Лекция 2. Примеси природных вод. Показатели качества воды.

2.1 Классификация и характеристика примесей природных вод

Природные воды классифицируют по ряду признаков, простейший из них - солесодержание воды: пресная вода - солесодержание до 1 г/дм3; солоноватая - солесодержание 1 - 10 г/дм3; соленая - солеесодержание более 10 г/дм3. У речных и подземных вод солесодержание изменяется от 50 - 200 до 1500 - 2000 мг/дм3. Наибольшее количество растворенных примесей содержат воды океанов и морей, г/дм3: Балтийского моря - 11, Каспийского - 13, Черного - 19, Атлантического океана - 36.

Воды классифицируют также по преобладающему аниону - на гидрокарбонатную, хлоридные или сульфатные. Пресные воды относятся обычно к гидрокарбонатному классу, так как содержание гидрокарбонатов кальция и магния в них достигает 60 - 70%.

Примеси природных вод по степени дисперсности (крупности) подразделяют на истинно-растворенные (ионно- или молекулярно-дисперсные), распределенные в воде в виде отдельных ионов, молекул; коллоидно-дисперсные с размером частиц от 1 до 100 нм; грубодисперсные с размером частиц более 100 нм (0.1 мкм). Данная классификация носит условный характер. Грубодисперсные примеси воды, называемые также суспензиями или взвешенными веществами с частицами размером порядка нескольких микрометров, проявляют свойства, аналогичные коллоидным системам и их часто объединяют под общим названием микрогетерогенных систем.

Коллоидные примеси представляют собой агломераты из большого числа молекул с наличием поверхности раздела между твердой фазой и водой. Из-за малых размеров коллоидные частицы не теряют способности к диффузии и обладают значительной удельной поверхностью. Например, если кубик вещества объемом 1 см3 раздробить на более мелкие кубики с длиной ребра 10 нм, то количество таких кубиков составит 1018 единиц с общей площадью поверхности 600 м2. Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами (песком, фильтровальной бумагой) и различимы в рассеянном свете (конус Тиндаля). В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремниевой кислоты и железа, органические вещества - продукты распада растительных и животных организмов.

Грубодисперсные примеси (так называемые взвешенные вещества) имеют столь большую массу, что практически не способны к диффузии. С течением времени устанавливается определенное седиментационное равновесие, и примеси либо выпадают в осадок, либо всплывают на поверхность (при плотности частиц меньше плотности воды).

Длительно оставаясь во взвешенном состоянии, грубодисперсные примеси обусловливают мутность воды. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие и тем легче выделяются они из воды при отстаивании или фильтровании. Так, скорость отстаивания частиц песка и ила размерами 100 и 20 мкм составляет в неподвижной воде при 10°С соответственно около 7 и 0.4 мм/с.

По химическому составу примеси природных вод можно разделить на два типа: минеральные и органические.

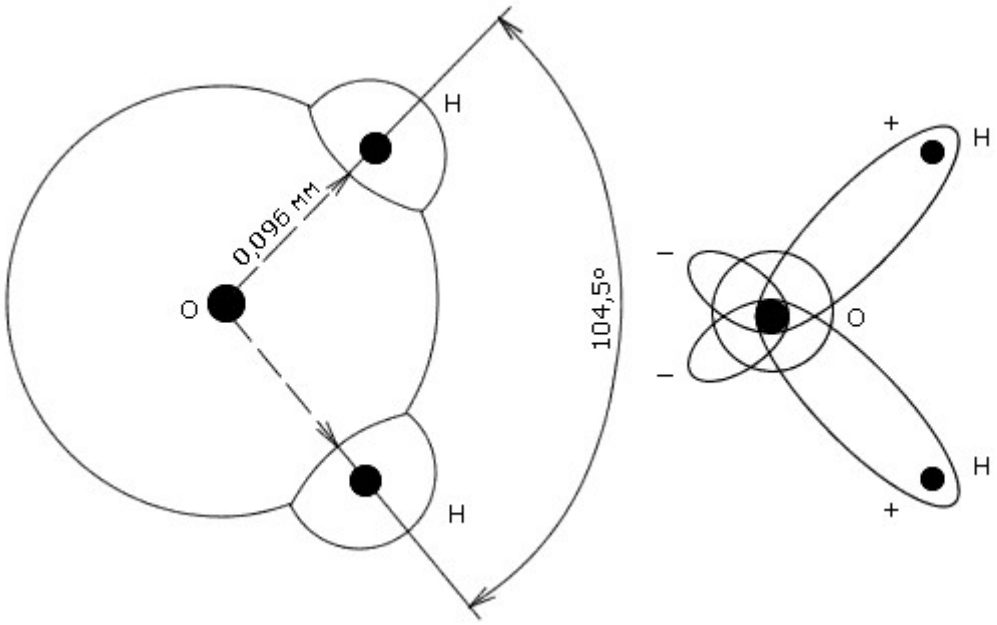
К минеральным примесям воды относятся растворенные в ней содержащиеся в атмосфере газы N_2, O_2, CO_2, образующиеся в результате окислительных и биохимических процессов NH_3, CH_4, H_2S, а также газы, вносимые сточными водами; различные соли, кислоты, основания, в значительной степени находящиеся в диссоциированной форме, т.е. в виде образующих их катионов и анионов.

К органическим примесям природных вод относят гумусовые вещества, вымываемые из почв и торфяников, а также органические вещества различных типов, поступающие в воду

совместно с сельскохозяйственными стоками и другими типами недостаточно очищенных стоков.

Из-за сложности индивидуальной классификации органических примесей каждого типа в практике анализа используют общую способность органических примесей окисляться под действием специфических окислителей. Этот критерий не дает точного представления о реальной концентрации органических веществ в воде, однако позволяет приближенно характеризовать и сравнивать воды различного типа.

Характеристику ионизированных примесей природных вод начнем с рассмотрения электролитических свойств чистой воды и растворов. Особенностью строения молекулы H2O является несимметричное расположение атомов водорода относительно атома кислорода (рис. 1).



а) б)

Рис. 1. Строение молекул воды (а) и электронных орбиталей (б)

Как видно из рисунка, молекула воды нелинейна, так как центры ядер атомов лежат в вершинах треугольника. В центре молекулы воды располагается атом кислорода, а на расстоянии 0.096 нм от него - два атома водорода, образуя угол 104.5°. Электроны, образующие связи О-Н смещены к более электроотрицательному атому кислорода, в результате чего атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды (рис. 1.3, б), а сама молекула воды становится полярной. Полярность молекул H_2O объясняет их способность притягиваться друг к другу за счет связи, называемой водородной, и создавать подвижные короткоживующие группировки. Водородные связи не настолько сильны, чтобы разорвать и перестроить по-новому молекулы воды, поскольку они в несколько раз слабее связей между атомами водорода и кислорода. Посторонняя частица (ион, молекула или кристалл), попав в воду, может разорвать и замкнуть на себе водородные связи, что способствует растворению этой частицы. Процесс присоединения молекулы воды к "чужим" частицам называется гидратированием и является определяющей стадией их растворения. В зависимости от растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Так, кристалл соли с ионной структурой, например, KCl, попадая в воду, испытывает притяжение к поверхностным ионам полярной молекулы

воды (ион-дипольное взаимодействие, рис. 1.4), но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и последние с такой же силой притягивают к себе ионы растворяющейся соли. Одновременно притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

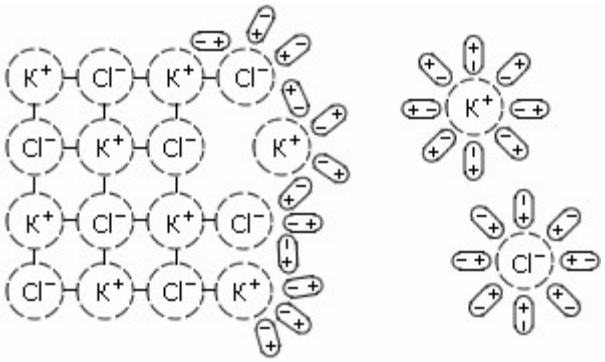


Рис. 2. Схема растворения соли

Иначе протекает диссоциация полярных молекул, помещенных в воду (рис. 1.5). Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов - поляризуют молекулу растворяющегося вещества (например, HCl). Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул H_2O приводит, в конечном счете, к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы гидратируются.

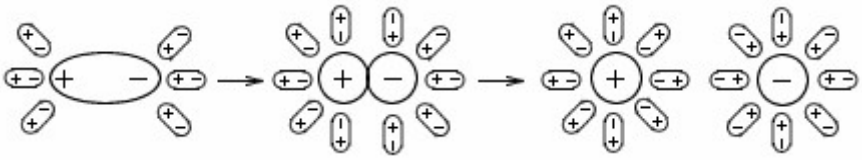


Рис. 3. Схема диссоциации полярных молекул в водном растворе.

Вещества, распадающиеся в растворах на ионы, называются *электролитами*. Электролитами являются соли, кислоты, основания, а также вода.

Чистая вода является слабым электролитом. Диссоциация ее молекул описывается уравнением

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-. \qquad (2.1)$$

Константа диссоциации воды в соответствии с законом действующих масс при 25°C

$$K = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} / a_{H2O} = 1.8 \cdot 10^{-16}, \qquad (2.2)$$

где a_{H^+}, a_{OH^-}, a_{H2O} - соответственно активности ионов H^+, OH^- и молекул воды.

Активностью называется эффективная концентрация в растворе, которая в результате взаимодействия ионов (электростатического притяжения и отталкивания) имеет меньшее

значение, чем фактическая. Активность ионов данного вида a_i, связана с их фактической концентрацией C_i следующим соотношением:

$$a = f_i \cdot C_i, \tag{2.3}$$

где f_i - коэффициент активности ионов данного вида. Коэффициент активности зависит от концентраций и валентностей всех ионов, находящихся в растворе, и для разбавленных растворов (до 0.1 моль/дм^3) определяется по формуле Дебая-Гюккеля

$$\lg f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \tag{2.4}$$

где $A = 1.823 \cdot 106 / (\varepsilon \cdot T)^{3/2}$; m - ионная сила; z_i - валентность ионов данного вида; ε - диэлектрическая проницаемость; T - температура, К.

При температуре воды 298 К $\varepsilon = 78.5$, а коэффициент $A = 0.508$.

Ионная сила m характеризует меру интенсивности электрического поля, возникающего в растворе из-за наличия в нем ионов, и определяется из выражения:

$$\mu = 0.5 \cdot \sum_{i=1}^{n} C_i \cdot z_i^2, \tag{2.5}$$

где C_i - концентрация данного вида ионов в растворе, моль/дм^3.

2.2 Показатели качества воды

В зависимости от характера использования воды различными потребителями определяются концентрационные показатели, необходимые для качественной и количественной характеристики воды.

Прежде чем приступить к детализации концентрационных показателей качества воды с расчетными примерами, отметим, что действующая научно-техническая, справочная литература и производственные документы (ПТЭ, руководящие и методические указания, справочники, учебники, эксплуатационные инструкции и т.п.) используют для выражения концентрация ряда растворов единицы г-экв/дм3, мг-экв/дм3, относящиеся к эквивалентной концентрации. В то же время в Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль, что исключает формально понятие "эквивалентной концентрации" (хотя закон эквивалентов никто не отменял), но разрешает использование концентраций, выраженных в нормальностях. Последняя базируется на молярной концентрации эквивалента, обозначаемого, например, Сэк(H2SO4) = 1 моль/дм3 и соответствует 1 н раствору H2SO4. Массовую и объемную концентрацию вещества допустимо выражать в ранее используемых единицах. Для того чтобы при изучении материалов "Водоподготовки" не было разночтений с действующими документами и литературой, в книге сохранены эквивалентные единицы. При этом надо учитывать, например, что Сэк = 0.1 моль/дм3 = 0.1 н = 0.1 г-экв/дм3 = 100 г-экв/дм3.

Важнейшими показателями качества воды для использования ее в теплоэнергетике являются:

1) концентрация грубодисперсных примесей (ГДП);

2) концентрация истинно-растворенных примесей (ионный состав);

3) концентрация коррозионно-активных газов;

4) концентрация ионов водорода;

5) технологические показатели, в которые входят сухой и прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, щелочность, кремнесодержание, удельная электропроводимость и т.д.

Концентрация грубодисперсных веществ в воде может быть достаточно точно определена фильтрованием воды через бумажный фильтр с последующим его высушиванием при температуре 105 - 110°С до постоянной массы. Однако на практике предпочитают использовать методы определения грубодисперсных веществ по прозрачности или мутности воды. *Прозрачность* воды определяют при повышенных концентрациях ГДП в воде при помощи стеклянной трубки, залитой водой, на дне которой расположен стандартный шрифт или крест с шириной линий 1 мм. Высота столба воды, при которой определяется хорошая видимость шрифта или креста, является количественной оценкой прозрачности воды. Норма прозрачности питьевой воды "по шрифту" равна 30 см. При малых концентрациях ГДП (< 3 мг/дм^3) используют нефелометрический метод, основанный на сравнении мутности анализируемой воды с соответствующим эталоном. Концентрация ГДП может быть также определена по разности значений *плотного* и *сухого остатков*, полученных при упаривании 1 дм^3 соответственно нефильтрованной и фильтрованной воды и высушивании остатка при 110°С до постоянной массы.

Сухой остаток позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т.е. о сумме всех анионов и катионов в воде, за исключением ионов H^+ и OH^-. Однако при образовании сухого остатка несколько изменяется ионный состав примесей за счет разложения гидрокарбонатов. В сухой остаток входит также часть органических и коллоидных примесей. Прокаливание сухого остатка при 800°С приводит к сгоранию органических примесей и распаду карбонатов. Поэтому разность значений плотного и сухого остатков позволяет лишь ориентировочно оценить концентрацию органических примесей в воде. На практике предпочитают определять концентрацию органических примесей в воде косвенным методом, используя сильные окислители (например, $KMnO_4$). Поэтому концентрацию органических примесей называют окисляемостью воды и выражают через расход окислителя, необходимого в стандартных условиях для окисления органические примесей, содержащихся в 1 дм^3 воды.

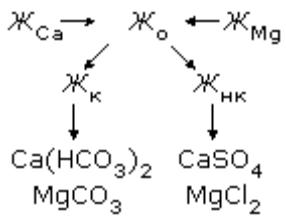
Концентрации отдельных ионов в воде, мг/дм^3 (или г-экв/дм^3) определяют методами химического анализа. Правильность проведения анализа должна подтверждаться выполнением закона электронейтральности S*A* = S*K*, г-экв/дм^3. Возможная ошибка при этом не должна превышать 1%:

$$x = \frac{\sum_{Km=1}^{n} C_{Km} - \sum_{Ан=1}^{n} C_{Ан}}{\sum_{Km=1}^{n} C_{Km} + \sum_{Ан=1}^{n} C_{Ан}} \cdot 100 \qquad (2.6)$$

Если ошибка превышает 1%, то следует проверить качество анализа отдельных ионов или повторить весь анализ.

Суммарная концентрация всех катионов и анионов в воде составляет солесодержание воды, при этом не учитываются анионы кремниевой кислоты из-за неопределенности сведений об их концентрации в ионной форме, полуторные оксиды и ионы H^+ и OH^-. В случае кислых или щелочных растворов ионы H^+ и OH^- следует учитывать при подсчете солесодержания.

Жесткость воды является одним из важнейших показателей, определяющих пути использования воды в теплоэнергетике. *Общей жесткостью воды* $Ж_о$ называется суммарная концентрация ионов кальция и магния, выражаемая в г-экв/дм^3, а при малых значениях - в мкг-экв/кг. По определяющему катиону общая жесткость воды подразделяется на *кальциевую* $Ж_{Ca}$ и *магниевую* $Ж_{Mg}$. Часть общей жесткости (в предельном случае при $C_{HCO3^-} > Ж_о$ вся жесткость), эквивалентная концентрации гидрокарбонат-ионов и карбонат-ионов в воде, называется *карбонатной жесткостью* $Ж_к$, а остальная часть, эквивалентная содержащимся в воде другим анионам ($C1^-$, SO_4^{2-} и др.), называется *некарбонатной жесткостью* $Ж_{нк}$:



Подчеркнем еще раз, что при $C_{HCO3^- + CO3^{2-}} > C_{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$ принимается, что $Ж_о = Ж_к$, а $Ж_{нк} = 0$. По значению $Ж_о$, (г-экв/дм^3) природных вод установлена следующая классификация: $Ж_о < 1.5$ - малая жесткость; $Ж_о = 1.5 - 3.0$ - средняя; $Ж_о = 3.0 - 6.0$ - повышенная; $Ж_о = 6.0 - 12.0$ - высокая; $Ж_о > 12.0$ - очень высокая. Жесткие воды образуют плотные отложения на теплопередающих поверхностях. Процесс выделения из воды ионов кальция и магния получал название умягчение.