной спектроскопией этот метод обладает меньшей чувствительностью и в большей степени подвержен мешающим воздействиям, однако, для проведения анализа таким методом требуется в два раза меньше времени.

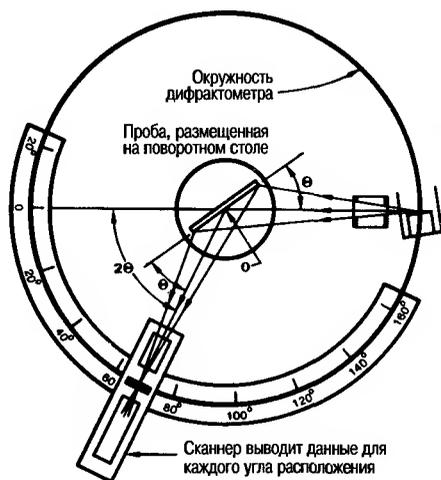


Рис. 7.34. Схема прибора, в котором используется дифракция рентгеновских лучей.

Спектрофотометрия видимой части спектра и ультрафиолетовая спектрофотометрия. Эти методы, особенно спектрофотометрия видимой части спектра, применяются уже в течение многих лет и широко используются в настоящее время. Их значение для измерения содержания многих неорганических компонентов в воде неосценимо. Кроме того, при помощи этих методов иногда проводятся анализы содержания органических веществ, в первую очередь, в ультрафиолетовой области.

Методы микроскопии. Химики-аналитики используют различные методы микроскопии для определения содержания твердых частиц в воде. Сначала эти частицы следует выделить путем фильтрования или какими-либо другими способами. Для идентификации твердых веществ широко применяется оптическая микроскопия. Современные микроскопы обычно обеспечивают увеличение в 2000 раз. Опытный специалист часто может определить химический состав твердых частиц путем простого анализа под микроскопом. Для того чтобы убедиться в присутствии каких-либо элементов, иногда приходится добавлять в анализируемую пробу определенные реактивы.

В результате последних разработок в области электронной микроскопии методы микроскопии стали широко применяться в гидрохимии. При анализах воды используются просвечивающие электронные микроскопы и сканирующие электронные микроскопы.

Просвечивающий электронный микроскоп (ТЭМ) (рис. 7.35). Просвечивающий электронный микроскоп применяется для непосредственного визуального наблюдения микрочастиц, сохраняющих устойчивость в условиях высокого вакуума. При помощи этого микроскопа можно определить форму и структуру (морфологию) жестких поверхностей изделий из керамики, металлов, пластмасс, волокон и других органических и неорганических твердых веществ, выделенных из воды. Пределы увеличения ТЭМ: в 220 раз – в 1000000 раз при разрешающей способности 2 ангстрема.

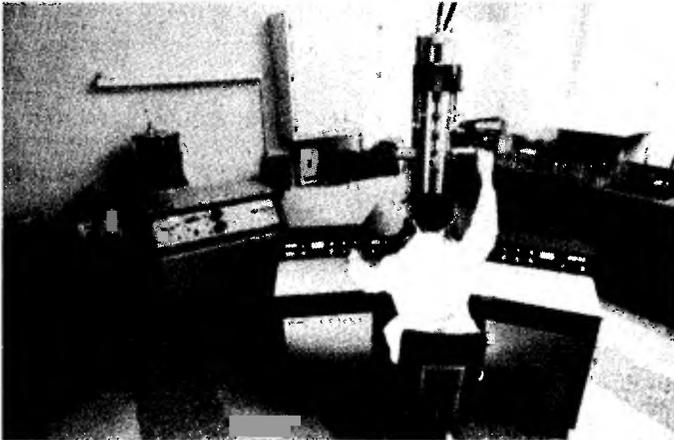


Рис. 7.35. Элементы конструкции просвечивающего электронного микроскопа.

Сканирующий электронный микроскоп (РЭМ). Сканирующий электронный микроскоп может использоваться для исследования морфологии микрочастиц таких веществ, как различные виды глины, споры, пыльца и донные осадки. Возможно определение размеров частиц в пределах 0,05 - 100 мкм. Пределы увеличения РЭМ: в 20 раз – в 200000 раз при разрешающей способности 100 ангстрем. Этот прибор широко используется для анализа микрочастиц, содержащихся в воде (рис. 7.36).



Рис. 7.36. Диатомовые водоросли и ил, наблюдаемые под растровым электронным микроскопом, с увеличением в 1000 раз.

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

РЭМ и ТЭМ могут быть оснащены рентгеновскими детекторами для определения элементов, находящихся в той части пробы, на которую направлен рентгеновский пучок микроскопа (рис. 7.37).

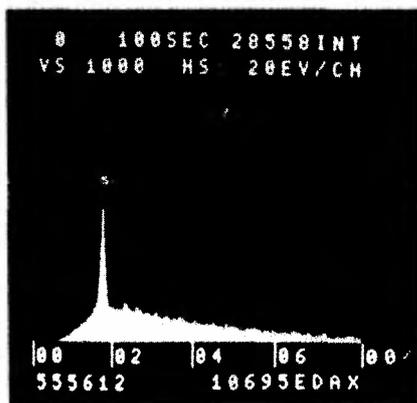
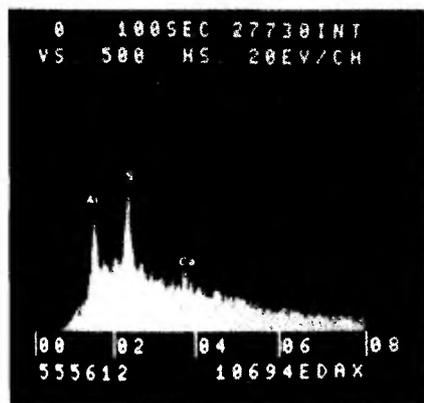
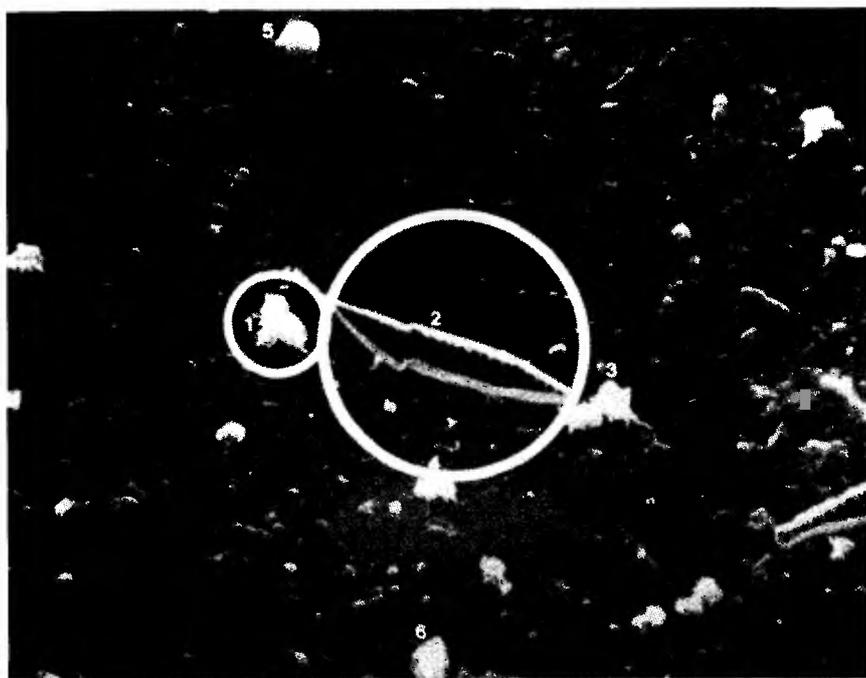


Рис. 7.37. Наблюдения микрочастиц в пробе сточной воды при помощи РЭМ с одновременным анализом отдельных частиц 1 и 2, представляющих собой осадок, содержащий кальций, серу и алюминий, а также диатомей.

Различные приборы и методы мокрого химического анализа. При анализе воды часто возникает необходимость применения методов мокрого химического анализа. Во многих случаях органами контроля разрешено применение только одного конкретного метода, например, определения химического потребления кислорода (ХПК), биохимического потребления кислорода (БПК) и количества микроорганизмов. Несмотря на усовершенствование методов мокрого анализа, они все еще остаются весьма трудоемкими и требуют больших затрат времени.

Анализ содержащихся в воде анионов часто осуществляется классическими химическими методами, т.к. пока еще не разработаны более быстрые и экономичные методы анализа. Во многих случаях мокрый химический анализ проводится при помощи специально разработанных автоматических устройств (рис. 7.38).



Рис. 7.38. Автоматическое устройство для мокрого анализа целого ряда проб (фотография предоставлена Technicon Instruments Corporation).

При проведении анализов при помощи приборов во многих случаях для растворения анализируемого компонента и получения надлежащей концентрации, воспринимаемой прибором, а также для исключения влияния прочих химических веществ и помех от приборов требуется предварительная обработка пробы химическими веществами.

Анализатор общего содержания углерода (рис. 7.39). Анализатор общего содержания углерода применяется для количественного определения углеродистых материалов в водной среде. При помощи этого прибора можно анализировать пробу лишь очень небольшого объема (примерно 20 мкм), поэтому проба должна представлять собой раствор или гомогенную дисперсию углеродсодержащих материалов. Прибор может быть использован для определения различной концентрации, например, 0-100 или 0-1000 мг/л. В соответствующих преде-

ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ОТБОРА ПРОБ ВОДЫ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

лах чувствительность и точность составляет примерно 1-2%, что обеспечивает возможность определения общего содержания углерода порядка 1-2 мг/л.

Анализаторы содержания углерода в большинстве случаев рассчитаны на анализ содержания и органического и неорганического углерода. Если проводится анализ только содержания органического углерода, то необходимо до ввода пробы в прибор удалить карбонат. В тех случаях, когда для контроля содержания органических загрязняющих веществ необходимо определение химического или биохимического потребления кислорода (ХПК или БПК), можно провести сопоставление данных анализа общего содержания органического углерода и значений ХПК и БПК. Для анализа пробы при помощи анализатора содержания углерода требуется 5-10 минут, включая время на подготовку пробы к анализу. Для проведения анализа ХПК и БПК требуется гораздо больше времени: для получения данных о ХПК требуется 3 - 4 часа, а о БПК - 5 дней.

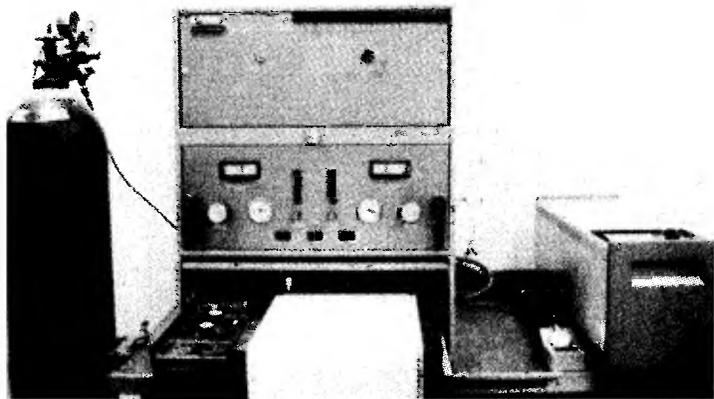


Рис. 7.39. Применение анализатора общего содержания углерода для определения содержания в воде органических веществ.

Анализ содержания органических веществ

Инфракрасная спектроскопия (рис. 7.40). Метод инфракрасной спектроскопии (IR) применяется для определения содержания в воде большинства органических функциональных групп, таких как $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_3$ и $-\text{OH}$. Этим методом после соответствующей подготовки пробы можно исследовать любые формы органических веществ, которые могут быть выделены из воды, сточных вод и отложений, образованных водой. Это – метод качественного анализа, т.к. выделенная фракция, как правило, представляет собой смесь. Чувствительность этого метода к различным органическим функциональным группам неодинакова, но в идеальных случаях она составляет несколько процентов объема анализируемой фракции. Для тщательного исследования сложных смесей необходимы данные других анализов и химического разделения веществ, например, данные элементарного анализа и анализа методом тонкослойной хроматографии.

На рис. 7.41 представлен спектр инфракрасного излучения. На основе объема полученной информации был сделан вывод о том, что необходимы дополнительные средства аналитического контроля для более полной идентификации присутствующих в воде органических веществ. В результате обнаружения жирного бисамида и сложного эфира полиэтиленгликоля были выявлены промышленные процессы, приводящие к загрязнению воды.

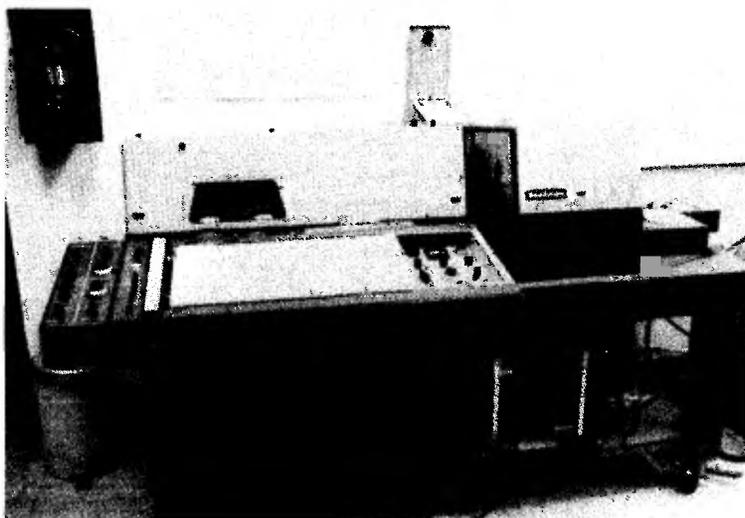


Рис. 7.40. Идентификация функциональных групп органических молекул, извлеченных из воды, при помощи инфракрасного анализатора.

Методом инфракрасной спектроскопии обычно проводится анализ веществ, экстрагированных растворителем, и таким образом получают информацию о минимальном содержании в пробе полярных нелетучих компонентов. В настоящее время разрабатываются новые более эффективные методики анализа на основе спектра инфракрасного излучения, обеспечивающие выделение других видов органических веществ.

Ядерный магнитный резонанс (рис. 7.42). На основе спектра инфракрасного излучения можно проводить сравнение структуры содержащихся в пробе воды органических веществ со структурой известных соединений. При применении ЯМР-спектрографа при помощи энергии излучения высокой частоты наряду с данными, полученными при анализе на основе спектра инфракрасного излучения, можно получить дополнительные данные о структурных элементах органических молекул.

Жидкостная хроматография (рис. 7.43). Жидкостная хроматография (LC) – это метод разделения и определения содержания конкретного вещества в пробе жидкости.

Пробу постоянного объема вводят в верхней части разделительной колонки, в которой находится слой адсорбента. Затем подвижную жидкую среду пропускают через колонку для того, чтобы обеспечить распределение компонентов по отдельным полосам поглощения в слое адсорбирующего вещества. Детектор, установленный в потоке жидкости, вытекающей из разделительной колонки, анализирует эти полосы (аналиты) по мере их выхода из колонки. В зависимости от конкретной задачи разделения выбирают различные типы разделительных колонок с разными механизмами удержания анализируемых веществ и разными подвижными жидкими средами. Возможно применение многих типов детекторов; из чувствительных детекторов наиболее широко применяется ультрафиолетовый спектрофотометр.

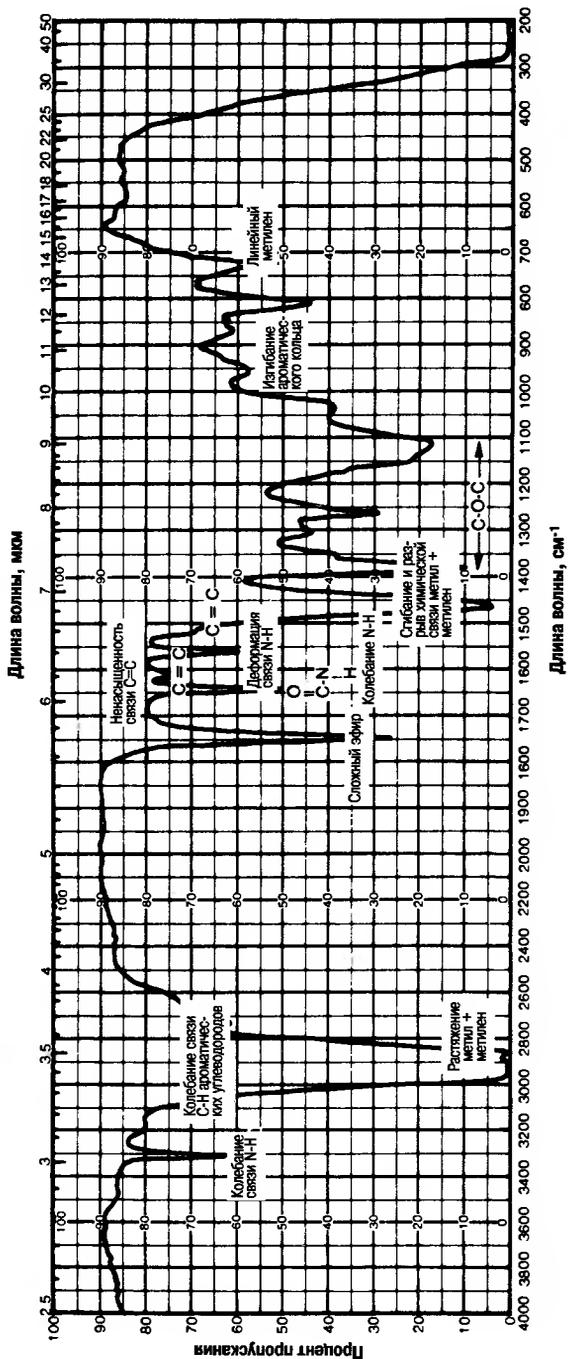


Рис. 7.41. Спектр вытяжки сточных вод химической установки, используемый для установления источника загрязнения органическими веществами.

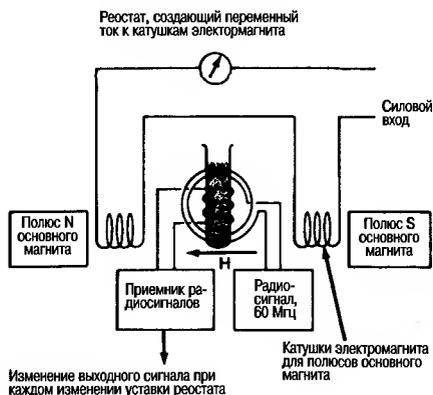


Рис. 7.42. Схема ЯМР-анализатора

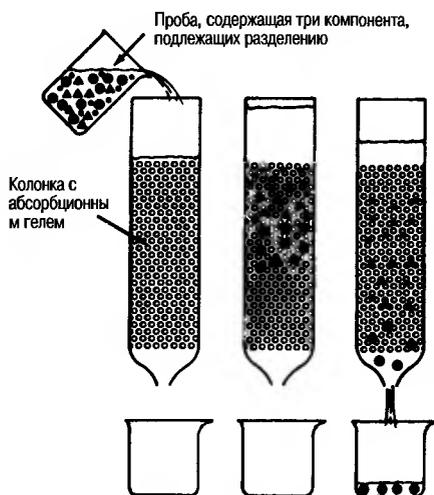


Рис. 7.43. Схема, показывающая принцип действия жидкостного хроматографа.

Газовая хроматография. Метод газовой хроматографии (GC) (рис. 7.44) применяется для определения содержания летучих веществ в пробах воды. Содержание некоторых из них можно определять непосредственно; для определения содержания других – необходимо разделение и специальная обработка. Если определяемое при анализе вещество не является достаточно летучим, его можно выделить из воды и обработать химическими реактивами, для того чтобы получить летучее соединение. Метод газовой хроматографии широко используется для определения концентрации различных органических соединений в воде, в первую очередь, в питьевой. Этот метод эффективен и при анализе содержания пестицидов или галогенированных углеводородов, которые мо-

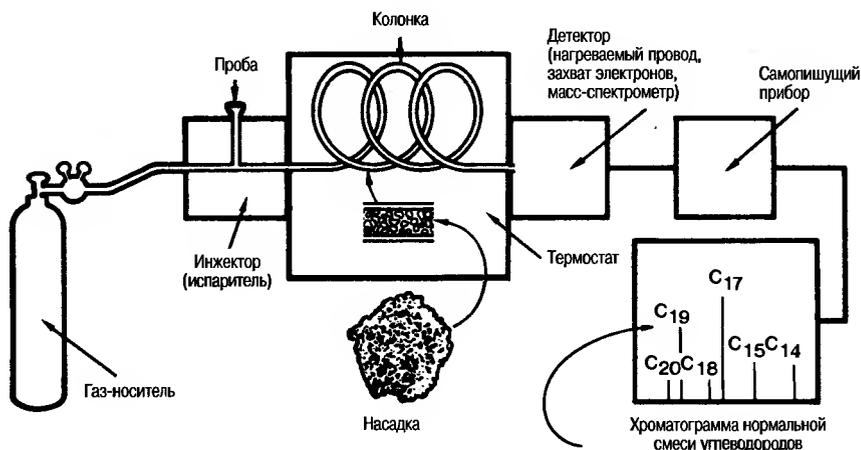


Рис. 7.44. Упрощенная схема газового хроматографа

гут попасть в воду с поверхностными стоками или образоваться в результате хлорирования природных органических веществ в процессе очистки воды.

С целью разделения пробу после испарения с потоком инертного газа-носителя вводят в хроматографическую колонку. По мере прохождения газа-носителя через насадку колонки происходит разделение компонентов на отдельные слои. Для определения содержания разделенных компонентов используются различные типы детекторов, установленных на выходе из колонки. Методом газовой хроматографии можно, например, проводить анализ содержания пестицидов и хлорированных растворителей.

Одним из детекторов, используемых в газовых хроматографах для определения структуры соединений, является масс-спектрометр. Масс-спектрометр (MS) идеально подходит для анализа проб газов. Принцип действия MS основан на бомбардировке молекул газа электрически заряженными частицами высокой энергии. Под действием передаваемой им энергии происходит постоянное разделение молекул на более мелкие заряженные частицы. Процентный состав в весовых единицах и относительный процентный состав этих заряженных фрагментов определяется сканером, при помощи которого получают масс-спектр соответствующего анализируемого вещества.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- APHA, AWWA and WPCF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1971.
- American Society for Testing and Materials: *Annual Book of ASTM Standards*, Part 23: "Water and Atmospheric Analyses", 1973.
- Envirex Inc.: *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater*, U.S. Department of Commerce, National Technical Information Service, PB-259 946, September 1976.
- McCrone W.C. and Delly J.S.: *The Particle Atlas*, 2d ed, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. 1973.
- U.S. Department of the Interior. Bureau of Reclamation: *Water Measurement Manual*, U.S. Government Printing Office, 1967.