

Источник: <http://www.novsu.ru/file/992065>.

Курс лекций по дисциплине  
**«Химия поверхностных вод суши»**

**Темы и содержание теоретических занятий**

| №<br>п/п | Темы                                                                                                                                                                                                                                                 |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | Химический состав природных вод. Природная вода как многокомпонентный раствор. Главные ионы в водах и их происхождение. Растворенные газы. Биогенные вещества. Органическое вещество. Микроэлементы и их значение.                                   |
| 2        | Формирование химического состава природных вод. Факторы, определяющие формирование химического состава природных вод. Физико-географические факторы. Геологические факторы. Физико-химические факторы. Биологические факторы. Антропогенные факторы. |
| 3        | Особенности химического состава подземных вод, озер и искусственных водоемов, рек.                                                                                                                                                                   |
| 4        | Классификация состава природных вод. Классификация вод по химическому составу. Классификация вод по минерализации.                                                                                                                                   |
| 5        | Методы анализа природных вод. Химические методы. Электрохимические методы. Оптические методы. Хроматографические методы. - Самостоятельная работа.                                                                                                   |
| 6        | Оценка качества воды для питьевых, технических и ирригационных целей. Вода для хозяйственно-питьевых целей. Вода для технических целей.                                                                                                              |
| 7        | Контроль за загрязнением водных объектов и охрана вод от загрязнения. Прогноз качества поверхностных вод. Источники поступления загрязненных веществ в водные объекты и загрязнение поверхностных вод. Охрана вод от загрязнения.                    |
| 8        | Теория основных процессов обработки вод.                                                                                                                                                                                                             |
| 8.1      | Удаление взвешенных и коллоидных частиц. Осаждение. Фильтрование. Коагуляция. Флотация. Технические основы флотационного процесса.                                                                                                                   |
| 8.2      | Биологические процессы.                                                                                                                                                                                                                              |
| 8.2.1    | Системы аэробных очистных сооружений. Экосистема. Экосистема биофильтра. Экосистемы естественных аэрационных очистных сооружений. Экосистемы полей фильтрации и орошения.                                                                            |
| 8.2.2    | Системы анаэробных очистных сооружений. Стадия кислотообразования. Стадия газообразования.                                                                                                                                                           |

|     |                                                                                                                                                                     |  |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 8.3 | Способы обеззараживания природных вод. Хлорирование воды. Озонирование воды. Обеззараживание воды ультрафиолетовым излучением, ультразвуком, методами олигодинамии. |  |
|     | Итого                                                                                                                                                               |  |

### Темы лабораторных работ

| п/п | Наименование занятий                                                                    | Всего часов |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1   | Определение кинетики осаждения взвешенных веществ из природных вод                      | 6           |
| 2   | Определение доз минеральных коагулянтов                                                 | 6           |
| 3   | Изучение процесса сорбции растворенных органических загрязнений на активированных углях | 6           |
|     | <b>Итого:</b>                                                                           | 18          |



## Тема 1. Химический состав природных вод

*Природная вода как многокомпонентный раствор. Главные ионы в водах, их происхождение. Растворенные газы. Биогенные вещества. Органическое вещество. Микроэлементы и их значение.*

Вода (оксид водорода  $H_2O$ ) – простейшее устойчивое соединение. Молекулярный вес  $H_2O$  – 18,0160; на Н приходится 11,19% по весу, на О – 88,1%. Поскольку существует 3 изотопа Н ( $H$ , дейтерий и тритий) и 6 изотопов О, то имеется 36 изотопных разновидностей  $H_2O$ , из которых в природной  $H_2O$  могут встречаться лишь 9, включающих стабильные изотопы. В природной воде содержится  $H_2^{16}O$  в количестве 99,73% по весу.

Чистая природная  $H_2O$  – жидкость без запаха, вкуса и цвета.

**Основные физические свойства  $H_2O$**  (при  $P = 1$  атм.)

Температура замерзания, плавления  $0^{\circ}C$

Температура кипения  $100$

Плотность при температуре:

$0^{\circ}C$  0,99984 г/см<sup>3</sup>

$3,98^{\circ}C$  0,9999 г/см<sup>3</sup>

$100^{\circ}C$  0,95835 г/см<sup>3</sup>

Уд. теплоемкость: льда 0,487 кал/г. град

$H_2O$  при  $t = 20^{\circ}C$  0,999 кал/г. град

Уд. электропроводность при  $t = 18^{\circ}C$   $4,41 \cdot 10^{-8}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>

Уд. теплопроводность при  $t = 15^{\circ}C$   $1,54 \cdot 10^{-3}$  кал/см.сек.град

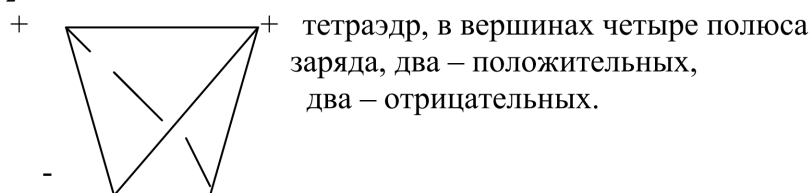
Вязкость при  $0^{\circ}C$   $1,7921$  см<sup>3</sup>

Критич. константы: температура  $374^{\circ}C$

Давление 218,5 атм

Плотность 0,324 г/см<sup>3</sup>

По ряду физических свойств по сравнению с другими химическими соединениями  $H_2O$  обнаруживает необычные отклонения (аномалии): 1) плотность  $H_2O$  увеличивается при плавлении льда и при повышении температуры  $H_2O$  от 0 до  $3,98^{\circ}C$ ; 2) аномальна зависимость вязкости от давления (уменьшается с его повышением); 3) теплопроводности от температуры (увеличивается с ростом температуры); 4) высокая теплота плавления и удельная теплоемкость. Это объясняется структурой  $H_2O$ .



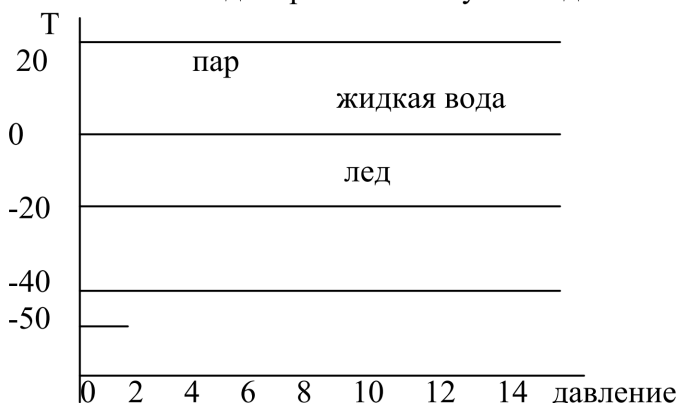
Многие аномальные свойства  $H_2O$  играют важную роль в биохимических процессах на земле. Благодаря аномалии в плотности лед плавает на поверхности  $H_2O$ , а при замерзании рек на глубине сохраняется теплая  $H_2O$  ( $H/H$   $4^{\circ}C$ ).

В физической химии существует понятие гомогенной и гетерогенной систем.

Гомогенная, если каждый параметр во всех частях системы имеет одинаковое значение. Водопроводная вода в сосуде – система гомогенная, т.к. в любой точке все свойства  $H_2O$  одинаковы (плотность, уд. электропроводность, теплопроводность).  $H_2O$  остается гомогенной системой, если в ней растворено некоторое количество солей.

Система называется гетерогенной, если она состоит из нескольких макроскопических частей, отделенных одна от другой видимыми поверхностями раздела. Если создать насыщенный раствор соли в  $H_2O$ , (ему способствует наличие твердой соли на дне сосуда), то такая система (р-р + тв. соль) гетерогенна.

Наглядный способ представления областей существования различных фаз в зависимости от внешних условий – диаграмма состояния  $H_2O$  – это система с одним компонентом  $H_2O$ . В такой системе одновременно могут находиться в равновесии 3 фазы: жидкость, лед, пар.



#### Диаграмма состояния воды

Кривая на рисунке показывает взаимную зависимость давления и температуры, при которой существуют две фазы.

Вода способна растворять очень многие вещества: из неорганических веществ растворимы многие соли, кислоты, основания; из органических веществ растворимы лишь те, в молекулах которых полярные группы составляют значительную часть (спирты, амины, органические кислоты, сахара и т.д.). Газы широко растворимы в  $H_2O$  лишь в тех случаях, когда вступают в химическое взаимодействие с  $H_2O$  ( $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ). Обычно же растворимость газов в  $H_2O$  невелика.

Химически чистая  $H_2O$  обладает электропроводностью, т.к. она способна в очень незначительной степени диссоциировать с образованием ионов гидроксония  $[H_3O^+]$  и гидроксила ( $OH^-$ ). Ион гидроксония есть гидратированный ион водорода.  $[H^+ \cdot nH_2O]$

В качестве источников централизованного водоснабжения используют поверхностные и подземные воды, а в безводных и засушливых районах – атмосферные осадки в виде дождя и снега. Состав вод определяется климатическими, гидрогеологическими, почвенно-геологическими, морфологическими факторами, т.е. он зависит от условий формирования и источников питания.

#### Состав воды.

В состав  $H_2O$  входят: соли, преимущественно в виде ионов, молекул и комплексов; органические вещества – в молекулярных соединениях и в коллоидном состоянии; газы – в виде молекул и гидратированных соединений; диспергированные примеси; гидробионты (планктон, бентос и др.); бактерии, вирусы.

Во взвешенном состоянии в природных водах содержатся глинистые, песчаные, гипсовые и известковые частицы; в коллоидном – различные в-ва органического происхождения, кремнекислота,  $Fe_2O_3$ , фульвокислоты, гуматы; в истинно растворенном состоянии находятся в основном минеральные соли, обогащающие воду ионами.

Размеры веществ варьируются от коллоидных до грубодисперсных. Коллоидные  $2 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-6}$  мм, песок 0,1 - 1,0 мм.

Соединения веществ в воде поверхностных источников - от единиц до десятков тысяч мг/л, (например Аму-Дарья – 12-14 г/л, Волхов, Нева – 10-50 мг/л).

Содержание солей в речных водах достигает 1,5 г/л и более (Кура – 1 г/л, Волхов – до 300 мг/л). Оно минимально для северных рек с поверхностным питанием, и максимально для южных с питанием подземными водами.

По виду растворенных солей реки подразделяются на несколько классов: гидрокарбонатные (Волга, Днепр), сульфатные (Дон), хлоридные.

Соединение органических веществ достигает 150 мг/л и выше.

В отличие от поверхностных, подземные воды характеризуются наибольшим количеством органических веществ и значительным содержанием минеральных солей.

Примеси, содержащиеся в воде, разделяют на 4 группы.

Примеси 1-й группы проникают в  $H_2O$  в следствии эрозии слагающих ложе водоема пород и смыва с поверхности почв. Они представляют собой нерастворимые в воде суспензии и эмульсии, кинетически неустойчивые и находящиеся во взвешенном состоянии благодаря гидродинамическому воздействию водного потока. В состоянии покоя эти взвеси выпадают в осадок.

Примеси 2-й группы представляют собой гидрофобные и гидрофильные органические и минеральные коллоидные частицы, вымытые водой из грунтов и почв, а также нерастворимые и недиссоциированные формы гумусовых веществ, детериты и вирусы, которые по своим размерам близки к коллоидным примесям. Агрегативная устойчивость гидрофобных частиц обусловлена наличием двойного электрического слоя из адсорбированных и диффузионных слоев ионов или образованием на межфазной поверхности частиц стабилизирующих слоев.

Примеси 3-й группы – это молекулярно-растворенные вещества (органические соединения, растворимые газы). Между этими соединениями под действием ван-дер-ваальсовых сил происходит ассоциация однородных молекул и гидратация, т.е. соединение разнородных молекул.

Примеси 4-й группы представляют собой вещества, диссоциированные на ионы. В результате процесса гидратации кристаллическая структура этих веществ разрушается. Устойчивость образующихся гидратов прямо пропорциональна радиусу, так гидраты ионов щелочных металлов неустойчивы, а щелочноземельных более прочные.

Химический состав природных вод, под которым понимается сложный комплекс минеральных и органических веществ в разных формах ионно-молекулярного и коллоидного состояния, подразделяется на **5 групп**:

**1 группа:** главные ионы, содержащиеся в наибольшем кол-ве ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ );

**2 группа:** растворенные газы ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и др.);

**3 группа:** биогенные элементы (соединения P, N, S);

**4 группа:** микроэлементы – соединения всех остальных химических элементов;

**5 группа:** органические вещества.

Ионный состав воды (1 группа) включает катионы:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ; анионы:  $OH^-$  (гидроксил),  $HCO_3^-$  (бикарбонат),  $Cl^-$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $HS^-$  (гидросульфид),  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $SiO_3^{-2}$ ,  $PO_4^{-3}$ .

В большинстве случаев солевой состав природных вод определяется следующими ионами:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{-2}$ . Оставшиеся ионы обычно содержатся в незначительных количествах, хотя иногда существенно влияют на свойства воды.

Вода, как электролит, электрически нейтральна, т.е. сумма катионов в мг\*экв/л равна сумме анионов мг\*экв/л. Этой закономерностью пользуются при проверке правильности анализов воды. Исходя из преобладания в воде (+) ионов, часто суммарное соединение в воде  $Na^+$  и  $K^+$  вычисляют по формуле  $(Na^+ + K^+) = (HCO_3^- + Cl^- + SO_4^{-2}) - (Ca^{+2} + Mg^{+2})$ .

Хлориды и сульфаты благодаря своей высокой растворимости присутствуют во всех природных водах, обычно в виде Na, Ca и Mg – солей. В маломинерализированных водах обычно конц.  $SO_4^{-2}$  обычно бывает больше, чем  $Cl^-$ , но в сильноминерализированных водах соединение  $SO_4^{-2}$  меньше чем  $Cl^-$ . Особенно большие концентрации  $SO_4^{-2}$  наблюдаются в водах, контактирующих с гипсосодержащими породами. На соединение  $SO_4^{-2}$  в природных водах влияет концентрация в воде  $Ca^{+2}$ , вследствие образования малорастворимого соединения  $CaSO_4$ .

Хлоридные ионы – обычный компонент природных вод. Наличие в воде значительной концентрации  $Cl^-$  и  $SO_4^{-2}$  свидетельствует о повышенном растворенном остатке воды, что служит препятствием для использования воды в промышленности. При значительном

содержании в воде  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  они являются причиной ее агрессивности по отношению к бетону.

Воды, содержащие  $\text{SO}_4^{2-}$  более 250 мг/л, оказывают разрушающее действие на бетонные конструкции, вследствие образования гипса, что вызывает увеличение объема и образование трещин в бетоне.

$\text{Cl}^-$  - ион вызывает выщелачивание и разрушение бетона.

Присутствие в питьевой воде значительного количества  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  нарушает деятельность желудочно-кишечного тракта, в то время как сульфаты и хлориды  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$  обуславливают некарбонатную жесткость воды.

Растворенные в воде газы (2 группа) –  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  имеют значение для оценки ее кач-ва. Так  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  придают воде при определенных условиях коррозионные свойства по отношению к металлам и бетонам.

Углекислота содержащаяся во всех природных водах от нескольких мг/л (поверхностные воды) до сотен мг/л (подземные). В зависимости от pH воды углекислота присутствует в ней в виде свободной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , представляющий собой растворенный в воде газ  $\text{CO}_2$ , полусвязанной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , т.е. в виде  $\text{HCO}_3^-$ , и связанной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , т.е. в виде  $\text{CO}_3^{2-}$ . При pH меньше 4,5  $\text{HCO}_3^-$  в воде отсутствует и вся  $\text{H}_2\text{CO}_3$  находится в виде  $\text{CO}_2$ . При pH = 8,4 только в виде  $\text{HCO}_3^-$ , при pH больше 10,5 в воде присутствует только  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Об агрессивности или стабильности воды по отношению к металлу или бетону можно судить по концентрации агрессивной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Для определения стабильности воды используется индекс Ланжелье.

Как правило, в поверхностных водах присутствие агрессивной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  исключено.

$\text{H}_2\text{S}$  в природных водах встречается органического (продукт распада органических соединений) и неорганического (растворение минеральных солей – серного колчедана, гипса) происхождения.  $\text{H}_2\text{S}$  в поверхностных водах присутствует в природных слоях в незначительных количествах. В подземных водах его наблюдается до десятков мг/л. Наличие  $\text{H}_2\text{S}$  в воде придает ей неприятный запах, способствует коррозии металлов и может вызвать зарастание трубопроводов в результате интенсивного развития серобактерий.  $\text{H}_2\text{S}$  может присутствовать в зависимости от pH воды в виде слабодиссоциированной кислоты  $\text{H}_2\text{S}$ , гидросульфидных  $\text{HS}^-$  или сульфидных  $\text{S}^{2-}$  ионов.

$\text{O}_2$  попадает в воду при контакте с воздухом. В артезианских водах  $\text{O}_2$  отсутствует, в поверхностных его концентрации довольно велики. В поверхностных водах кислорода меньше теоретического за счет дыхания различных организмов, брожения, гниения органических остатков и т.п. Резкое снижение  $\text{O}_2$  в воде указывает на ее загрязнение. Растворенный в воде  $\text{O}_2$  интенсифицирует коррозию металла.

$\text{N}_2$  в природные воды проникает из воздуха, при разложении органических остатков, а также восстановлении соединения  $\text{N}_2$  денитрифицирующими бактериями. Образующийся в воде в процессе гниения растений  $\text{NH}_3$  существенно влияет на технологию хлорирования воды.

$\text{CH}_4$  – присутствует в природных водах в незначительных количествах. Однако, в болотных водах, где в больших объемах протекают процессы разложения клетчатки растительных остатков, соединение  $\text{CH}_4$  доходит до 30 мг/л и более.

Биогенные вещества (3 группа): азотсодержащие вещества ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) образуются в воде в результате восстановления нитритов и нитратов железом (2),  $\text{H}_2\text{S}$ , гумусными веществами и т.д., либо в результате разложения белковых соединений, вносимых в водоем со СВ. В последнем случае вода опасна в санитарном отношении. В поверхностных водах соединения нитрат - ионов достигает тысячных долей мг/л, в подземных – десятых долей мг/л. Наличие в питьевой воде более 50 мг/л  $\text{NO}_3^-$  приводит к нарушению окислительной функции крови, поэтому по ГОСТ соединение  $\text{NO}_3^-$  в питьевой воде не должно превышать 10 мг/л.

Соединения фосфора встречаются в природных водах в виде суспендированных частиц минерального и органического происхождения в виде фосфат - ионов или сложного органического комплекса. В природных водах соединения фосфора присутствуют в малых

количествах, но оказывают существенное влияние на водную растительность. Концентрация соединений фосфора в питьевой воде не регламентировано.

Микроэлементы – соединения всех остальных химических элементов (4группа) рассмотрим на нескольких примерах.

*Соединения Fe и Mn* присутствуют в формах, зависящих от величины pH и наличия  $O_2$ . Fe может находиться в форме 2-х и 3-х валентных ионов органических и неорганических коллоидов, комплексных соединений, в тонкодисперсионных взвешах  $FeS$ ,  $Fe(OH)_2$ . Примером органического соединения Fe - гуминовокислое Fe содержится в реках, имеющих болотное питание, что придает воде повышенную цветность, например, Волхов. Обычно соединение Fe и Mn в природной воде не превышает нескольких десятков мг/л. Длительное употребление человеком воды с повышенным содержанием Fe может привести к заболеваниям печени. Соединения Fe в питьевой воде должно быть не более 0,3 мг/л, Mn – 0,1 мг/л.

Присутствие в воде Fe и Mn может способствовать развитию в трубах и в теплообменных аппаратах железистых и марганцевых бактерий, продукты жизнедеятельности которых вызывают закупорку труб. Железистые осадки в трубах образуют с металлом труб гальванические микроэлементы, что стимулирует развитие коррозионных процессов.

*Соединения кремния* встречаются в природных водах в форме органических и минеральных соединений. Количество кремния в воде поверхностных источников невелико и варьируется от десятых долей до нескольких мг/л. Кремневая кислота является слабой и диссоциирует на ионы в незначительной степени. При pH меньше 7 в воде присутствует только недиссоциированные молекулы  $H_2SiO_3$ , при более высоких pH часть кислоты может находиться в воде в коллоидном состоянии в форме  $SiO_2 \cdot nH_2O$  или в форме поликремниевой кислоты  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ . Соединения кремния в питьевой воде лимитируются, но в питьевой воде котлов оно не допустимо из-за образования плотной силикатной накипи.

*Фтор* в природных водах содержится до 12 мг/л и более. Однако, подавляющее большинство источников водоснабжения характеризуется соединением фтора до 0,5 мг/л. Фтор является активным в биологическом отношении микроэлементом, содержание которого в питьевой воде во избежание кариеса д.б. в пределах 0,7...1,5 мг/л.

*Йод* в природной воде находится в ничтожно малом количестве. Он является очень важным биологическим микроэлементом, соединения которого в питьевой воде не должно быть менее  $10^{-8}$  мг/л во избежание эндемического зоба.

*Токсические вещества* – мышьяк, стронций, бериллий и т.д., а также радиоактивные вещества: уран, радий обычно попадают в водоемы со сбросом СВ. Соединения их в питьевой воде ограничено ГОСТ.

## **Тема 2. Формирование химического состава природных вод**

### ***Факторы, определяющие формирование химического состава природных вод.***

*Физико-географические факторы. Геологические факторы. Физико-химические факторы. Биологические факторы. Антропогенные факторы.*

Вода – неперемное условие проявления жизни на земле, в ней развивались первые живые организмы, она входит в состав всех живых веществ на Земле. Эта исключительно важная роль воды всецело связана с ее способностью растворять различные вещества, встречающиеся в природе и образовывать сложные растворы солей, газов, органических веществ. В природе нет абсолютно нерастворимых веществ. Все они в той или иной степени подвергаются воздействию воды, отличаясь друг от друга только количеством переходящего в раствор вещества. Поэтому в естественном состоянии природная вода представляет собой сложный раствор различных веществ, который принято называть природной водой в отличие от химически чистой воды.

Сложность веществ, находящихся в природе, отражается на составе природных вод. Соприкасаясь в своем круговороте с огромным числом разнообразных минералов, газов и органических веществ, природная вода включает в свой состав значительное число химических соединений. В воде определены почти все присутствующие на Земле химические элементы.

Первоисточники минерального состава природных вод – это, во – первых, газы, выделяемые из недр земли в процессе дегазации мантии (анионы), во - вторых, продукты химического взаимодействия воды с кристаллическими изверженными породами, составляющими земную кору.

Происхождение анионов связано главным образом с газами, выделившимися при дегазации мантии. Состав этих газов сходен с современными вулканическими газами: это пары воды, газообразные соединения хлора  $\text{HCl}$ , азота  $\text{NH}_3$ , серы  $\text{H}_2\text{S}$ , брома  $\text{HBr}$ , углерода  $\text{CH}_4$  и кислородсодержащие соединения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ . Далее появились в воде сульфатные, нитратные, ионы и анионы других кислородных кислот.

Происхождение катионов связано с изверженными кристаллическими породами и выносом катионов непосредственно из недр Земли. Разложение изверженных пород происходило под действием воды, усиливаемым присутствием кислых продуктов, поступающим из недр Земли. Образовавшиеся на Земле продукты текучими водами сносились в моря и океаны.

По химическому составу изверженные породы принадлежат к алюмосиликатам сложного состава; по минералогическому составу – к полевым шпатам.

Несмотря на кажущуюся прочность, изверженные породы подвергались: 1. физическому (размельчение под действием температур) и 2. химическому выветриванию (под действием воды). Таким образом, образовывались с одной стороны глинистые минералы и разновидности  $\text{SiO}_2$ ; с другой стороны, различные растворимые в воде двууглекислые или сернокислые или хлористые соли, образующие в растворе ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Следовательно - катионы природной воды – результат разложения алюмосиликатов земной коры; анионы – процесса разложения продуктов дегазации мантии. Состав природной воды определяет предшествующая ему история, т.е. путь, совершенный водой в процессе своего круговорота. Количество растворенных веществ в такой воде зависит от состава тех веществ, с которыми она соприкасалась, и от условий, в которых происходили эти взаимодействия.

### **Условия формирования состава природных вод.**

Факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, могут быть разделены на две основные группы. К первой группе следует отнести прямые факторы, непосредственно воздействующие на воду: 1) горные породы; 2) почвы; 3) живые организмы, 4) деятельность человека. Ко второй группе – косвенные факторы, определяющие условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой: климат, рельеф, водный режим, растительность, гидрологические и гидродинамические условия. Рассмотрим роль этих факторов в формировании состава природных вод.

#### Прямые факторы.

1. Горные породы и минералы, как источники солей для минерализации природных вод делятся на три группы: а) изверженные, магматические породы, образующие растворимые соли при их разложении; б) соли, рассеянные в сухом, растворенном или адсорбированном состоянии в различных осадочных породах; в) минералы и растворимые соли, находящиеся в виде скоплений или залежей. Скорость выщелачивания изверженных пород (процесс замены в кристаллической решетке ионов  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  на водород воды, повышение в растворе концентраций  $\text{OH}^-$  и это явление называется выщелачиванием породы и характер образующихся продуктов зависят от физико - географических условий и в первую очередь от климата. Особенно влияет среда на минералогический состав образующихся твердых продуктов выветривания. К основным продуктам выветривания полевых шпатов принадлежат глинистые минералы, характер которых зависит от температуры, рН среды, условий дренажа (рельеф, фильтруемость пород). Соли в осадочных породах образуют местами скопления больших размеров, являющиеся постоянным источником минерализации воды. Это углекислые, сульфатные и хлористые соли кальция, магния, натрия и калия.

2. Большое значение для минерализации вод имеет и почвенный покров. Почвы содержат в своем составе помимо минеральной составляющей (90-95%) и органическую и

органоминеральную составляющие. Органическая часть – это продукты распада растений и живых организмов, почвенный гумус, т. е. продукты сложного биохимического превращения остатков отмерших растений и животных (85-90%). Весь этот разнородный по составу и происхождению материал пропитан почвенным раствором. Наименьшая концентрация почвенного раствора наблюдается в зоне избыточного увлажнения, и такие почвы слабо обогащают воду хлористыми и сульфатными солями. В областях с сухим климатом почвенный раствор имеет значительные концентрации солей, а воды обладают повышенной минерализацией. Таким образом, почвы – важнейший фактор минерализации воды. Речные воды в паводковый период в значительной мере являются почвенной вытяжкой, выполненной с помощью атмосферных вод.

3. Жизнедеятельность живых организмов, населяющих природные водоемы, изменяет химический состав воды:

- разложение остатков отмерших растительных и животных организмов, происходящее под действием бактерий;

- изменение состава растворенных газов в процессе жизнедеятельности организмов (обогащение воды кислородом и уменьшение  $\text{CO}_2$  в процессе фотосинтеза);

- извлечение организмами из воды в процессе своей жизнедеятельности химических элементов (азот, фосфор, калий, углерод, кальций, микроэлементы).

4. Особое положение в воздействии живых организмов на химический состав природной воды имеет человек. В результате технической деятельности человека из недр Земли извлекаются миллиарды тонн различных веществ, вовлекаемых в круговорот, что меняет режим водоемов, структуру почв, загрязняет атмосферу, поверхностные и подземные воды.

*Косвенные факторы.*

Интенсивность воздействия прямых факторов на химический состав сильно зависит от условий, в которых происходит это взаимодействие, т.е. от физико-географических и геологических условий окружающей среды: климат, рельеф, водный режим, растительность и др.

**Климат.** Огромное значение для химического состава воды имеет климат.

- а) определяет баланс тепла и влаги, от которых зависит увлажненность местности и величина водного стока, а следовательно, разбавление и концентрирование природных растворов и возможность растворения веществ и выпадения в осадок;

- б) от климата зависят условия взаимодействия воды с породами, процесс выветривания пород, характер разложения остатков растительности, что влияет на минерализацию воды;

- в) климатические условия определяют количество и характер атмосферных осадков (дождь, снег), их распределение в течение года, замерзание воды. Влияние климата на химический состав настолько существенно, что часто является решающим фактором, определяющим не только минерализацию воды, но и ее состав.

**Рельеф.** Важнейшим фактором состава воды является рельеф местности, хотя его роль носит менее явный характер. Рельеф территории (высота, защищенность от воздушных масс) воздействует не только на климат, но и на химический режим природных вод. С рельефом местности связаны условия стока, водный и солевой режим почв, заболоченность, освещенность местности, обуславливающая специфический состав воды.

**Водный режим водоемов.** Существенен в формировании химического состава воды и водный режим водоемов, который в свою очередь зависит от ряда физико-географических условий. Состав воды зависит от времени наступления половодья, от характера их питания.

**Гидрологические и гидродинамические условия.** Протяженность рек определяет гидрологический режим отдельных частей реки, наличие притоков и многое другое. Изменения, происходящие в течение года в характере питания, величин испарения интенсивности биологических процессов создают непрерывное изменение состава воды во времени (в течение года, суток). Рассмотрим на примере рек, расположенных на территории России, влияние прямых и косвенных факторов на величину минерализации и ионный состав воды. Как видим, из предложенной Вам таблице, большинство рек принадлежит к гидрокарбонатному классу. По составу катионов эти воды почти исключительно относятся к группе кальциевых. Наиболее распространены из вод гидрокарбонатного класса воды малой минерализации. Они занимают



значительную часть Севера Европы и большую часть Восточной Сибири и Дальнего Востока. Их распространение совпадает с залеганием почв тундры, бедных растворимыми солями, но обогащающих воду органическими веществами. Значительно меньше распространены воды средней минерализации – это вся средняя полоса Европы. Зоны повышенной минерализации распространены на юге Европы. Гидрокарбонатные воды с малой минерализацией более 1 г/л встречаются редко. В распределении ионного состава воды на территории России наблюдается определенная закономерность: общая тенденция к увеличению минерализации воды в Европе с севера на юг и с запада на восток, в Азии – с севера на юг. Это является естественным следствием воздействия общего комплекса физико-географических условий, влияющих на формирование химического состава воды – большая увлажненность на Севере, преобладание менее минерализующих воду почв, обширность области вечной мерзлоты. В противоположность этому количество осадков к югу падает, сухость климата возрастает, подзолистые почвы сменяются черноземами и солончаковыми, сильно минерализующими воду. Таким образом, в химических процессах, протекающих в речной воде, проявляется важнейший географический закон – закон географической зональности.

**Источники питания рек.** Для состава речной воды и особенно его режима имеет значение источник питания: снег, дождь, горные снега и ледники.

- снеговое питание создает малую минерализацию воды с преобладанием в воде  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{+2}$ , в значительной мере зависящую от состава атмосферных осадков. Это объясняется тем, что почва под снежным покровом промерзает и, следовательно, талые воды не могут обогащаться солями;

- дождевое питание, если оно достаточно интенсивное для того, чтобы создать поверхностный сток, тоже обуславливает малую минерализацию воды, но выше, чем снеговое питание;

- горно-снеговое питание определяет малую минерализацию воды.

Особый характер приобретает состав воды поверхностного стока, если водосбор заболоченной воды, стекающей с болот, мало минерализован и содержит большое количество органических веществ гумусового происхождения, вследствие чего вода окрашена в желтый и коричневый цвета. При увеличении поверхностного стока минерализация речной воды падает, а при его уменьшении и увеличении грунтового питания она возрастает. Гидрохимический режим рек, находящихся в разных физико-географических условиях неодинаков.

### **Тема 3. Особенности химического состава подземных вод, озер, рек.**

#### **Подземные воды. Искусственные водоемы.**

Формирование химического состава **подземных вод** имеет свои особенности:

- теснейший контакт воды с самыми разнообразными породами и минералами земной коры, облегчающий переход различных элементов и их соединений в раствор. Этому же способствует и длительность пребывания воды под землей;

- затрудненность связи подземных вод с атмосферой и земной поверхностью;

- наличие водоупорных труднопроницаемых слоев пород, создающих разобщенность отдельных горизонтов подземных вод, что нарушает обмен между водоносными горизонтами;

- ослабление биологических процессов, которые в подземных водах ограничиваются жизнедеятельностью микроорганизмов. Отсутствие света и кислорода исключает возможность растительности и жизни водных организмов и способствует развитию многих микроорганизмов;

- резкие изменения физических условий (температуры и давления) с глубиной.

Эти особенности определяют *основные черты химического состава* воды. Соприкасаясь с породами в разных физических условиях, подземные воды **1) содержат все** встречающиеся в естественных условиях элементы, могут иметь весьма своеобразный состав газов. Например, повышенные концентрации  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , огромное содержание  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ . Состав воды бывает всех типов и классов.



**2) Разнообразная минерализация** подземных вод от пресных до рассолов от нескольких десятков мг/л до 600г/л.

**3) Отсутствует** ясно выраженный режим химического состава **по сезонам**. По мере движения на юг подземные воды углубляются и минерализуются. Наиболее минерализованные воды наблюдаются в зоне с засушливым климатом, минерализация их достигает 150 г/л.

**4) Различие состава по глубине.** Воды верхней зоны имеют в своем составе такие растворенные газы, как CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, , H<sub>2</sub>S.. Эти воды наиболее богаты соединениями азота, выделяемого в процессе минерализации органического вещества и также вызвана деятельностью человека – применение минеральных и органических удобрений. С глубиной по мере минерализации меняется и состав растворенных газов. В средней зоне количество растворенного кислорода падает до очень малых величин, в воде преобладает CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, а еще глубже по составу газов воды становятся азотно-метановыми и метано - азотными. На очень больших глубинах, где господствуют высокие температуры и давления, появляется водород. Воды нижней зоны занимают самые глубокие слои артезианских бассейнов, они имеют разную минерализацию (от 10 –50 мг/л до 300 г/л). По ионному составу они почти исключительно хлоридные, из катионов преобладает натрий. К подземным водам принадлежат минеральные воды – это воды, способные оказывать в силу своего химического состава лечебное действие на человеческий организм. К числу важнейших в бальнеологическом отношении признаков следует отнести:

- величину минерализации;
- особенности ионного состава;
- газовый состав воды;
- содержание в воде некоторых (фармакологически важных) микроэлементов;
- величину pH и температуру воды;
- радиоактивность воды.

#### **Химия озер.**

Минерализация воды озер, в отличие от рек, меняется в очень широких пределах. Реки с минерализацией более 2 г/л очень редки, в то время как озера имеют минерализацию от нескольких десятков мг/л до 350 г/л. Причина этого различия в составе воды рек и озер зависит от особенностей озер, как водоемов, имеющих замедленный водообмен и большие размеры.

Озера, в зависимости от наличия у них стока, делятся: на имеющие постоянный сток – пресные, бессточные – соляные и озера с периодическим стоком, имеющие воды с промежуточной минерализацией. Пресные (минерализация до 1 г/л), соляные (более 25 г/л), солоноватые (до 25 г/л). Химический состав рек и озер генетически связан и всецело зависит от окружающей среды. С увеличением минерализации происходит относительный рост ионов в ее составе в следующей последовательности:



Подавляющая часть пресных озер, так же как и рек, по составу гидрокарбонатные – кальциевые (Байкал, Ладожское, Онежское).

#### **Искусственные водоемы – водохранилища.**

Многие водохранилища созданы специально для питьевого, технического водоснабжения, орошения. Минерализация воды в водохранилищах неоднородна в разных ее частях. Содержание кислорода в водохранилищах летом выше, чем в реке, а зимой – ниже. Содержание CO<sub>2</sub> наоборот. Интенсивное развитие планктона в водохранилищах отражается на содержании и режиме биогенных веществ. Наблюдается резкое падение содержания соединений азота и фосфора в вегетационный период и повышение его с наступлением зимы.

#### **Химия рек.**

Насколько разнообразен химический состав рек видно из представленной Вам таблицы. Воды большинства рек принадлежат к гидрокарбонатному классу. По составу катионов эти воды относятся к группе кальциевых. Наиболее распространены воды малой минерализации. Неоднородность химического состава речной воды наиболее сильно выражена по длине реки, в меньшей степени по ширине и редко наблюдается по глубинам. Причины неоднородности состава: впадение притоков, грунтовое питание. Неоднородность состава особенно заметна у рек, имеющих

большую длину и протекающих по областям с различными условиями формирования состава воды. Последовательность изменения величины минерализации и концентрации отдельных ионов по длине реки Волга видна из кривых.

#### **Тема 4. Природные воды и требования, предъявляемые к их качеству. Классификация состава природных вод**

Источником водообеспечения централизованных систем водоснабжения являются поверхностные и подземные воды. Для технического водоснабжения промышленных предприятий возможно использование доочищенных сточных вод. Исключительно большое разнообразие качественного и количественного химического состава природных вод требует поиска их систематизации. Основой для систематизации являются различные признаки: величина минерализации, преобладающие компоненты или группа их, соотношение между величинами концентраций каких-либо ионов, наличие повышенных количеств какого-либо специфического компонента газового ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) или солевого состава (Fe, Ra). Имеется классификация и по степени загрязненности воды.

Подземные воды имеют постоянный состав и температуру, минеральные взвеси отсутствуют, значительную жесткость.

По О.А.Алекину подземные воды подразделяются:

1. По степени минерализации - пресные до 1 г/л, солоноватые 1-3 г/л, засоленные 3-10 г/л, соленые 10-50 г/л.
2. По величине pH – щелочные 11-14, слабощелочные 8-10, нейтральные 7, слабокислые 4-6, кислые 1-3.
3. По общей жесткости (мг\*экв./л) – очень мягкие до 1.5, мягкие 1.5 – 3, умеренно жесткие 3-6, жесткие 6-9, очень жесткие более 9.

Поверхностные воды отличаются значительными колебаниями их состава, температуры в течение года, что объясняется характером их питания. Согласно СНиП 204. 02.84 имеем следующую классификацию поверхностных вод:

- по минерализации: очень малой до 100 мг/л, малой 100-200 мг/л, средней 200-500 мг/л, повышенной 500-1000 мг/л и высокой свыше 1000 мг/л;
- по наличию гумусовых веществ (в том числе фульвокислот): малоцветные до 35 град., средней цветности 35-120 град., высокой цветности более 120 град.;
- по количеству взвешенных веществ: маломутные до 50 мг/л, средней мутности 50-250 мг/л, мутные 250 – 1500 мг/л, высокомутные свыше 1500 мг/л;
- по степени бактериальной загрязненности (коли – индекс): сильно загрязненные свыше 10000, загрязненные более 1000, слабо загрязненные свыше 100, удовлетворительные более 10, хорошие до 3.

#### **Тема 5. Методы анализа природных вод.**

*Самостоятельно: химические методы, электрохимические методы, оптические методы, хроматографические методы.*

#### **Тема 6. Оценка качества воды**

##### **Показатели качества воды.**

Концентрация отдельных примесей в воде определяет ее свойства, т.е. качество  $H_2O$ .

Различают показатели качества  $H_2O$ :

- физические (температура, цветность, запах, вкус и др.);
- химические (жесткость, щелочность, активная реакция, окисляемость, сухой остаток и др.);
- биологические (гидробионты);
- бактериологические (общее количество бактерий, коли-индекс и др.)

Рассмотрим подробнее вышеперечисленные показатели.

#### Физические:

Температура воды поверхностных источников существенно меняется по сезонам года (от 0,1° до 30° С), подземных источников постоянна (8°-12° С). Оптимальная температура для хозяйственно-питьевого водоснабжения 7°-11°С.

Прозрачность, мутность воды характеризуется наличием в воде суспензированных частиц глины, песка, ила, планктона, водорослей, которые попадают в нее в результате эрозии берегов, с дождевыми, талыми водами, взмучивания осадка со дна и т.п. Мутность воды (понятие обратное прозрачности) не должна превышать в питьевой воде 1,5 мг/л.

Цветность воды, т.е. ее окраска, обусловлена присутствием в воде гумусовых и дубильных веществ, углеводородоподобных, белковых соединений, жиров, органических кислот и др. органических соединений, входящих в состав живых и растительных организмов, населяющих воду и являющихся продуктами их жизнедеятельности или распада.

Наряду с этим окраска воды может быть вызвана присутствием соединений железа, СВ (сточных вод) производств. Как показывает практика, цветность природных вод обычно обусловлена гумусовыми веществами. При этом нерастворимые гумусовые вещества почвы в природных водах находятся лишь во взвешенном состоянии, а в коллоидном и истинно растворенном состоянии находятся гуминовые и фульвокислоты, в виде солей щелочных и щелочноземельных металлов. Фульвокислоты (названные так по их желтой окраске) – группа органических соединений, ароматическая связь которых выражена слабее, чем в гуминовых кислотах. Устойчивость гумусовых веществ к действию окислителей возрастает в ряду: ГК – коллоиднорасворенные ФК – истиннорасворенные ФК.

Привкусы и запахи: могут быть естественного происхождения (присутствие ионов Fe, Mn, H<sub>2</sub>S) или искусственного (сброс промышленных СВ) происхождения.

По ГОСТ различают 4 основных вкуса воды: *солёный* (NaCl), *горький* (MgSO<sub>4</sub>), *кислый* (избыток H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), *сладкий*.

К запахам естественного происхождения относятся: *землистый, рыбный, сероводородный, болотный и др.* Возникновение запахов объясняется массовым развитием водорослей, в процессе жизнедеятельности которых продуцируются в воду специфические органические вещества. Запахи искусственного происхождения: *хлорный, камфорный, фенольный и др.*

#### Химические:

Общее содержание солей в H<sub>2</sub>O часто характеризуется величинами сухого и прокаленного остатка.

Сухой остаток – выпаривание определенного объема H<sub>2</sub>O, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр и в последствии высушенный при температуре 105–120°С до постоянного веса. Сухой остаток – это соединение в H<sub>2</sub>O минеральных солей и растворенных нелетучих органических веществ при указанной температуре.

Прокаленный остаток определяется путем прокаливания сухого остатка при 800°С. При этом происходит сначала обугливание, а потом сгорание органического вещества. Т.е. он характеризует соединение в H<sub>2</sub>O неорганических примесей. Таким образом прокаленный остаток характеризует с/с (солесодержание) H<sub>2</sub>O. Согласно ГОСТа на питьевую H<sub>2</sub>O сухой остаток в воде не должен превышать 1 г/л. При употреблении человеком воды с повышенным содержанием солей наблюдается гиперминерализация организма, что вызывает различные функциональные заболевания.

Жесткость H<sub>2</sub>O обусловлена наличием в ней Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Выражается жесткость в мг\*экв/л, за рубежом в жесткости: 1 немец. гр = 10 мг/л CaO. Причина наличия Ca<sup>2+</sup> в воде – большая распространенность содержащих Ca<sup>2+</sup> горных и осадочных пород, с которыми вода соприкасается, фильтруясь в грунте и протекая по руслам рек. Особенно распространены породы, содержащие CaCO<sub>3</sub> (известняк) и CaSO<sub>4</sub> (гипс). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды. Карбонатная жесткость легко устранима при кипячении воды, т.к. бикарбонаты распадаются с образованием H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и выпадением в осадок CaCO<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>. Некарбонатная жесткость обусловлена Ca и Mg солями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости определяет общую жесткость.

Жесткость природных вод не является вредной для здоровья человека, а скорее наоборот, т.к. Са способствует выводу из организма Cd, отрицательно влияющего на сердечно - сосудистую систему. Однако, повышенная жесткость делает воду непригодной для хозяйственно - бытовых нужд, по ГОСТ 2874-82 норма общей жесткости 7 мл\*экв/л. Жесткость воды лимитирована для промышленных целей (котлы, ВОЦ). Щелочные металлы обычно представлены  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с преобладанием  $\text{Na}^+$ .

Щелочность воды. Определяется суммой содержащихся в воде гидроксильных ионов и анионов слабых кислот – угольной, органических. Различают бикарбонатную, карбонатную и гидратную щелочность. Этот показатель, определяющий буферную емкость, имеет большое значение в химической технологии водоподготовки.

Активная реакция воды является показателем ее щелочности или кислотности, количественно она характеризуется концентрацией  $\text{H}^+$ . Произведение концентраций  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  в водном растворе называется ионным произведением воды  $K_w$ , величина постоянная для любых водных систем при данной температуре. При комнатной температуре  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ . На практике активную реакцию воды выражают водородным показателем  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ .

Для нейтральной воды  $\text{pH} = 7$ , для кислой меньше 7, для щелочной больше 7. Природную воду по величине  $\text{pH}$  классифицируют как: *кислые*  $\text{pH} = 1...3$ , *слабокислые*  $\text{pH} = 4...6$ , *нейтральная*  $\text{pH} = 7$ , *слабощелочная* –  $8...10$ , *щелочная* –  $11...14$ .

Активная реакция природной воды обычно варьируется в пределах 6,5-8,5. Неизменность  $\text{pH}$  в природных водах объясняется присутствием в них буферной системы, т.е. растворов смесей слабых кислот или слабых оснований с их солями. Буферная система природных вод часто состоит из растворенной в воде  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и бикарбонатных ионов.

Окисляемость воды (т.е. количество кислорода в мг/л, эквивалентное расходу окислителя, необходимого для окисления примесей в данном объеме) обуславливается присутствием органических и некоторых легко окисляющихся неорганических примесей, таких как  $\text{Fe}^{2+}$ , сульфиты,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость перманганатную и бихроматную. При этом окисляемость в 1 мг/л  $\text{O}_2$  соответствует окисл. 0,253 мг/л  $\text{KMnO}_4$ . Артезианские воды отличаются наименьшей окисляемостью (2 мг $\text{O}_2$ /л), воды озер имеют окисляемость 5-8 мг/л  $\text{O}_2$ , реки хар-ся окисляемостью до до 60 мг/л, болотные воды имеют окисляемость 400 мг/л.

Для питьевой воды окисляемость не лимитируется, но она ограничивается для питьевой воды котлов, т.к. вызывает вспенивание воды, для охлажденной воды из-за биообрастания труб и аппаратуры.

Повышенное значение отношения цветности к окисляемости указывает на преобладание в воде устойчивых гумусовых веществ болотного происхождения, а пониженное на преобладание гумусовых веществ планктонного происхождения.

#### Биологические:

-гидробионты, населяющие природные воды, в процессе жизнедеятельности влияют не только на состав окружающей водной среды, но и на качество воды. Они подразделяются на: планктон – обитатели, пребывающие в толще воды от дна до поверхности; бентос – обитатели находящиеся на дне водоема; нейстон – организмы, населяющие поверхностную пленку воды и адаптировавшиеся к жизни в специфических условиях ее поверхностного натяжения.

-пагон – организмы, пребывающие зимой в толще льда в состоянии анабиоза оттаивающие весной и находящиеся среди бентоса или планктона. На процессы формирования и самоочищения воды гидрофация оказывает значительное влияние.

-гидрофлора водоемов определяется макро и микро фитами. К первым относится высшая водная растительность, ко вторым водоросли (фитопланктон и фитобентос). При разложении и отмирании микрофитов вода обогащается органическими веществами.

#### Бактериологические:

Бактерии и вирусы из числа патогенных, т.е. паразитов, живущих на живом субстрате могут вызвать заболевания дизентерия, брюшной тиф, инфекционный гепатит, холера, конъюктивит, сибирская язва и т.д.

Известны 3 формы бактерий: шаровидная – кокки (размер 1-2мкм), палочковидные – бациллы (длина 1-4мкм), спиральноизвитая- спираиллы, вибрионы (длина 1-20мкм). Бактерии бесцветны и прозрачны, после окраски красителями их можно видеть.

Вирусы – мельчайшие живые существа размерами 16-30мкм, видимые только под электронным микроскопом. В отличие от бактерий они не имеют клетчатой структуры и состоят из нуклеиновой кислоты, покрытой белковой оболочкой.

Между микробами водоемов существуют отношения симбиотического, нейтрального и антагонистического характера. Антагонисты бактерии - различные грибки, выделяющие антибиотики, летально действующие на микробы, что способствует самоочищению водоемов.

В связи с обилием форм патогенных микробов, сложностью и длительностью их определения для оценки степени загрязненности воды выбрали показательные микробы – кишечную палочку, постоянно присутствующую в кишечнике человека и домашних животных, попадающую в водоемы с фекальными загрязнениями. Отсутствие в воде кишечной палочки является надежным показателем того, что вода не загрязнена фекальными стоками. Для характеристики бактериальной загрязненности воды служит показатель коли – индекс (общее число содержащихся в воде бактерий). Это число должно быть не более 100 в 1см<sup>3</sup>.

Бактерии, растительные и животные организмы прикрепляются к поверхности водопроводных труб и образуют на них биологические обрастания. Требования к качеству воды, используемой для централизованного водоснабжения регламентирует ГОСТ.

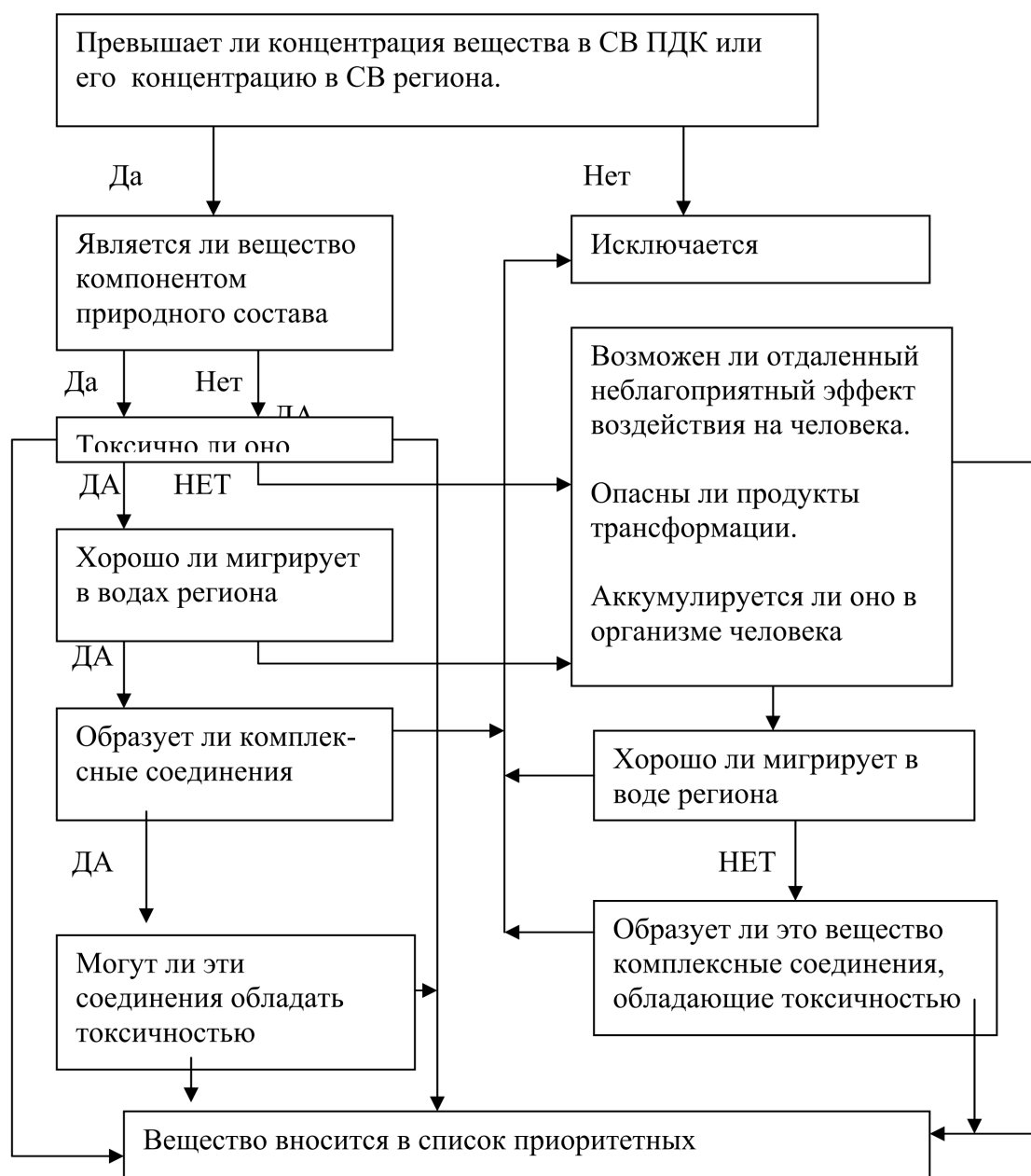
#### ***Требования, предъявляемые к качеству природных вод.***

Требования к качеству природных вод могут быть самыми разнообразными и зависят от целевого назначения воды – питьевых, технических и ирригационных целей. Пригодность источников водоснабжения устанавливается на основе комплексной оценки санитарного состояния места размещения водозаборных сооружений и прилегающей территории для подземных водоисточников, а также выше и ниже водозабора для поверхностных водоисточников; степени природной и санитарной надежности и стабильности их санитарного состояния. Разрешается использовать источники водоснабжения, выбор которых согласован с органами санитарно-эпидемиологического надзора. Выбор источника производственного водоснабжения производят с учетом требований, предъявляемых потребителем к качеству воды. Различают воду, используемую для хозяйственно-питьевых целей, а также в отдельных отраслях пищевой промышленности, для технологических целей промышленности, охлаждения, паросилового хозяйства и т.д. С 1.01.2002 г контроль качества питьевой воды в России осуществляют по новому нормативно-правовому документу – Санитарным правилам и нормам «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». (СанПиН 2.1.4.1074-01).

Этот документ, пришедший на смену ГОСТ 22874-82 «Вода питьевая», построен на совершенно другой научной концепции, в основу которой положен принцип регионального подхода к качеству питьевой воды.

Существующие в РФ нормативы качества воды оценивают исключительно ее потребительские свойства и в соответствии с существующими ГОСТами рассматривают только ее ресурсные возможности. Гигиенические нормативы качества питьевой воды определяются необходимостью обезопасить население в эпидемическом отношении и в отношении химического состава воды. Основным документом, отражающим экологические требования к качеству воды, является «Руководство по контролю качества питьевой воды» т.1. Рекомендации. Женева. 1994 г. В руководстве приводится критический анализ мирового опыта получения необходимой информации о влиянии химического состава питьевой воды на здоровье человека и содержится санитарно-гигиеническая характеристика более сотни химических веществ, которые могут присутствовать в питьевой воде. ВОЗ рекомендует при разработке национального стандарта учитывать природные условия территории, т.е. должны быть региональные нормы качества воды. «Маловероятно, что все химические вещества присутствуют в каждом источнике водоснабжения. Следует тщательно выбирать вещества, для которых будут разрабатываться государственные стандарты». Каждый

регион обладает своим конкретным и свойственным только этому природному водному объекту химическим составом веществ природного и техногенного происхождения, который нуждается не только в контроле, но и нормировании. Доказано, влияние химических свойств вещества на токсичность тех или иных элементов для человека. Например, мышьяк и алюминий более токсичны при их поступлении в организм в составе воды, характеризующейся низкими показателями жесткости (менее 1.5 мг\*экв/л). Существует схема выбора приоритетных показателей качества воды региона.



Для обоснования приоритетных показателей проводят исследование качественного состава воды основных промышленных предприятий региона, вод фоновых участков, вод в местах водоотбора для нужд водоснабжения и вод в распределительные сети и после этого определяют требования к качеству в соответствии со схемой. Если содержание химических веществ в питьевой воде превышает ПДК, эти компоненты включают в список приоритетных показателей качества воды. В каждом регионе создается конкретный перечень контролируемых показателей, таких как общее солесодержание, pH, БПК, ХПК, ООУ, биогенные вещества, органолептические показатели и радиоактивность, ионные формы тяжелых металлов.

В качестве интегральной характеристики загрязненности поверхностных вод используются классы качества воды, оцениваемые по величинам « индекса загрязненности» (ИЗВ).

| Классы качества воды и характеристики | Величина ИЗВ         |
|---------------------------------------|----------------------|
| 1            очень чистая             | Менее или равная 0.2 |
| 11          чистая                    | Более 0.2- 1.0       |
| 111        умеренно загрязненная      | Более 1-2            |
| 1111       загрязненная               | Более 2-4            |
| 11111      грязная                    | Более 4-6            |
| 111111     очень грязная              | Более 6-10           |
| 1111111    чрезвычайно грязная        | Более 10             |

Для поверхностных вод расчет ИЗВ проводится для каждого пункта по формуле:

$$\text{ИЗВ} = (\sum C_i / \text{ПДК}_i) / 6$$

$C_i$  – среднее значение за год определенного показателя

6- строго лимитируемое число показателей, берущихся для расчета, включая в обязательном порядке растворенный кислород и БПК<sub>5</sub>.

Для представления качества вод в виде единой оценки показатели выбираются независимо от лимитирующего признака вредности, при равенстве концентраций предпочтение отдается веществам, имеющим токсикологический признак вредности. По реке Волхов ИЗВ – 4.48 у поверхности, 4.36 – у дна, т.е. вода 4-го класса (грязная). (вблизи Новгорода). Вода реки загрязнена медью, марганцем, нефтепродуктами, максимальные концентрации которых – по Мп 12 ПДК, по Си 14 ПДК, по нефтепродуктам 44ПДК, азот нитритный 1.5 ПДК, железо общее 2.3 ПДК.

Состав природных вод постоянно изменяется в результате протекающих в них процессов окисления и восстановления, ионообмена между водой и донными отложениями, обогащения вод микроэлементами вследствие биохимических процессов. Наблюдается самоочищение воды за счет физических, химических и биологических процессов. Самоочищение, как правило, не обеспечивает необходимого качества воды для хозяйственно - питьевых и производственных целей. Поэтому вода всегда нуждается в кондиционировании ее свойств с их доведением до требований потребителя.

Таким образом, вода для практических нужд промышленности в зависимости от ее целевого назначения должна отвечать самым разнообразным требованиям. Например, в воде, используемой для кинофотопленки, не должно содержаться марганца, железа, двуокиси кремния; в воде, используемой для приготовления растворов кислот и щелочей, красителей, мыла, жесткость должна быть до 0.35 мг\*экв/л. Вода для паросилового хозяйства не должна образовывать накипи, вызывать коррозию металла и вспенивание котловой воды, не должна способствовать уносу солей с паром.

Вода для охлаждения не должна содержать крупных минеральных взвесей, большого количества железа и органических веществ во избежание засорения и биообрастаний трубок холодильных аппаратов и конденсаторов воды; используемая для пивоварения. Не должна содержать сульфатов, а концентрация железа не должна превышать 0.1 мг/л; в воде для сахарного производства должно быть минимальное солесодержание. Таким образом, требования к воде, используемой для различных целей, разнообразны.

## Тема 7. Контроль за загрязнением водных объектов и охрана вод от загрязнений.

*Прогноз качества поверхностных вод. Источники поступления загрязненных веществ в водные объекты и загрязнение поверхностных вод. Охрана вод от загрязнения.*

Природные воды являются важнейшей составной частью биосферы. Они обеспечивают массообмен химическими элементами между ее составными частями. Являясь средообразующим фактором и одновременно средой обитания разнообразных экосистем, вода выполняет важнейшие

экологические функции. По образному выражению профессора А.И Перельмана « Вода является кровью ландшафта и имеет в ландшафте те же функции, что и кровь в организме». Изменения химического состава природных вод и естественного режима под влиянием антропогенных факторов приводит к неблагоприятным последствиям для водных и наземных экосистем и человека. Какие же в нашей стране существуют **законодательные акты**, издаваемые на основании конституции РФ, гарантирующие качество воды.



Принятие нового СанПиНа по питьевой воде – серьезный прорыв в деле контроля за качеством питьевой воды в России, по большинству параметров он удовлетворяет рекомендациям ВОЗ и не уступает зарубежным стандартам, а кое в чем даже превосходит их. В соответствии с Водным кодексом РФ разработка регламентов качества питьевой воды и порядок его контроля – компетенция Государственной санитарно-эпидемиологической службы. Издаваемые Государственной эпидемиологической службой санитарные правила и нормативы, обязаны соблюдать все государственные органы, предприятия и организации; их несоблюдение – это санитарное правонарушение, оно влечет за собой дисциплинарную, административную и уголовную ответственность.

Контроль и управление качеством воды в водных объектах (водоемах и водотоках) представляет собой санитарную охрану водоемов. Важнейшей водоохранной задачей является **установление допустимых нагрузок** на водные объекты при водопользовании и водопотреблении.

**Водопользование** – это использование воды без изъятия ее из мест естественной локализации. Основными водопользователями являются рыбные хозяйства, гидроэнергетика, водный транспорт.

**Водопотребление** – это использование воды, связанные с изъятием ее из мест локализации с частичным или полным безвозвратным расходом или с возвращением в источники водозабора в измененном (загрязненном) состоянии. Основные водопотребители – промышленные производства, сельское хозяйство, культурно-бытовое хозяйство.



**Степень предельно-допустимого загрязнения** воды в водном объекте, зависящая от его физических особенностей и способности к нейтрализации примесей, рассматривается как предельно-допустимая нагрузка (ПДН). Но поскольку использование воды связано с ее изъятием из водоема (или водотока) и угрозой истощения этого объекта, разрушением экосистемы, а также с использованием для целей отдыха на воде, купания, ловли рыбы, то ограничение нагрузки только сточки зрения поступления в воду загрязняющих веществ оказывается недостаточным. Поэтому в настоящее время есть проблема разработки нормативов предельно допустимой экологической нагрузки (ПДЭН). В общем случае допустимая нагрузка на водоем (при его загрязнении) определяется как разность между установленной нормативной нагрузкой, т.е.  $C_{\text{норм}}$  и уже существующей, т.е.  $C_{\text{факт}}$ .

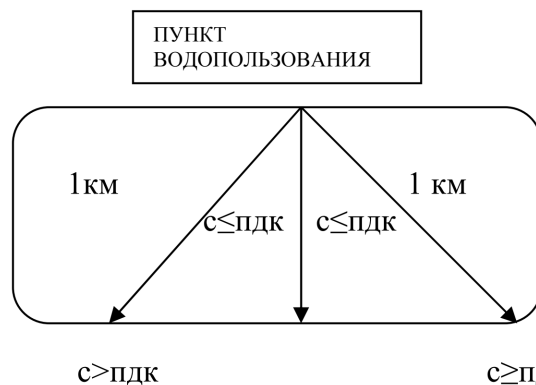
$$C_{\text{доп.}} = C_{\text{норм}} - C_{\text{факт.}}$$

Согласно действующим в РФ «Правилам охраны поверхностных вод», типовое положение 1991 г., данный объект считается загрязненным, если показатели состава и свойств воды в нем изменились под прямым или косвенным влиянием производственной деятельности и бытового использования населением и стали частично или полностью непригодными хотя бы для одного из видов водопользования. Если же примеси присутствуют в воде в пределах нормативов, то водный объект не считается загрязненным.

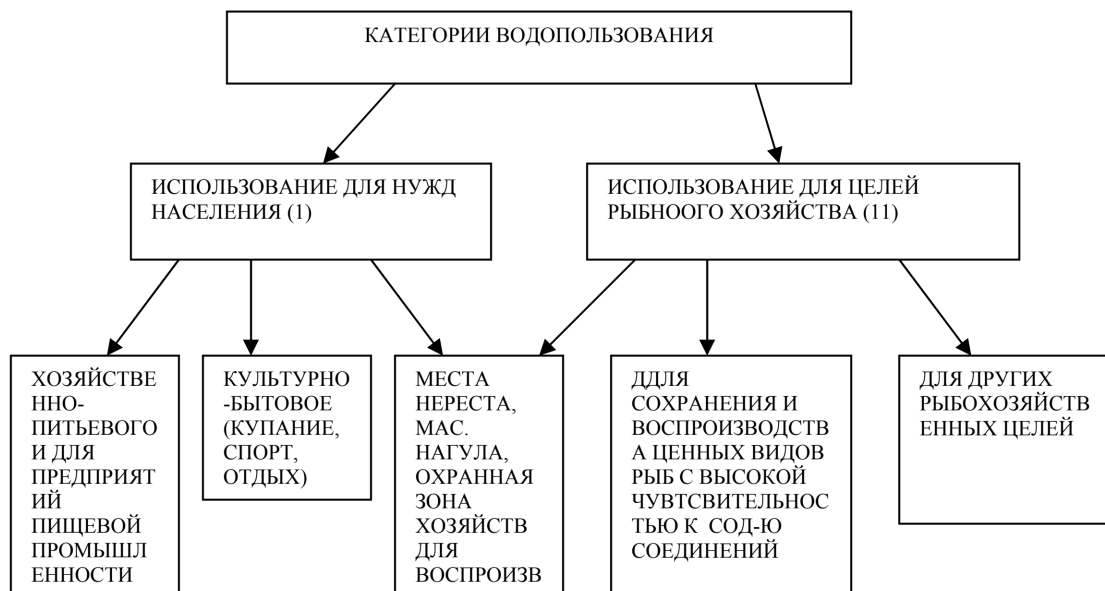
Под загрязненностью водного объекта понимают такое его состояние в официально установленном месте использования воды, при котором наблюдаются отклонения от нормы в сторону увеличения содержания тех или иных нормируемых компонентов. Отсюда загрязняющим воду веществом считается не любая примесь, не в любом количестве, а лишь избыточная, которая приводит к нарушению нормативов качества воды. Основным нормативным требованием к качеству воды в водном объекте является соблюдение ПДК, т.е. группы экологических стандартов, оценивающих состояние водной экосистемы с точки зрения опасности (или безопасности) для здоровья. ПДК примеси в воде водного объекта – это такой нормативный показатель, который исключает неблагоприятное воздействие на организм человека и возможность ограничения или нарушения нормальных условий хозяйственно - бытовых, культурно-бытовых и других видов водопользования. Иными словами, ПДК вредных веществ – это такая концентрация, при превышении которой вода становится непригодной для одного или нескольких видов водопользования. Состав и свойства воды в водных объектах должны соответствовать нормативам в створе (поперечного сечения), заложенном на водотоках – в 1 км выше ближнего по течению пункта водопользования (хозяйственно – питьевого водоснабжения), а на непроточных водоемах в радиусе 1 км от пункта водопользования.



)



Для веществ, загрязняющих воду, устанавливают раздельное нормирование качества воды, в зависимости от назначения водного объекта, т.е. в зависимости от категории водопользования.



Качество воды, подаваемой на хозяйственно – питьевые нужды, должно соответствовать требованиям СанПиН.

На основании Федерального закона от 30 марта 1999г «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» введены в действие санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4. 1074 –01», утвержденные Главным государственным санитарным врачом РФ 26.09 2001, с 1 января 2002 года.

СанПиН устанавливают гигиенические требования к качеству питьевой воды, а также правила контроля качества воды, производимой и подаваемой централизованными системами питьевого водоснабжения населенных мест. Показатели, характеризующие региональные особенности химического состава питьевой воды, устанавливаются индивидуально для каждой системы водоснабжения в соответствии с правилами.

### **Гигиенические требования и нормативы качества питьевой воды.**

Питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу, и иметь благоприятные органолептические свойства. Качество питьевой воды должно соответствовать гигиеническим нормативам перед ее поступлением в распределительную сеть, а также в точках водоразбора наружной и внутренней водопроводной сети.

1) Безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении определяется ее соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, представленным в таблице.1

| показатели                           | Единицы измерения | Нормативы  |
|--------------------------------------|-------------------|------------|
| Термолаерантные колиформные бактерии | бактерий в 100 мл | Отсутствие |

|                                      |                                             |            |
|--------------------------------------|---------------------------------------------|------------|
| Общие колиформные бактерии           | бактерий в 100 мл                           | Отсутствие |
| Общее микробное число                | Число образующих колонии<br>Бактерий в 1 мл |            |
| колифаги                             | Число бляшкообразующих един<br>в 100 мл     | Отсутствие |
| Споры сульфатредуцирующих клостридий | спор в 20мл                                 | Отсутствие |
| Цисты лямблий                        | цист в 50 л                                 | Отсутствие |

Исследование питьевой воды на наличие патогенных микроорганизмов могут проводиться только в лабораториях, имеющих санитарно-эпидемиологическое заключение и лицензию на деятельность, связанную с использованием возбудителей инфекционных заболеваний.

2) Безвредность питьевой воды по химическому составу определяется ее соответствием нормативам по обобщенным показателям и содержанию вредных химических веществ, наиболее часто встречающихся в природных водах, а также веществ антропогенного происхождения, получивших глобальное распространение; содержанию вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения; содержанию вредных веществ, поступающих в источники водоснабжения в результате хозяйственной деятельности человека.

Таблица 2.

| показатели                  | Единицы    | Нормативы (ПДК), | Показатель вредности | Класс опасности |
|-----------------------------|------------|------------------|----------------------|-----------------|
| Обобщенные показатели       |            |                  |                      |                 |
| Водородный показатель       | Единицы pH | В пределах 6-9   |                      |                 |
| Общая минерализация         |            | 1000             |                      |                 |
| Жесткость общая             | мг*экв/л   | 7.0              |                      |                 |
| окисляемость перманганатная |            | 5.0              |                      |                 |
| Нефтепродукты               |            | 0.1              |                      |                 |
|                             |            | 0.5              |                      |                 |
| фенольный индекс            |            | 0.25             |                      |                 |
| алюминий                    |            | 0.5              |                      |                 |
| железо                      |            | 0.3              |                      |                 |
| нитраты                     |            | 45               |                      |                 |

с.-т –санитарно-токсикологический, орг.- органолептический

| показатели                        | Единицы измерения | Нормативы (ПДК), | Показатель вредности | Класс опасности |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|-----------------|
| Хлор                              |                   |                  |                      |                 |
| Остаточный свободный              |                   | 0.3-0.5          |                      |                 |
| Остаточный связанный              |                   | 0.8-1.2          |                      |                 |
| остаточный                        |                   |                  |                      |                 |
| Формальдегид                      | мг/л              | 0.05             | с.-т                 |                 |
| Полиакриламид                     | мг/л              | 2.0              | с.-т                 |                 |
| Активированная кремниевая кислота | мг/л              | 10               | с.-т                 |                 |
| Полифосфаты (по PO <sub>4</sub> ) | мг/л              | 3.5              | Орг.                 |                 |

|           |      |     |      |  |
|-----------|------|-----|------|--|
| хлороформ | мг/л | 0.2 | с.-т |  |
|-----------|------|-----|------|--|

3) Благоприятные органолептические свойства воды определяются ее соответствием нормативам, указанным в таблице.3.

4) Радиационная безопасность питьевой воды определяется ее соответствием нормативам по показателям общей альфа и бета активности, представленным в таблице 4.

Таблица 3.

| показатели | Единицы измерения                                  | Нормативы, н/б |
|------------|----------------------------------------------------|----------------|
| запах      | баллы                                              | 2              |
| привкус    | баллы                                              | 2              |
| цветность  | градусы                                            | 20             |
| мутность   | ЕМФ (единицы мутности формазину) или мг/л(каолину) | 2.6 или 1.5    |

Таблица 4.

| показатели                   | Единицы измерения | нормативы | Показатель вредности |
|------------------------------|-------------------|-----------|----------------------|
| Общая радиоактивность        | Бк /л             | 0.1       | Радиац.              |
| Общая бета - радиоактивность | Бк /л             | 1.0       | Радиац.              |

### **Контроль качества питьевой воды.**

В соответствии с Федеральным законом « О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» за качеством питьевой воды должен осуществляться государственный санитарно-эпидемиологический надзор и производственный контроль. Производственный контроль качества питьевой воды обеспечивается юридическим лицом или индивидуальным предпринимателем, осуществляющим эксплуатацию системы водоснабжения, по рабочей программе. Количество и периодичность проб воды в местах водозабора, отбираемых для лабораторных исследований, устанавливаются с учетом требований, указанных в таблице 5.

| Виды показателей                       | Количество проб в течение одного года, н/м |                              |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
|                                        | Для подземных источников                   | Для поверхностных источников |
| микробиологические                     | 4 (по сезонам года)                        | 12 (ежемесячно)              |
| паразитологические                     | Не проводятся                              | 12 (ежемесячно)              |
| Органолептические                      | 4 (по сезонам года)                        | 12 (ежемесячно)              |
| Обобщенные показатели                  | 4 (по сезонам года)                        | 12 (ежемесячно)              |
| Неорганические и органические вещества | 1                                          | 4 (по сезонам года)          |
| радиологические                        | 1                                          | 4 (по сезонам года)          |

### **Правила установления контролируемых показателей качества питьевой воды.**

Выбор показателей химического состава питьевой воды, подлежащих постоянному производственному контролю, проводится для каждой системы водоснабжения на основании результатов оценки химического состава воды источников водоснабжения, а также технологии производства питьевой воды в системе водоснабжения. Юридические лица, осуществляющие эксплуатацию систем водоснабжения, перед подачей воды в распределительную сеть, проводят расширенные исследования по составленному перечню химических веществ, а также по показателям, приведенным в таблице 2. Для системы водоснабжения, использующей реагентные методы обработки воды, при проведении расширенных исследований перед подачей воды в распределительную сеть дополнительно включают показатели, приведенные в таблице 3.

### Прогноз качества воды.

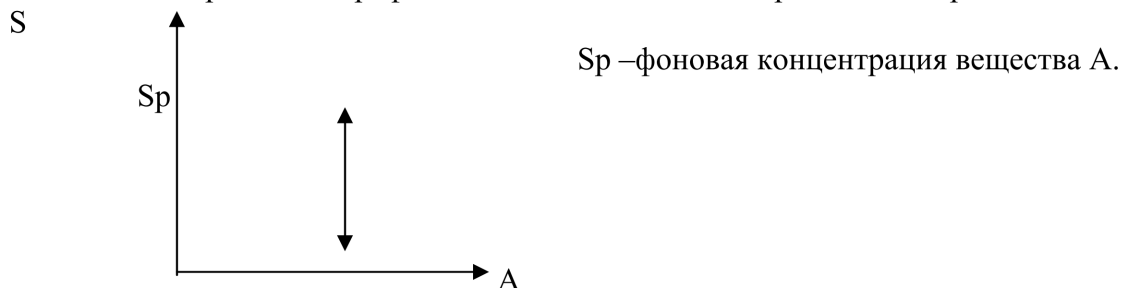
Для оценки допустимой степени снижения качества поверхностных вод служат требования к составу и свойствам воды и ПДК веществ в воде водных объектов в соответствии с видом водопользования. Водные объекты следует считать загрязненными, если в пункте водопользования не соблюдаются установленные требования к составу и свойствам воды и нормативы ПДК, приведенные в СанПиН. В настоящее время принято, что качество воды водных объектов достигает границы экологического сдвига, если содержание загрязняющих веществ в ней, равно одной дозе. Для одного определенного вещества эта доза равна ПДК. Для нескольких веществ одного лимитирующего показателя вредности (ЛПВ) одна доза соответствует  $\sum S_i / \text{ПДК}_i < 1$

$S_i$  – средняя концентрация одного  $i$  –го вещества в воде водного объекта;

ПДК $_i$  – ПДК того же вещества;

$m$  – общее число веществ данной группы ЛПВ, находящиеся в воде исследуемого объекта.

При спуске в водный объект сточных вод, содержащих загрязняющие вещества. Качество воды в нем ухудшается. Концентрация этих веществ не остается постоянной, она изменяется вследствие разбавления, физико-химических и биологических процессов. Эти процессы происходят вдоль и поперек реки, а в непроточных водных объектах – по всему пространству. Это наглядно можно выразить на графике по изменению концентрации вдоль реки.



Предполагается в п.А сброс вещества с концентрацией  $S_a$ . Под влиянием разбавления и превращений концентрация загрязняющих веществ изменяется.

Все загрязняющие вещества в зависимости от их поведения можно разделить на две группы: консервативные и неконсервативные. Консервативные (соли тяжелых металлов) подвергаются в основном только разбавлению, неконсервативные - кроме разбавления подвергаются химическим, биологическим и физико-химическим процессам. Совокупность этих процессов, изменяющих характер загрязняющих веществ, называется самоочищением водоемов.

Для расчета прогнозирования качества воды необходимы следующие исходные данные:

1. гидрологические и гидравлические характеристики водного объекта;
2. характеристика источников загрязнения;
3. требования к качеству воды водного объекта в пункте водопользования.

В группе гидрологических и гидравлических исходных данных входят: рассчитанные расходы, скорости ветровых течений, гидравлические параметры ложа водного объекта, при помощи которых определяется результат формирования качества воды. При расчете разбавления сточных вод основными гидрологическими данными являются расчетный расход и уровень воды.

Для расчета процесса разбавления необходимо располагать планом водного объекта в изобатах, чтобы определить площадь зеркала, глубину и ширину объекта. Располагая планом реки, можно также оценить изрезанность береговой линии, обуславливающую наличие или отсутствие застойных вод.

Для оценки степени перемешивания водных масс используется коэффициент Шеши. Чем значительнее коэффициент Шеши, тем интенсивнее происходит перемешивание водных масс и наоборот. Коэффициент Шеши может быть определен по формуле Павловского

$C = (1/n_m) * R^y$ , где  $n_m$  – коэффициент шероховатости русла реки,

$R$  – гидравлический радиус, в м;  $R = A / \text{Пк}$ ,

Где  $A$  – площадь живого сечения потока, м;  $\text{Пк}$  – смоченный периметр, м;

У – показатель, являющийся функцией коэффициента шероховатости и гидравлического радиуса. Коэффициент шероховатости определяется в зависимости от характера русла реки.

|                                                                                           |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Реки с песчаным руслом, ровным, без растительности, с незначительным перемещением наносов | 0.02-0.023  |
| Реки с песчаным извилистым руслом, с большим перемещением донных наносов                  | 0.02 –0.023 |
| Пойма , заросшая травой                                                                   | 0.023-0.033 |
| Пойма, заросшая кустарником или редким лесом                                              | 0.033-0.045 |
| Пойма, заросшая лесом                                                                     | 0.045 –0.06 |

В условиях широких рек можно принять  $K = H$ , т.е. гидравлический радиус равен средней глубине реки.

В настоящее время широко применяется для прогнозирования качества воды рек метод Родзила. По этому методу определяется так называемая кратность разбавления сточных вод в максимально загрязненной среде при сбросе их через сосредоточенный выпуск по формуле:

$$N = q - \gamma Q / d,$$

где  $q$  и  $Q$  –расходы сточной воды и воды в реке,  $m^3/c$ ,

$\gamma$  –коэффициент смешения, показывающий какая часть расхода воды смешивается со сточной водой в максимально загрязненной струе на расстоянии  $X$  от выпуска.

Зная кратность разбавления можно определить максимальные концентрации загрязняющих веществ при спуске.

Кратность разбавления можно определить через концентрации:

$$N = S_{ct} - S_p / S_{макс} - S_p$$

$S_{ct}$  –концентрация загрязняющих веществ в сточной воде;

$S_p$  –концентрация загрязняющих веществ в воде водотока, выше выпуска;

$S_{макс}$  – максимальная концентрация загрязняющего вещества.

Отсюда можно определить максимально предполагаемую концентрацию загрязняющего вещества.

$$S_{макс} = S_{ct} + (N - 1) S_p / N .$$

Зная максимально предельную концентрацию вредного вещества можно определить ПДС для каждого конкретного предприятия.  $ПДС = q / S_{макс}$ .

Но если вода водного объекта загрязнена так, что  $S_p = ПДК$ , то  $S_{макс} = ПДК$  и  $ПДС = q ПДК$ . Если же  $S_p > ПДК$ , то сброс вредных веществ недопустим и предприятия не должно иметь стока.

Поступающие в водные объекты неконсервативные загрязняющие вещества подвергаются химическим или биохимическим превращениям, приводящим к уменьшению их концентрации в воде.

## Тема 8. Теоретические основы процессов обработки воды

### 8.1. Физико – химические процессы.

*Удаление взвешенных и коллоидных частиц. Осаждение. Фильтрование. Коагуляция. Флотация. Технические основы флотационного процесса.*

Обработка воды с целью подготовки ее для питья, хозяйственных и производственных нужд представляет собой комплекс физических, биологических и химических методов изменения ее первоначального состава. Под обработкой воды понимают не только ее очистку от нежелательных и вредных примесей, но и улучшение природных свойств путем обогащения ее недостающими ингредиентами. Все многообразие методов обработки воды можно подразделить на следующие основные группы:

- Улучшение органолептических свойств воды (осветление, обесцвечивание, дезодорация);
- Обеспечение эпидемиологической безопасности (хлорирование, озонирование, ультрафиолетовое облучение);
- Кондиционирование минерального состава (фторирование и обесфторирование, обезжелезивание, извлечение ионов тяжелых металлов, деманганация, умягчение, обессоливание).

Метод обработки воды выбирают на основе минерального состава и свойств воды источника, намеченного к использованию и их сопоставление с требованиями потребителя.

Наиболее характерными и общими признаками примесей воды является их фазовое состояние, характер дисперсности веществ. Фазовое состояние примесей обуславливает их поведение в процессе водообработки. Каждому фазовому, дисперсному состоянию примесей соответствует совокупность методов воздействия, позволяющих достичь требуемых качественных показателей. На этой основе все многообразие загрязнений природных и промышленных вод разделено на 4 группы с общим для каждой группы набором методов водоочистки. В основе технологии очистки воды от примесей каждой группы положены процессы, протекающие под воздействием сил, наиболее эффективно влияющих на данную дисперсную систему. Так, для удаления кинетически неустойчивых взвесей, используются гравитационные и адгезионные силы; для удаления коллоидных и ВМС – адгезионные и адсорбционные силы.

К 1-ой группе примесей воды относятся взвешенные вещества, бактериальные взвеси и другие биологические загрязнения. Удалять эти примеси можно как безреагентными, так и реагентными методами.

2-ую группу примесей воды представляют разные типы гидрофильных и гидрофобных коллоидных систем, ВМ вещества и детергенты, способные в зависимости от условий менять свою агрегативность. Их можно удалять, например, обработкой воды коагулянтами, флокулянтами, известью, хлором, озоном и другими окислителями. При этом снижается цветность. Уничтожаются микроорганизмы.

Для 3-ей группы примесей, являющихся молекулярными растворами, наиболее эффективны процессы, обеспечивающие их удаление из воды – аэрирование, окисление, адсорбция.

Для 4-ой группы примесей, представляющих собой электролиты, технология очистки сводится к связыванию реагентами ионов, подлежащих устранению, в малорастворимые и малодиссоциированные соединения.

Все примеси, загрязняющие водоемы, полностью охватываются четырьмя группами предлагаемой классификации. При проектировании ВОС использование этого принципа классификации помогает определить главные элементы очистных сооружений.

Для удаления из воды гетерофазных примесей 1-ой группы рекомендуются следующие процессы: механическое разделение в гравитационном поле или под действием центробежных сил, а также фильтрование через пористые перегородки и мелкие сетки; адгезия на высокодисперсных и зернистых материалах, агрегация флокулянтами, флотация; для патогенных микроорганизмов – бактериальное воздействие. Комплекс очистных сооружений, обеспечивающий протекание данных процессов, включает: смесители, камеры хлопьеобразования, отстойники, фильтры; при двухступенчатой схеме очистки – контактные осветлители или контактные фильтры – при одноступенчатой схеме.

Для устранения микрогетерофазных примесей 2-ой группы более эффективны процессы окисления органических коллоидных веществ и ВМС, адгезия и адсорбция их на гидроксидах алюминия и железа, агрегация флокулянтами катионного типа. Комплекс очистных сооружений для этой группы включает типовые элементы, используемые в двух и одноступенчатых схемах очистки.

Для удаления молекулярно-растворенных веществ 3-ей группы применяют: десорбцию летучих соединений, окисление органических веществ, адсорбцию на активированных углях, и других сорбентах, экстракцию органическим растворителями, отгонку паром и т.д. Методы удаления таких примесей специфичны и для этого используют аппаратуру специального назначения.

Для удаления электролитов лучше использовать ионные процессы: перевод в малодиссоциированные соединения (нейтрализация, комплексообразование), или малорастворимые соединения; фиксация на твердой фазе ионитов (катионирование и анионирование).

### Классификация основных технологических схем

Сочетание соответствующих технологических процессов и сооружений составляет технологическую схему улучшения качества воды. Используемые в практике водоподготовки технологические схемы можно классифицировать следующим образом: реагентные и безреагентные; по эффекту осветления; по числу технологических процессов и числу ступеней каждого из них; напорные и безнапорные.

Реагентные и безреагентные технологические схемы применяются при подготовке воды для хозяйственно-питьевых целей и нужд промышленности. Процессы обработки воды с применением реагентов протекают интенсивнее и эффективнее. Так, для осаждения взвешенных веществ с применением реагентов требуется два часа, без реагентов - несколько суток; скорость фильтрования с реагентами 5-12 м/ч, без реагентов – 0.1-0.3 м/ч.

По эффекту осветления различают технологические схемы для полного или глубокого осветления воды и для неполного или грубого осветления. В первом случае воды соответствует требованиям питьевой воды, во втором случае ее используют для охлаждения различного оборудования.

По числу технологических процессов и числу ступеней каждого из них технологические схемы подразделяют на 1, 2-х и многопроцессные. Пример двухпроцессной схемы – обработка воды в слое взвешенного осадка и фильтрование. В тех случаях, когда один из основных технологических процессов осуществляется два и более раз, технологическая схема называется двух, трех и многоступенчатая.

В практике подготовки воды для нужд промышленности применяют напорные технологические схемы с многоступенчатым фильтрованием.

По характеру движения обрабатываемой воды технологические схемы подразделяются на самотечные (безнапорные) и напорные.

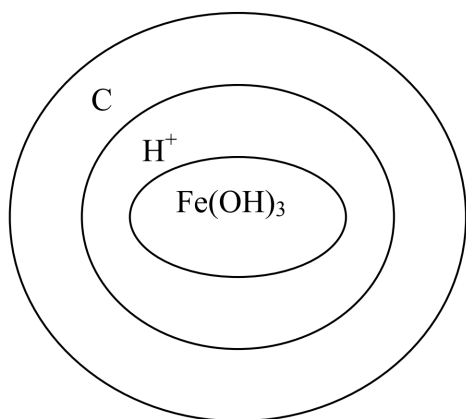
Выбор технологической схемы зависит не только от качества воды источника и требований потребителя, но и от количества потребляемой воды. Определение оптимального состава реагентов, мест их ввода в обрабатываемую воду, выбор типа и конструкций ВОС должны производиться на основании тщательного рассмотрения данных химических и технологических анализов исходной воды и изучения опыта использования аналогичной технологии в подобных условиях.

### *Коагулирование примесей воды*

Одним из широко применяемых на практике приемов снижения содержания взвесей в воде является седиментация под действием силы тяжести. Однако примеси, обуславливающие мутность и цветность воды, имеют малые размеры, их осаждение происходит медленно. Для ускорения процессов осаждения, фильтрации, флотации и повышения их эффективности прибегают к коагулированию примесей. Коагуляцией называется процесс укрупнения коллоидных и взвешенных частиц дисперсной системы, происходящий в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. Завершается этот процесс отделением агрегатов слипшихся частиц от жидкой фазы. Диспергированные коллоидные и взвешенные частицы имеют одинаковые заряды, что обуславливает возникновение межмолекулярных сил отталкивания и агрегативную устойчивость. В технологии очистки воды эту агрегативную устойчивость стремятся нарушить, а заряд их устранить. Этого достигают добавлением к воде сульфата алюминия, железа, хлорида железа, алюминия, алюмината натрия, оксихлорида алюминия и других веществ, которые, являясь коагулянтами, либо нарушают агрегативную устойчивость системы, либо образуют вследствие гидролиза коллоиды, сорбирующие примеси из воды. Благодаря огромной удельной поверхности коллоидных частиц они обладают весьма значительной поверхностной энергией, а, следовательно, и высокой адсорбционной



емкостью. Это очень важно, так как процесс коагуляции связан с адсорбцией на поверхности коллоидных частичек примесей, содержащихся в воде. Возникновению коллоидных частичек предшествует образование твердой фазы (ядра), адсорбирующей из раствора потенциалобразующие ионы. В результате поглощения ионов поверхность ядра приобретает заряд. Находящиеся в растворе разноименно заряженные ионы (противоионы) собираются у поверхности ядра вследствие электрического притяжения между разноименными электрическими зарядами, образуя коллоидную частицу. Коллоидная частичка вместе с окружающим ее диффузионным слоем, называется мицеллой. На рисунке мы видим схему строения мицеллы золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , полученного вследствие гидролиза  $\text{FeCl}_3$ .



Золь – система, состоящая из коллоидных частичек, распределенных в жидкой среде. Если такой средой является вода, то система называется гидрозоле. Мицелла состоит из ядра, образованной молекулами  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , адсорбционно связанным с ним, потенциал образующих водородных ионов ( $n \text{H}^+$ ) и некоторого количества ионов хлора  $[(n - x) \text{Cl}^-]$ , меньшего, чем количество  $\text{H}^+$  в результате чего коллоидная частица имеет положительный заряд. Ионы водорода и входящие в состав частички противоионы  $\text{Cl}^-$  образуют двойной электрический слой. Отдельные  $\text{Cl}^-$  ( $x \text{Cl}^-$ ) образуют диффузионный слой и вместе с коллоидной частицей составляют мицеллу золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

#### Строение мицеллы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$

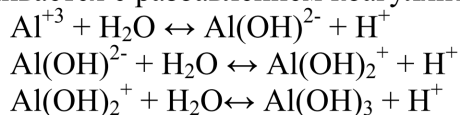
В зависимости от условий образования золь потенциалобразующие ионы и противоионы могут меняться местами. Золь  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , образующийся при гидролизе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , заряжен положительно при низких значениях pH воды и отрицательный – при высоких. При гидролизе  $\text{Al}(\text{OH})_3$  потенциалобразующими ионами и противоионами будут соответственно ионы  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{SO}_4^{-2}$ .

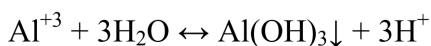
Известно, что коллоидная частичка находится в постоянном движении. При этом часть окружающего частичку раствора увлекается и движется вместе с ней в виде тонкой пленки. При этом она становится отрицательно заряженной, а окружающий ее раствор приобретает положительный заряд. Скачок потенциала, возникающий при этом между частью жидкости, увлекаемой коллоидной частичкой и остальным раствором, называется электрокинетическим или  $\xi$ -потенциалом.  $\xi$ -потенциал изменяется при добавлении к коллоидным системам электролитов. Когда  $\xi$ -потенциал становится равным нулю, коллоидные частички будут находиться в изoeлектрическом состоянии (изoeлектрическим называется состояние, при котором коллоидные частички не имеют электрического заряда). В результате устраняются причины, препятствующие их сближению, коллоидные частички, соединяясь, образуют сравнительно крупные агрегаты, которые начинают осаждаться. Используемые в технологии очистки воды коагулянты, чаще всего являются солями слабых оснований и сильных кислот:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ . При растворении они гидролизуют. Взаимодействуя с гидроксильными ионами, содержащимися в воде, в результате электролитической диссоциации последней эти соли образуют малорастворимые основания. В воде накапливается  $\text{H}^+$  и раствор приобретает кислую реакцию. Полнота гидролиза имеет большое значение, как для самой коагуляции, так и для качества очищаемой воды, поскольку наличие алюминия в питьевой воде недопустимо. Скорость гидролиза описывается уравнением:

$V_{\text{гид}} = K_{\text{г}}[\text{Me}^{n+}][\text{H}_2\text{O}]$ , где  $K$  – константа гидролиза;

$[\text{Me}^{n+}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$  – концентрация катиона в растворе коагулянта и воды в растворе.

Из уравнения следует, что  $V_{\text{гид}}$  пропорциональна концентрации коагулянта. С повышением температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  (согласно правилу Вант-Гоффа)  $V_{\text{гид}}$  возрастает в 2-4 раза. Гидролиз усиливается с разбавлением коагулянта. Гидролиз солей алюминия протекает в несколько стадий:





Степень гидролиза повышается с разбавлением раствора, повышением его температуры и pH.

Осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  начинается при  $\text{pH} = 3$  и становится полным при  $\text{pH} = 7$ . Дальнейшее повышение pH ведет к растворению осадка.

Таким образом, при добавлении к воде раствора коагулянта в течение 30-180 минут происходит гидролиз добавленных солей, и образуются коллоидные гидроксиды алюминия, имеющие огромные активные поверхности. Коллоидные примеси, находящиеся в воде, адсорбируются на поверхности частичек  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Основными факторами, влияющими на процесс коагуляции, являются: температура и щелочность воды, концентрация ионов водорода и анионный состав воды, правильный выбор дозы коагулянта и быстрота его смешения и равномерность распределения в воде, содержание в воде естественных взвесей. В г. Новгород в качестве коагулянта используется алюминий сернокислый – 25 %-ный раствор. Этот коагулянт особенно чувствителен к pH и температуре обрабатываемой воды. Изoeлектрическая область  $\text{Al}(\text{OH})_3$  соответствует  $\text{pH} = 6.5-7.5$ . При более низких значениях pH образуются частично растворимые соли, при более высоких – алюминаты. При температуре исходной воды менее  $4^\circ\text{C}$  процесс коагуляции замедляется.

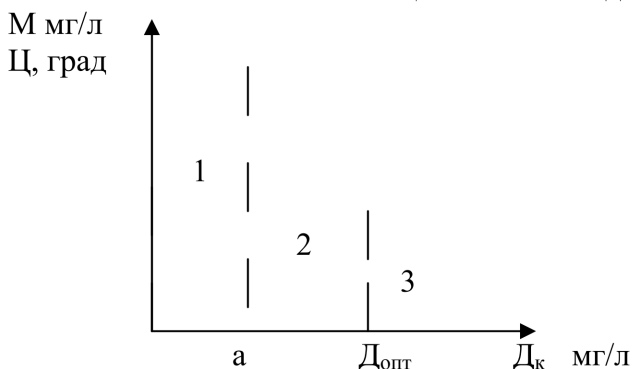
При коагуляции обязательно применяются флокулянты – высокомолекулярные вещества, интенсифицирующие процесс хлопьеобразования  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Они принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочечная форма макромолекул. Молекулярная масса флокулянтов колеблется в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов. Они хорошо растворимы в воде. Флокулянты делят на органические и неорганические, катионные и анионные.

#### Интенсификация процесса коагуляции.

С увеличением дозы коагулянта до оптимальной скорость процесса хлопьеобразования и декантации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  возрастает. Способствует этому процессу также повышение температуры и перемешивание воды. Предварительная обработка воды окислителями также повышает эффективность процесса коагуляции. Это объясняется тем, что окислители разрушают гидрофильные органические соединения, стабилизирующие дисперсные примеси воды и облегчают условия протекания коагуляции. Особенно эффективно при обработке маломутных цветных вод. Уменьшение времени хлопьеобразования при низкой температуре, и снижение дозы коагулянта может быть достигнуто введением замутнителей. Рекомендуется вводить в воду высокодисперсную глинистую взвесь в количестве 10 мг/л. Коагуляцию можно ускорить обработкой воды смесью коагулянтов, например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{FeCl}_3$  в соотношении 1:1.

К физическим методам интенсификации процесса коагуляции следует отнести аэрирование, наложение электрического или магнитных полей, воздействие ультразвуком.

Доза коагулянта для вод разного состава неодинакова и устанавливается путем пробного коагулирования. Оптимальная доза вызывает образование крупных хлопьев, быстро оседающих, и не дает опалесценции воды. Для определения оптимальной дозы коагулянта приведена зависимость эффективности осветления и обесцвечивания воды от дозы коагулянта.



В зоне 1 доза коагулянта недостаточна для пробного коагулирования. Начиная с дозы «а» (порог коагуляции) повышение дозы коагулянта способствует повышению эффективности очистки воды

(зона 2). В зоне 3 ввиду избытка коагулянта увеличение его дозы повышает незначительно эффект очистки. Граница между зонами 2 и 3 определяет оптимальную дозу коагулянта. Необходимая доза тем больше, чем выше концентрация примесей и чем больше доминируют в примесях мелкие низкоплотные частицы. В общем виде  $D_k = 4 \cdot C$ .  $C$  – цветность воды, град.

Можно принимать средневзвешенную дозу коагулянта по мутности.

| Мутность, мг/л | Доза мг/л по безводному веществу |
|----------------|----------------------------------|
| До 100         | 25-35                            |
| 100-200        | 30-40                            |
| 200-400        | 35-45                            |
| 400-600        | 45-50                            |
| 600-800        | 50-60                            |
| 800-1000       | 60-70                            |
| 1000-1500      | 70-80                            |

При коагуляции важно, чтобы весь добавляемый коагулянт как можно быстро и равномерно распределился во всем объеме воды. Во 2-ой фазе требуется умеренное перемешивание воды. Дозу флокулянта можно брать из среднестатистических данных или определять опытным путем.

### Осветление воды осаждением

Осаждение взвешенных веществ происходит под действием силы тяжести. Современные конструкции отстойников, применяемые для осветления воды, являются проточными, так как осаждение взвесей в них происходит при непрерывном движении воды от входа к выходу. Поэтому скорости движения воды в отстойниках должны быть малы, они измеряются десятными долями мм/с в вертикальных отстойниках и несколькими мм/с в горизонтальных, тонкослойных и радиальных. Скорость осаждения воды при температуре 10<sup>0</sup>С называют гидравлической крупностью частицы. Этот параметр используется для расчета отстойников, так как в этом случае важно знать скорость осаждения частиц, а не их размеры. Гидравлическую крупность частиц взвеси определяют экспериментально, определяя относительное количество взвеси, выпавшей за определенный промежуток времени на дно цилиндра, заполненного испытуемой водой на высоту  $h$ . Относительное количество выпавшей взвеси  $\rho$  прямо пропорционально продолжительности осаждения  $T$ . Тангенс угла наклона прямой характеризует скорость осаждения. Чем круче прямая, тем больше гидравлическая крупность частиц взвеси и скорость осаждения.

График зависимости  $\rho = f(T)$  называется кривой выпадения взвеси.

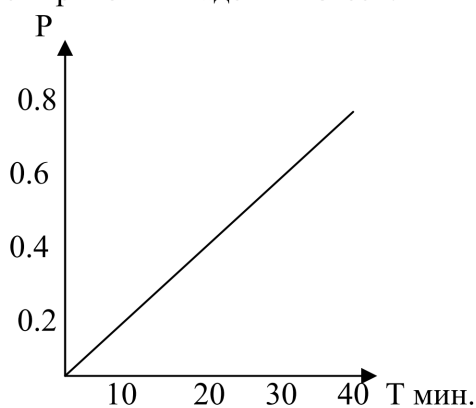
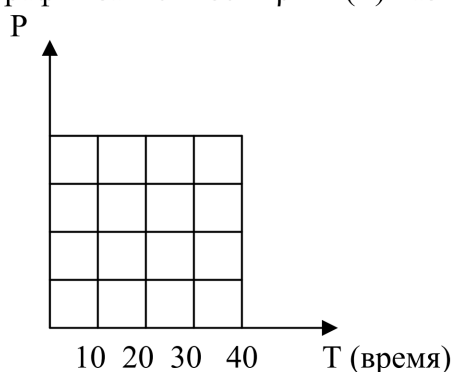


График выпадения полидисперсной взвеси      График выпадения монодисперсной взвеси

При осаждении монодисперсной взвеси эта кривая обращается в прямую линию. Полидисперсная взвесь – это взвесь, гидравлическая крупность которой изменяется в широких пределах (частицы разных размеров). На практике в лабораторных условиях определяются расчетные параметры отстойников: скорости осаждения взвеси, продолжительность пребывания воды в отстойнике, обеспечения заданного эффекта осветления. Методика моделирования основана на подобии кривых выпадения взвеси, получаемых при различных высотах столба исследуемой воды. Благодаря

подобию кривых выпадения взвесей оказалось возможным моделировать этот процесс в цилиндрах с небольшой высотой столба воды.

### Типы отстойников и области их применения

Применяются следующие типы отстойников:

Горизонтальный отстойник – прямоугольный, вытянутый в направлении движения воды железобетонный резервуар, в котором осветленная вода движется в направлении, близком к горизонтальному, вдоль отстойника. Различают 1, 2 и 3-х этажные горизонтальные отстойники. Применяются при мутности до 1500 мг/л и цветности 120<sup>0</sup> и при производительности н/м 30 тыс.м<sup>3</sup> в сутки.

Вертикальный отстойник – круглый в плане железобетонный резервуар, значительной глубины, в котором обрабатываемая вода движется вертикально - снизу вверх. Используются при мутности до 1500 мг/л и цветности 120<sup>0</sup> и производительности ВОС 5000м<sup>3</sup> в сутки.

Радиальный отстойник – круглый в плане железобетонный резервуар, высота которого невелика по сравнению с диаметром. Вода в отстойнике движется от центра к периферии в радиальном направлении, близком к горизонтальному. Используется при обработке высокомутных вод и в системах оборотного водоснабжения.

Отстойники с малой глубиной осаждения – отстаивание в тонком слое. Сущность заключается в ламинировании потока воды, при котором исключается влияние взвешивающей составляющей.

### Обработка воды в слое взвешенного осадка

Работами многих ученых установлено, что эффект осветления воды резко возрастает при ее пропуске через слой ранее сформированного осадка. Аппараты, реализующие этот метод водообработки, называют осветлители со слоем взвешенного осадка. Могут успешно работать только при условиях предварительной обработки примесей воды коагулянтom и флокулянтom. Осветлители обеспечивают более высокий эффект осветления и имеют более высокую производительность, чем отстойники. Однако их конструкция и эксплуатация более сложны. Принцип работы осветлителей заключается в смешении обрабатываемой воды с реагентами, введение ее в осветлитель снизу и равномерное распределение по площади рабочих коридоров. Далее вода движется снизу вверх и проходит через слой ранее сформировавшегося взвешенного осадка, находящегося в состоянии динамического равновесия. Проходя через слой взвешенного осадка вода осветляется в результате контактной коагуляции. Слой взвешенного осадка или контактная среда (КС) оказывают существенное влияние на процесс обработки.

1. КС имеет большую развитую поверхность образующих ее частиц, оказывая благоприятное воздействие на процесс коагуляции, сорбции;
2. КС способствует более равномерному распределению обрабатываемой воды по сечению осветлителя, оказывает позитивное влияние на гидравлический режим и параметры потока;
3. КС резко улучшает гидравлическую характеристику взвеси. Скорость ее осаждения возрастает в 2-3 раза по сравнению со скоростью осаждения в отстойнике;
4. КС значительно повышает эффект очистки воды. Стабильная работа осветлителей достигается при постоянном расходе и температуре обрабатываемой воды.

Практика эксплуатации осветлителей показала, что поддержание взвешенного слоя осадка на заданном уровне и обеспечение тем самым устойчивой работы аппарата возможно только при наличии регулируемого непрерывного принудительного удаления избыточного осадка из взвешенного слоя в осадкоуплотнитель. Осветлители со слоем взвешенного осадка классифицируются: по способу удаления избытка осадка – с естественным отбором и с принудительным отсосом; по рабочему давлению – на напорные и открытые; по расположению осадкоуплотнителя – с вертикальным, поддонным и выносным.

## Осветление воды в поле центробежных сил

Для осветления воды, содержащей грубодисперсные примеси, все больше применяются центрифуги и гидроциклоны. Их действие основано на использовании поля центробежных сил, где выделение механических примесей из воды происходит под воздействием этих сил, которые в сотни и тысячи раз превышают силы тяжести, за счет чего увеличивается скорость осаждения частиц. При этом эквивалентно сокращается продолжительность процесса осветления воды и значительно уменьшается необходимый объем центробежного аппарата по сравнению с отстойником. Режим движения жидкости в поле центробежных сил - турбулентный. Передача вращения от периферии внутрь происходит диффузией и конвекцией под действием вращающегося момента сил, вязкости и перемещения самой завихренной жидкости. При этом возникают два основных круговых потока: внешний, направленный к вершине образующегося конуса, и внутренний, направленный в противоположную сторону. В гидроциклонах, кроме внешних и внутренних вращающихся потоков, образуется третий, воздушный поток по оси аппарата.

Осветление воды в поле центробежных сил при вращении воды в аппарате основано на переносе частиц взвеси к периферии центробежной силой, равной разности значений центробежной силы для твердой и жидкой фаз. Гидроциклоны могут быть открытыми и напорными, одно- и многоярусными. Их достоинства: компактность, простота устройства и отсутствие движущихся частей, высокая объемная производительность, большая скорость. Недостаток: быстрый износ, колебания эффекта осветления в зависимости от качества исходной воды. Используются в системах водоснабжения для предварительного осветления поверхностных вод, обладающих высокой кратковременной мутностью. Для осветления воды следует применять гидроциклоны литые, не футерованные, как наиболее дешевые и достаточно стойкие против истирания.

## **Фильтрация воды**

В подавляющем числе технологических схем водоподготовки завершающим процессом является фильтрация, в ходе которой из воды извлекаются не только дисперсии, но и коллоиды. В этом состоит отличие метода фильтрации от всех методов предварительной очистки воды. Сущность метода заключается в фильтровании обрабатываемой воды, содержащей примеси, через фильтрующий материал, проницаемый для жидкости и непроницаемый для твердых частиц. При этом процесс сопровождается значительными затратами энергии. Поэтому в большинстве случаев фильтрация является завершающим этапом обработки воды и производится после ее предварительного осветления. При пропуске через слой зернистого материала в зависимости от заряда и соотношения размеров примесей воды и зерен фильтрующего материала, может происходить три вида фильтрования:

- 1) задержание примесей на поверхности фильтрующего слоя (пленочное фильтрование), описываемое уравнением Хазена  $\delta = 0.01(V/d_s)^{0.5}$ ,  
где  $\delta$  – диаметр наименьшей задерживаемой частицы, мм;  
 $d_s$  - эквивалентный диаметр зерен загрузки;  $V$  – скорость фильтрования, до 10 м/ч
- 2) задержание примесей в порах фильтрующего слоя (объемное фильтрование);
- 3) одновременное образование примесями пленки и их отложение в порах загрузки.

В большинстве случаев на современных фильтрах пленка не образуется, и примеси вместе с водой проникают в толщу фильтрующего слоя, при этом глубина проникновения загрязнений в толщу загрузки тем больше, чем больше скорость фильтрования, крупнее зерна фильтрующего слоя и чем меньше размер частиц взвесей, извлекаемых из воды. Пленочное фильтрование лежит в основе работы медленных фильтров. В основе объемного фильтрования лежат процессы адгезии скоагулированных примесей на поверхности зерен фильтрующего слоя и суффозии, т.е. отрыва ранее прилипших частиц и переноса их гидродинамическими силами потока в нижние слои загрузки.

Фильтры по виду фильтрующей среды делят на тканевые, или сетчатые, каркасные, или намывные, зернистые (песчаные, керамзитовые). Наиболее значительные – зернистые. Фильтры с зернистой загрузкой классифицируют по ряду основных признаков:

- 1) по скорости фильтрования – медленные (0.1 – 0.3 м/ч), скорые (5-12 м/ч), сверхскоростные (36-100 м/ч);
- 2) по давлению, под которым они работают - открытые (безнапорные) и напорные;
- 3) по направлению фильтруемого потока – однопоточные, двухпоточные, многопоточные и т.д.;
- 4) по крупности фильтрующего материала – мелко, средне и крупнозернистые;
- 5) по количеству фильтрующих слоев – 1,2 и многослойные.

Фильтрующий слой выполняют из зернистого материала, удовлетворяющего санитарным требованиям, и обладают достаточной химической стойкостью и механической прочностью.

Процесс обработки воды фильтрованием через зернистую загрузку описывается двумя уравнениями, определяющими время защитного действия загрузки.

$$t_3 = (1/k) * v/a * (x-x_0/v), \text{ где}$$

$t_3$  - продолжительность защитного действия зернистой загрузки;

$x$  – толщина слоя загрузки;

$k$  и  $x_0$  – константы, значения которых зависят только от требуемого эффекта осветления,  $c/c_0$ ;

$a/v$  - параметр, характеризующий скорость проникновения взвеси вглубь загрузки и время, в течение которого достигается предел потери напора.

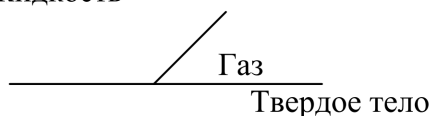
Фильтрующая загрузка – основной рабочий элемент фильтрующих сооружений, поэтому правильный выбор ее параметров имеет первостепенное значение для их нормальной работы. Основные критерии выбора фильтрующего материала: его стоимость, доступность, соблюдение технических требований – фракционный состав, степень однородности, механическая прочность, химическая стойкость. Наиболее распространенные фильтрующие материалы: кварцевый песок – речной или карьерный, антрацит, керамзит, шунгит, пенополистирол и т.д.

Наша промышленность выпускает серийно напорные вертикальные фильтры пяти типоразмеров, высота фильтрующей загрузки – 1.2 м, диаметр – 3.4 м.

### Обработка воды флотацией.

Флотация – метод отделения диспергированных примесей воды, основанный на способности частиц прилипать к воздушным (газовым) пузырькам и переходить вместе с ними в пенный слой. Сущность этого процесса заключается в специфическом действии молекулярных сил, вызывающих слипание частиц примесей с пузырьками высокодиспергированного в воде газа (воздуха) и образованию на поверхности пенного слоя, содержащего извлеченные вещества. При сближении в воде газового пузырька с гидрофобной поверхностью частицы примеси разделяющий их тонкий слой становится неустойчивым и разрывается. Вследствие кратковременности контакта частицы и пузырька при их столкновении вероятность слипания определяется кинетикой образования краевого угла смачивания, образуемого поверхностью частицы и касательной к поверхности пузырька.

Жидкость



Величина краевого угла смачивания определяется размерами частицы и пузырька, а также поверхностным натяжением на границе раздела трех фаз: твердого тела, жидкости и газа. Для успешного протекания процесса флотации масса флотируемых частиц не должна превышать силы их прилипания к газовым пузырькам и их подъемной силы. Оптимальная крупность извлекаемых примесей  $10^{-5} - 10^{-3}$  м, дисперсность пузырьков газа  $15 * 10^{-6} - 30 * 10^{-6}$  м, а поверхностное натяжение

воды не должно превышать  $0.06 - 0.065$  н/м. С понижением поверхности натяжения эффект очистки воды флотацией повышается в отличие от отстаивания и фильтрации. Интенсификация процесса флотации достигается гидрофобизацией поверхности извлекаемых примесей реагентами, которые, избирательно сорбируясь на поверхности частиц, понижают их смачиваемость, что улучшает процесс слипания дисперсии и коллоидов с пузырьками газа. В водоподготовке в качестве гидрофобизирующих реагентов применяются обычные коагулянты и флокулянты. Имеются следующие способы насыщения воды пузырьками газа (воздуха):

- флотация с выделением воздуха из воды - напорные, эрлифтные и вакуумные установки;
- флотация с механическим введением воздуха – безнапорные (пенные), импеллерные и пневматические аппараты;
- флотация с подачей воздуха через пористые материалы;
- электрофлотация.

В пневматических установках насыщение воды воздухом осуществляют воздухом, выделяющимся из нее в результате понижения давления, в механических – турбиной насосного типа. Вид содержащихся в воде загрязнений определяет характер флотационной обработки одним воздухом или воздухом в сочетании с коагулянтами. Использование коагулянтов позволяет значительно повысить эффективность флотационной очистки.

В практике применяют две схемы флотационной очистки.

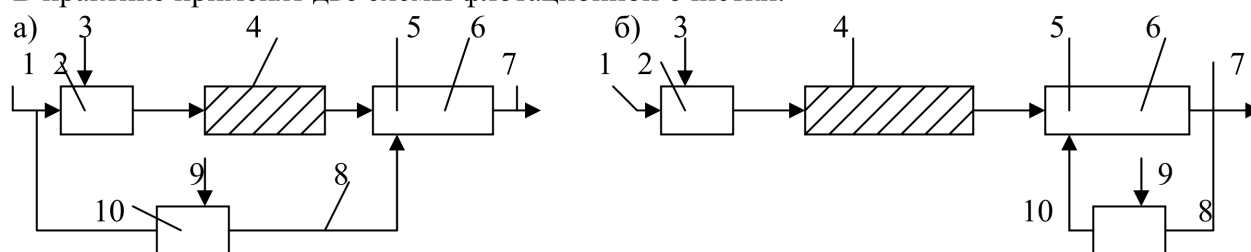


Схема напорной флотации при насыщении исходной (а) и очищенной (б) воды.

- 1, 7 – подача исходной и отвод очищенной вод;  
 2- смеситель; 3- подача реагентов; 4 – камера хлопьеобразования;  
 5 – распределительное устройство; 6 – флотатор; 8- подача воздушной смеси;  
 9 – ввод воздуха; 10 – бак для растворения воздуха в воде.

В первом случае для насыщения для насыщения воздухом используют исходную воду, во втором – воду, прошедшую очистку. При флотации в жидкости происходит ряд процессов: растворение и выделение воздуха, прикрепление воздушных пузырьков к частицам взвеси и всплывание их на поверхности с образованием пены.

Образующаяся при флотации пена должна быть достаточно прочной, чтобы не допускать обратного попадания загрязнений в воду. С другой стороны пена должна быть подвижной для облегчения ее удаления из флотатора. Удаление пены из флотатора производится или кратковременным подъемом уровня воды с отводом через подвесные лотки по периметру флотационной камеры или с помощью скребковых механизмов, перемещающих пену к скребковым лоткам. Потери воды при подъеме уровня при сбросе пены составляют 1-1.5% от расхода осветленной воды.

Флотация основана на разности плотностей взвешенных твердых частиц или капель жидкости и жидкости, в которой они суспендированы. Но в противоположность процессу отстаивания этот метод разделения применим только к таким частицам, истинная или кажущаяся плотность которых меньше плотности жидкости, в которой они находятся. Выделение путем флотации твердых или жидких частиц с плотностью большей плотности дисперсионной среды возможно при условии, если адгезия между частицами и микропузырьками больше, чем смачивающее действие жидкости на частицы.

Комплекс « частица-газ» быстро достигает постоянной максимальной скорости подъема, которая, как и для процесса осаждения, вычисляется по формуле Ньютона

Наиболее широко используются флотаторы с горизонтальным движением воды, а также флотаторы с радиальным движением воды. Время флотационного осветления в них 10-12 минут. В установках электрофлотации обрабатываемая вода движется в межэлектродном пространстве, при этом на поверхности электродов образуются пузырьки водорода или кислорода, которые флотируют примеси воды.

## **Обеззараживание воды**

Заключительным этапом подготовки питьевой воды является обеззараживание. Эффект обеззараживания контролируют определяя общее число бактерий в 1 см<sup>3</sup> воды и количество индикаторных бактерий группы кишечной палочки в 1 л воды после ее обеззараживания. Общее число бактерий в 1 см<sup>3</sup> неразбавленной воды должно быть не более 100. а количество бактерий группы кишечной палочки не более 3 в 1 л.

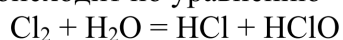
Все методы обеззараживания классифицируют на четыре основные группы:

1. термические;
2. с помощью сильных окислителей;
3. олигодинамические (воздействие ионами благородных металлов);
4. физические (ультрафиолет, ультразвук, радиоактивное излучение).

Наиболее широко применяют метод использования сильных окислителей. В качестве окислителей используются: хлор, диоксид хлора, гипохлорит натрия и кальция, озон, перманганат калия, перекись водорода. Наиболее предпочтительны хлор, озон, гипохлорит натрия. Выбор метода обеззараживания воды производится, руководствуясь расходом и качеством обрабатываемой воды, эффективностью предварительной очистки, условий поставки, транспорта и хранения реагентов. Обеззараживанию подвергается вода, уже прошедшая предшествующие стадии обработки: коагулирование, осветление и обесцвечивание в слое взвешенного осадка, фильтрование, так как в фильтрате отсутствуют частицы, на поверхности которых или внутри которых могут находиться в адсорбированном виде бактерии и вирусы, оставаясь, таким образом, вне воздействия обеззараживающих средств.

### Хлорирование воды.

Для обеззараживания воды хлорированием используют хлорную известь, хлор и его производные, под действием которых бактерии, находящиеся в воде, погибают в результате окисления веществ, входящих в состав протоплазмы клеток. Хлор действует и на органические вещества, окисляя их. Для качественного хлорирования необходимо хорошее перемешивание, а затем не менее чем 30-ти минутный контакт хлора с водой, прежде чем вода поступит к потребителю. Контакт может происходить в резервуаре фильтрованной воды или в трубопроводе подачи воды потребителю. Дозу хлора устанавливают технологическим анализом из расчета, чтобы в 1 мл воды, поступающей к потребителю, оставалось 0.3 – 0.5 мг хлора, не вступившего в реакцию, который является показателем достаточности принятой дозы хлора. При этом условии доза хлора при хлорировании фильтрованной воды составляет 2-3 мг/л в зависимости от ее хлоропоглощаемости. Хлорирование воды является надежным средством, предотвращающим распространение эпидемий, так как большинство патогенных бактерий весьма нестойки по отношению к хлору. Спорообразующие бактерии хлор не уничтожает. Хлорирование воды осуществляют жидким хлором, при плюсовой температуре и атмосферном давлении. Хлор – газ зеленовато-желтого цвета с удушливым запахом. При повышении давления хлор переходит в жидкое состояние. В таком виде его перевозят и хранят в стальных специальных емкостях. Гидролиз хлора происходит по уравнению



с образованием хлорноватистой кислоты, диссоциирующей на атомарный кислород и соляную кислоту. Эффект подавления бактериальной жизни при хлорировании зависит от дозы введенного хлора и продолжительности его контакта с водой. Поэтому хлоропоглощаемость одной и той же воды, равная суммарному расходу хлора на окисление микроорганизмов, органических и неорганических примесей – величина переменная, зависящая от дозы введенного хлора,



продолжительности контакта, величины pH и температуры воды. Доза введенного хлора должна быть больше величины хлоропоглощаемости на величину остаточного хлора. На практике в соответствии с качеством исходной воды применяют одно или двукратное хлорирование. Различают свободный хлор (молекулярный хлор, хлорноватистую кислоту и гипохлорит ионы) и связанный (хлорамины). Свободный хлор в 20 раз более бактерицидный, чем связанный. Количество хлора, расходуемое на окисление примесей воды, называется хлоропоглощаемостью, которая определяется как разница между количеством введенного хлора и его концентрацией в воде через 30 минут контакта.

При обеззараживании используют гипохлорит натрия  $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , получаемый электролизом поваренной соли в электролизере без диафрагм. При этом вначале на аноде выделяется хлор, на катоде – гидроокись натрия, которые взаимодействуют, образуя  $\text{NaClO}$ . В настоящее время начинает широко применяться оксид хлора (4), обладающий более высоким бактерицидным дезодорирующим свойством, чем хлор.

Скорость процесса обеззараживания хлором и его производными определяется кинетикой диффузии оксиданта внутрь клетки и интенсивностью отмирания клеток вследствие наружного метаболизма.

Одним из наиболее перспективных и доступных способов обеззараживания воды на ВОС является использование гипохлорита натрия, получаемого на месте потребления путем электролиза растворов поваренной соли или минерализованной воды.

#### Озонирование воды.

Одним из наиболее сильных окислителей, уничтожающих бактерии, споры, вирусы, является озон. Преимуществом озонирования является прохождение одновременно двух процессов: обеззараживания воды и ее обесцвечивание, а также дезодорация и улучшение вкусовых качеств. Озон не изменяет природные свойства воды, так как его избыток через несколько минут превращается в кислород. Озон получают из атмосферного воздуха в озонаторах, в результате воздействия на него «тихого» электрического заряда, сопровождающегося выделением озона. Озон вводят в воду либо через эжекторы, либо через сеть пористых труб. Доза озона зависит от назначения озонирования. Если озон вводят в фильтруемую воду только для обеззараживания, то дозу озона принимают 1-3 мг/л, если необходимо еще и обесцвечивание, то доза озона может достигать до 4 мг/л. Продолжительность контакта озона с кислородом может достигать до 5-12 минут. Скорость разложения озона увеличивается при повышении pH, температуры, степени минерализации воды. Озон – очень сильный окислитель. Патогенные микроорганизмы уничтожаются им в 15-20 раз, а споровые бактерии – 300-600 раз быстрее, чем хлором. Механизм обеззараживания воды озоном основан на его способности инактивировать сложные органические вещества белковой природы, содержащихся в животных и растительных организмах. Чистый озон взрывоопасен, токсичен и может поражать органы дыхания. Концентрация остаточного озона после выхода воды из контактной камеры должна быть 0.1 – 0.3 мг/л.

#### Обеззараживание воды бактерицидными лучами.

Обеззараживание воды бактерицидными лучами имеет ряд преимуществ перед хлорированием. Не изменяются природные вкусовые качества и химические свойства воды. Бактерицидное действие лучей протекает во много раз быстрее, чем хлором; лучи уничтожают не только вегетативные виды бактерий, но и спорообразующие; после облучения воду можно сразу подавать потребителю; эксплуатация установок проще. Наибольшим бактерицидным действием обладают ультрафиолетовые лучи с длиной волны от 200 до 295 мкм. Эту область ультрафиолетового излучения называют бактерицидной. Эффективность обеззараживания зависит от количества затраченной бактерицидной энергии и состава воды. Наибольшее влияние оказывает ее мутность, цветность, содержание железа. Поэтому применение бактерицидных лучей рекомендуется только для вод, прошедших очистку. Микроорганизмы, находящиеся в воде, имеют различную степень сопротивляемости действию бактерицидных лучей. Эффект обеззараживания подсчитывают по отмиранию бактерий коли (патогенных бактерий). Наиболее распространенным источником бактерицидного излучения являются ртутно-кварцевые лампы низкого давления РКС-2.5 и высокого давления ПРК. Необходимое количество бактерицидных ламп определяется по формуле

$$n_1 = F_p / F_{\text{л}} \cdot \text{где}$$

$F_p$  – расчетный поток бактерицидной энергии;

$F_{\text{л}}$  - расчетный бактериальный поток одной лампы.

Опыт эксплуатации установок для обеззараживания воды бактерицидными лучами показывает, что этот метод обеспечивает надежную дезинфекцию воды. Расход электрической энергии облучением не превышает 10-15 Вт\*ч /м<sup>3</sup>. Недостаток метода – отсутствие оперативного способа контроля за эффектом обеззараживания. Метод не пригоден для обеззараживания мутных вод.

### **Умягчение воды.**

Под умягчением воды подразумевается процесс удаления из нее катионов жесткости, т.е. Са и Mg. Умягчение воды осуществляется следующими методами:

- 1) термическое умягчение, основанное на нагревании воды, ее дистилляции или вымораживанием;
- 2) реагентное, в котором находящиеся в воде ионы жесткости, связывают различными реагентами в практически нерастворимые соединения;
- 3) ионным обменом, основанным на фильтровании умягчаемой воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы натрия или водорода на катионы кальция и магния;
- 4) диализ;
- 5) комбинированный, представляющий различные сочетания перечисленных методов.

Выбор метода умягчения воды определяется ее качеством, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

#### Термический метод умягчения воды.

Целесообразно применять при использовании карбонатных вод, идущих на питание котлов низкого давления, а также в сочетании с реагентными методами умягчения воды. Он основан на смещении углекислотного равновесия при нагревании воды в сторону образования карбоната кальция

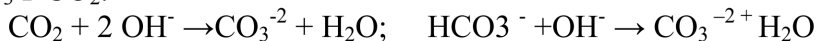


Равновесие смещается за счет понижения растворимости  $\text{CO}_2$ , вызываемого повышением температуры и давления. Кипячением можно полностью удалить  $\text{CO}_2$  и тем самым значительно снизить карбонатную жесткость. Кроме того, снижается жесткость, определяемая сульфатом кальция. Однако, полностью удалить указанную жесткость не удастся, поскольку карбонат кальция все же растворим в воде (18 мг/л). Применяется для этого метода – термоумягчитель. Время пребывания воды в нем 30-45 минут.

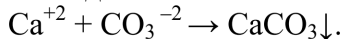
#### Реагентные методы умягчения.

Основаны на обработке воды реагентами, образующими с кальцием и магнием малорастворимые соединения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и другие, с последующим их отделением в осветлителях. В качестве реагентов используется известь, кальцинированная сода, гидроксиды натрия, бария и другие вещества.

Умягчение воды известкованием применяют при высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости. В качестве реагента используют известь, которую вводят в виде суспензии в предварительно подогретую воду. Растворяясь, известь обогащает воду  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{+2}$  ионами, что приводит к связыванию растворимого в воде  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CO}_3^{-2}$  и переходу  $\text{HCO}_3^-$  в  $\text{CO}_3^{-2}$ .



Повышение в обрабатываемой воде концентрации  $\text{CO}_3^{-2}$  и присутствие в ней ионов  $\text{Ca}^{+2}$  с учетом введенных с известью, приводит к осаждению  $\text{CaCO}_3$



Для ускорения процесса одновременно с известкованием применяют коагулирование.

Дозу извести определяют по формуле:

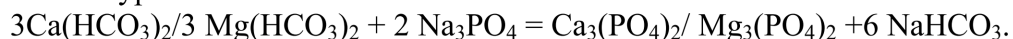
$$D_{\text{и}} = 28([\text{CO}_2] / 22 + 2 \text{ Ж}_k - [\text{Ca}^{+2}] / 20 + D_{\text{к}} / e_{\text{к}} + 0.5)$$

$D_k$  – доза коагулянта,  $e$  – эквивалентная масса активного вещества коагулянта,

Выражение  $D_k/e_k$  – берут со знаком -, если коагулянт вводится ранее извести и +, если совместно или после.

Более глубокое умягчение воды может быть достигнуто ее подогревом, добавлением избытка реагента - осадителя и созданием контакта умягчаемой воды с ранее образовавшимся осадком.

Фосфатирование применяют для доумягчения воды. Остаточная жесткость снижается до 0.02-0.03 мг\*экв /л. Фосфатированием достигается также большая стабильность воды, снижение ее коррозионного действия на металлические трубопроводы и предупреждаются отложения карбонатов на внутренней поверхности стенок труб. В качестве фосфатирующего реагента используется гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия. Фосфатный метод умягчения при использовании тринатрийфосфата является наиболее эффективным реагентным методом. Химизм процесса описывается уравнением:



Фосфатное умягчение осуществляется при подогреве воды до 105–150<sup>0</sup>С. Образующиеся осадки  $Ca_3(PO_4)_2$  и  $Mg_3(PO_4)_2$  хорошо адсорбируют их умягченной воды коллоиды и кремниевую кислоту, поэтому этот метод применяется для подготовки питательной воды для котлов среднего и высокого давления.

#### Умягчение воды диализом.

Диализ – метод разделения растворенных веществ, значительно отличающихся молекулярными массами. Он основан на разных скоростях диффузии этих веществ через полупроницаемую мембрану, разделяющую концентрированные и разбавленные растворы. Диализ осуществляется в мембранных аппаратах с нитро - и ацетатцеллюлозными мембранами. Эффективность полупроницаемой мембраны определяется высокими значениями селективности и водопроницаемости, которые она должна сохранять в течение продолжительного времени работы.

#### Магнитная обработка воды.

В настоящее время для борьбы с накипеобразованием и инкрустацией успешно применяют магнитную обработку воды. Ее суть заключается в действии магнитного поля на ионы солей, растворимых в воде. Под влиянием магнитного поля происходит поляризация и деформация ионов, сопровождающееся уменьшением их гидратации, повышающей вероятность их сближения и образование центров кристаллизации. Сущность метода состоит в том, что при пересечении водой магнитных силовых линий, накипеобразователи выделяются не на поверхности нагрева, а в массе воды. Образующиеся рыхлые осадки удаляют при продувке.

#### Умягчение воды катионированием.

Сущность ионного обмена заключается в способности ионитов поглощать из воды положительные и отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов ионита. Процесс водообработки методом ионного обмена, в результате которого происходит обмен катионов – называют катионированием.

Катиониты в воде разбухают, увеличиваются в объеме. Энергия вхождения в катионит различных катионов по величине их динамической активности может быть охарактеризована следующим рядом:

$Na < NH_4^{4+} < K^+ < Mg^{+2} < Ca^{+2} < Al^{+3} < Fe^{+3}$ , т.е., чем больше заряд катиона, тем больше их энергия вхождения в катионит. Скорость обмена катионов зависит от их диффузии к поверхности раздела катионит – вода и определяется структурой катионита. Каждый катионит обладает определенной обменной емкостью, выражающейся количеством катионов, которые может обменять в течение фильтрационного цикла. Различают полную и рабочую обменную емкость. Полной обменной емкостью называется то количество  $Ca^{+2}$  и  $Mg^{+2}$ , которое может задержать 1 м<sup>3</sup> катионита находящегося в рабочем состоянии до того момента, когда жесткость фильтрата сравняется с жесткостью исходной воды. Рабочей обменной емкостью называется то количество  $Ca^{+2}$  и  $Mg^{+2}$ , которое задерживает 1 м<sup>3</sup> катионита до момента «проскока» в фильтрат катионов солей жесткости. Обменную емкость, отнесенную ко всему объему катионита, загруженному в фильтр, называют емкостью поглощения. При пропуске воды сверху вниз через слой катионита происходит ее

умягчение, заканчивающееся на некоторой глубине. При дальнейшем фильтровании в ионный обмен вступают следующие слои, и через некоторое время будут наблюдаться три зоны работающего, истощенного и свежего катионита. В момент совмещения нижней границы зоны умягчения с нижним слоем катионита начинается пропуск  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  – полное истощение катионита. Рабочую обменную емкость определяют по следующей формуле:

$$E_p = (Q * J_{\text{и}}) / (a * h_k), \text{ где } J_{\text{и}} - \text{ жесткость воды; } Q - \text{ количество умягченной воды, м}^3;$$

$a$  – площадь катионитового фильтра,  $\text{м}^2$ ;  $h_k$  – высота слоя катионита, м.

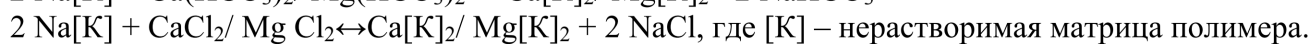
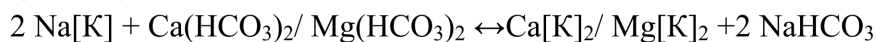
Длительность работы фильтра определяется по формуле:

$$T_k = E_p * h_k / V_k * J_{\text{и}}, \text{ где } V_k - \text{ скорость фильтрования воды.}$$

В технике подготовки воды применяют органические катиониты. Они содержат функциональные химические активные группы,  $\text{H}^+$  которых способны замещаться другими катионами: четвертичные амины  $\text{NH}_4\text{OH}$ , сульфогруппы  $\text{HSO}_3^-$ , карбоксильные группы  $\text{COOH}$ . Группа  $\text{HSO}_3^-$  обладает сильнокислотными, а  $\text{COOH}$  – слабокислотными свойствами. В зависимости от содержания функциональных групп катиониты делят на слабокислотные и сильнокислотные. Сильнокислотные обменивают катионы в щелочной, нейтральной и кислой среде, слабокислотные – только в щелочной среде. Качество катионитов характеризуется их физическими свойствами, химической и термической стойкостью, рабочей обменной емкостью. Фракционный состав характеризует эксплуатационные свойства катионита. Рабочая обменная емкость зависит от вида извлекаемых катионов, соотношения солей в умягченной воде, pH, высоты слоя катионита, объема фильтра, режима эксплуатации, удельного расхода регенерирующего реагента.

### Натрийкатионирование.

Этот метод применяется для умягчения воды с содержанием взвешенных веществ н/б 8 мг/л и цветности н/б 30°. Жесткость воды снижается при одноступенчатом катионировании до 0.05–0.1, при двухступенчатом – до 0.01 мг\*экв /л. Процесс натрийкатионирования описывается следующими уравнениями:



После истощения рабочей обменной емкости катионита он теряет способность умягчать воду и его необходимо регенерировать.

Процесс умягчения воды на катионитовых фильтрах состоит из следующих операций:

-фильтрование воды через слой катионита до момента достижения предельно допустимой жесткости в фильтрате;

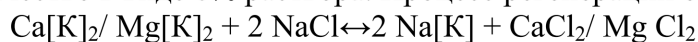
-взрыхление слоя катионита восходящим потоком воды;

-спуска водяной подушки во избежание разбавления регенерационного раствора;

-регенерация катионита посредством фильтрования соответствующего раствора;

-отмывка катионита.

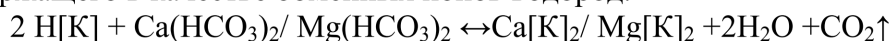
Выбор метода диктуется требованиями, предъявляемыми к умягченной воде, свойствами исходной воды и технико-экономическими соображениями. Регенерация осуществляется 5% раствором хлористого натрия в количестве 1.2 м<sup>3</sup> раствора на 1 м<sup>3</sup> смолы, затем остаточное количество в виде 8% раствора. Процесс регенерации описывается следующей реакцией:



Хлористый натрий применяется из-за его доступности, дешевизны, а также вследствие того, что получают при этом хорошо растворимые соли  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , легко удаляемые с регенерационным раствором и водой.

### Водород-натрийкатионитовое умягчение воды.

Обработка воды Н-катионированием основана на фильтрации ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов водород.





При Н-катионировании воды значительно снижается ее рН из-за кислот, образующихся в фильтрате. Выделяющийся при Н-катионировании  $\text{CO}_2$  можно удалить дегазацией и в растворе останутся минеральные кислоты в количествах, эквивалентных содержанию  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  в исходной воде. Из приведенных реакций видно, что щелочность воды в процессе ионного обмена не изменяется. Следовательно, пропорционально смешивая кислый фильтрат после Н-катионитовых фильтров со щелочным фильтратом после Na – катионитовых фильтров можно получить умягченную воду с различной щелочностью. В этом заключается сущность и преимущества Н- Na – катионирования. Применяют параллельное, последовательное и смешанное Н- Na – катионирования. При параллельном – 1 часть воды идет через Na – катионитовый фильтр, другая – через Н-катионитовый. Образующиеся воды смешивают в таких пропорциях, чтобы щелочность не превышала 0.4 мг\*экв/л. При последовательном – часть воды пропускают через Н-катионитовый, затем смешивают с остальной водой и подают на Na – катионитовый фильтр. Это позволяет полностью использовать обменную емкость Н-катионита и снизить расход кислоты на регенерацию. Смешанное катионирование осуществляется в одном фильтре, загруженном сверху - Н-катионитом, внизу - Na – катионитом.

### Опреснение и обессоливание воды

Снижение солесодержания воды до лимитов СанПиН «Вода питьевая» или до концентрации близкой к содержанию солей в дистиллированной воде называют соответственно опреснением и обессоливанием. Существующие методы опреснения и обессоливания подразделяются на две группы: с изменением и без изменения агрегатного состояния воды. К первой группе методов относят дистилляцию, нагрев воды до сверхкритической температуры ( $350^\circ\text{C}$ ), замораживание, газогидратный метод. Ко второй группе относят – ионообмен, электродиализ, обратный осмос (гиперфильтрация), ультрафильтрацию, экстрагирование и другие. Наиболее распространены в практике дистилляция, ионный обмен, электродиализ и обратный осмос. Выбор метода обусловлен качеством исходной воды и требованиями к качеству обработанной воды, производительности установки и технико-экономическими соображениями.

Обессоливание ионообменником предпочтительнее для воды со степенью минерализации  $0.8 - 1.0 \text{ г/л}$ . При солесодержании воды  $2.0-3.0 \text{ г/л}$  – ионный обмен, более  $10 \text{ г/л}$  – дистилляция, вымораживание и обратный осмос.  $2.5-10 \text{ г/л}$  – электродиализ и обратный осмос.

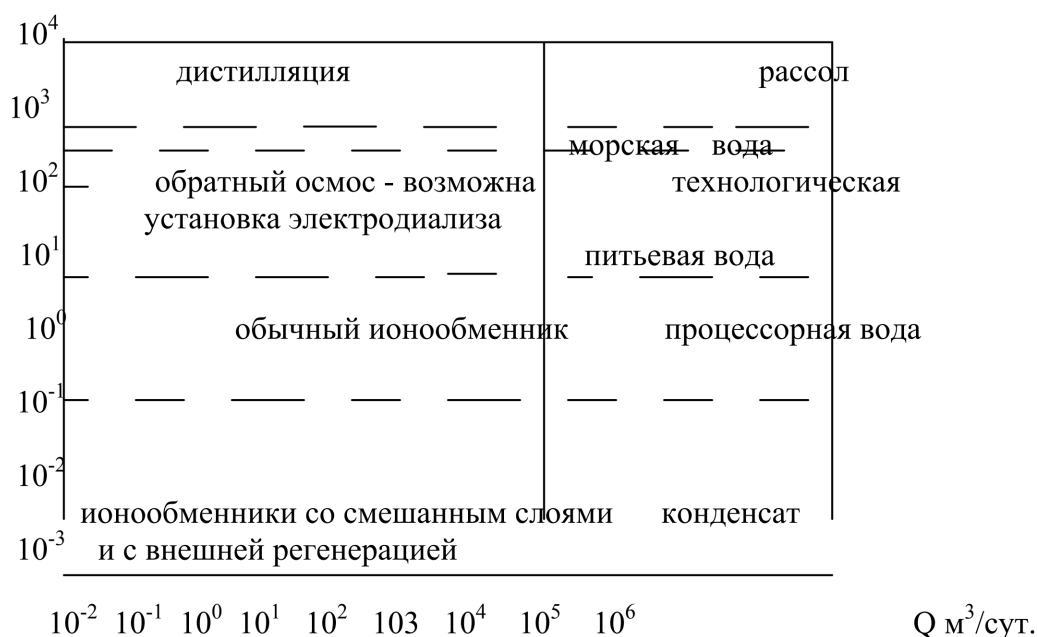


Диаграмма для выбора метода обессоливания (опреснения воды).

### Дистилляция

Дистилляционный метод основан на способности воды при нагревании испаряться и распадаться на пресный пар и соленый рассол. В н.в. 90% существующей суммарной производительности опреснителей мира обеспечивается дистилляционными установками. Существующие дистилляционные опреснительные установки можно классифицировать по технологии получения пресной воды, по конструкционному оформлению, по роду применяемой вспомогательной аппаратуры, по ее мобильности. Кроме этого, имеются существенные различия в источниках энергии, расходуемой на работу установки. Так, в н.в. имеются установки, рассчитанные на использование ископаемого топлива, солнечной, электрической, атомной энергии. Существуют и утилизационные установки, использующие низкопотенциальное, бросовое тепло ТЭЦ, отходящих газов и др.

Принцип дистилляции основан на том, что при нагревании соленой воды до температуры более высокой, чем температура кипения, вода начинает кипеть. Образовавшийся пар при давлении более  $50 \text{ кгс/см}^2$  практически не способен растворять присутствующие в опресняемой воде соли, поэтому при его конденсации получается пресная вода. По характеру использования тепла и степени его рекуперации дистилляционные опреснительные установки подразделяются на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные.

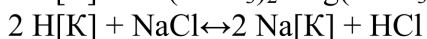
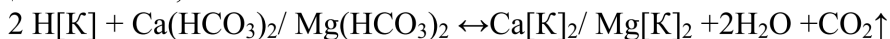
Принцип работы:

Исходная соленая вода через конденсатор подается в испаритель, где за счет тепла греющего пара, циркулирующего по трубам змеевика, расположенного воды, она нагревается и испаряется. Образующийся пар поступает в конденсатор, где охлаждается исходной водой и превращается в дистиллят, направляемый потребителю. Доля исключения выноса капель соленой воды предусмотрен сепаратор.

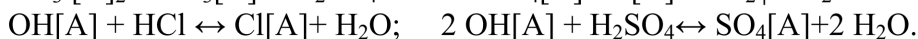
При работе дистилляционной установки происходит отложение солей, которое образует слой накипи на греющих элементах испарителей и конденсаторов. Накипь уменьшает температуру нагрева воды, ухудшает теплопередачу. В связи с этим опреснительную установку останавливают и проводят очистку рабочей поверхности техническим, механическим и химическим путем. Это требует трудозатрат, сокращает производительность. В н.в. существуют методы защиты от накипи, как реагентные, так и безреагентные. В воду вводят присадки, не вступающие в реакцию с водой (метод контактной стабилизации – ввод антинакипинов), применяют физические и химические методы (предварительное подкисление, подщелачивание, ионообменная обработка). Безреагентные методы связаны с электрической обработкой воды – магнитный, ультразвуковой. Так как предварительное умягчение воды требует больших затрат, чаще производят внутрикотловую обработку воды с целью перевода накипеобразователей в шлам, легко удаляемый при продувке.

### **Ионообменный метод опреснения и обессоливания воды**

Метод основан на последовательном фильтровании воды через Н-катионитовый, ОН-анионитовый фильтры. В Н-катионитовом фильтре, содержащиеся в воде катионы, главным образом кальция и магния, обмениваются на  $\text{H}^+$ .



При пропускании воды после Н-катионитовых фильтров через ОН-анионитовые фильтры анионы образовавшихся кислот обмениваются на  $\text{OH}^-$ .



Образующийся в процессе разложения гидрокарбонатов  $\text{CO}_2$  (при прохождении через Н-катионит), удаляется в дегазаторе.

В качестве анионитов применяются ионообменные смолы, характеризующиеся термической и химической стойкостью, рабочей обменной емкостью, фракционным составом. Аниониты подразделяются на сильноосновные, слабоосновные и промежуточные. Сильноосновные имеют активные группы:  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (1);  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  (2). Матрица – полистирольная. Рабочий

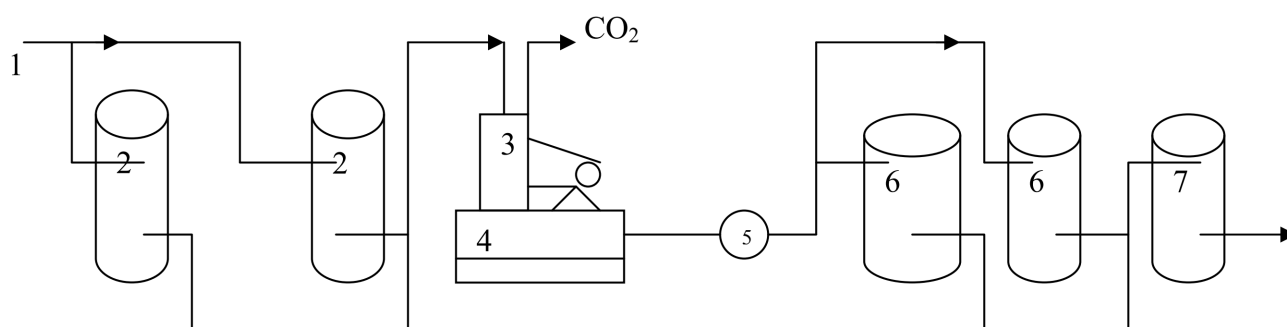
диапазон pH от 0 до 12-14. Наиболее применяемые. Ряд селективности:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{OH}^-$ .

Аниониты слабоосновные. Активная группа  $-\text{NH}_2(1); =\text{NH}(2); =\text{N}(3)$ . Рабочий диапазон pH от 0 до 7-9. Матрица – полистирольная. Ряд селективности: лимонная кислота  $> \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{CO}_3$ .

Аниониты промежуточной основности. Активная группа  $-\text{NH}_2(1); =\text{NH}(2) =\text{N}-\text{NR}_3$ ; Рабочий диапазон pH от 0 до 8-9.

На ионообменные установки должна подаваться вода, содержащая соли до 3 г/л, сульфаты и хлориды до 5 мг/л, взвешенных веществ н/б 2 мг/л, перманганатная окисляемость до 5 мг/л. В соответствии с необходимой глубиной обессоливания проектируются одно, двух и трехступенчатые установки, но во всех случаях для удаления из воды ионов металлов применяются сильнокислотные катиониты с большой обменной способностью.

Одноступенчатые установки состоят из Н-катионитового, затем ОН - анионитового фильтра со слабоосновной группой и дегазатора для удаления  $\text{CO}_2$ . Остаточное солесодержание такой воды до 20 мг/л. Установки с двухступенчатой схемой обессоливания состоят из Н-катионитового и ОН - анионитового фильтров со слабоосновным анионитом (1ступень), дегазатором, из Н-катионитового и ОН - анионитового фильтра (сильноосновной анионит) 2 ступень. Получают воду с солесодержанием до 0.5 мг/л. В установках с трехступенчатой схемой обессоливания на последней ступени применяют ФСД со смешанной загрузкой катионита и анионита. Н-катионитовый фильтр выводят на регенерацию при снижении кислотности на 20% максимальной, регенерируются серной кислотой с расходом 70-75 г/гэкв. Регенерацию анионитового фильтра проводят гидроксидом натрия.



Одноступенчатая схема ионитового обессоливания воды

- 1 –подача исходной воды; 2- водород-катионитовые фильтры; 3- дегазатор;  
4- промежуточный резервуар; 5-насос; 6- анионитовые фильтры;  
7- буферный Na – катионитовый фильтр

### Опреснение воды электродиализом

Основано на том, что в электрическом поле катионы растворимых в воде солей движутся к погруженному в опресняемую воду катоду, а анионы – к аноду. При этом электрический ток в растворе переносится ионами, которые разряжаются на аноде и катоде. Если сосуд с опресненной водой, в который погружены катод и анод, разделить проницаемыми для катионов и анионов перегородками на три части (катодную, рабочую и анодную) и включить постоянный ток, то постепенно большая часть катионов, растворимых в воде солей, будет перенесена электрическим током в катодное, а анионов – в анодное пространство. Находящаяся в рабочем пространстве электродиализатора вода опресняется. Важным элементом многокамерного электродиализного аппарата является мембрана. Мембраны должны обладать высокой электропроводимостью, селективностью (способностью пропускать ионы с зарядом одного знака) и высоким диффузионным сопротивлением, отличаться достаточной стойкостью и прочностью в воде и рассолах. Ионитовые



мембраны разделяются на катионо- и –анионоактивные. Первые пропускают в электрическом поле катионы, но не пропускают анионы, вторые – пропускают анионы, но не пропускают катионы.

Метод электродиализа целесообразно применять для опреснения воды с содержанием от 2.5 до 10 г/л, получая воду с содержанием н/б 500мг/л.

### Опреснение воды обратным осмосом

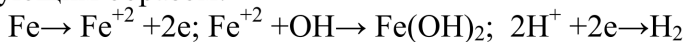
Обратноосмотический метод основан на следующем явлении: если в сосуде между пресной и соленой водой поместить полупроницаемую перегородку, способную пропускать воду и задерживать гидратированные ионы растворимых в воде солей, то можно наблюдать, как пресная вода начинает поступать в отсек с соленой водой. Переток чистой воды происходит вследствие разницы концентрации жидкостей по обеим сторонам перегородки. Разница уровней после установившегося равновесия характеризуется осмотическим давлением растворенного вещества. Процесс самопроизвольного перетекания менее концентрированного раствора в более концентрированный через полупроницаемую перегородку называется осмосом. Таким образом, процесс обратного осмоса основан на перетекании молекул чистой воды из раствора при создании давления, превышающего осмотическое в направлении от раствора к пресной воде через полупроницаемую перегородку. Обратноосмотической обработке подвергаются в основном гомогенные системы – истинные растворы, в которых задерживаемое вещество представлено в виде молекул и ионов. Эффективность обратноосмотического обессоливания воды зависит от удельной производительности мембран  $q(\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут.})$ , которая связана со скоростью фильтрования  $V$  соотношением  $V = 11.6 \cdot 10^{-6} q$  и от способности мембран задерживать какое-либо вещество  $R$ .

$R = 1 - C_f/C_o$ , где  $C_f$  и  $C_o$  – концентрации растворенных веществ в исходной и фильтрованной воде.

На обратноосмотической установке можно получать одновременно воды различного качества – от пресной до обессоленной. Обратный осмос по сравнению с дистилляцией наиболее экономичен на установках производительностью до 100 тыс.  $\text{м}^3$  в сутки, а по сравнению с электродиализом на установках производительностью до 10 тыс.  $\text{м}^3$  в сутки.

### **Борьба с зарастанием и коррозией труб и оборудования систем водоснабжения**

При эксплуатации водопроводных труб и оборудования на их стенках образуются различного рода отложения, в результате чего снижается их пропускная способность. Это связано, как правило, со свойствами воды. Коррозия труб и оборудования может вызываться разнообразными агрессивными средами: воздух, реагенты, употребляемые для обработки воды, продукты их разложения. Агрессивное действие воды объясняется нарушением в ней карбонатного равновесия, поскольку при добавлении в воду 1 мг алюминия сернокислого выделяется 0.8 мг  $\text{CO}_2$  за счет разложения гидрокарбонатов. Вода при этом становится нестабильной, т.е. способной растворять защитную пленку на внутренней поверхности трубопроводов в результате появления в ней агрессивной углекислоты. При оголении поверхности трубопроводов усиливается электрохимическая коррозия, которой благоприятствует присутствие в воде кислорода и сероводорода. Вода обогащается продуктами коррозии, ухудшающими ее качество. Из металлов больше всего разрушается железо, коррозия которого в зависимости от покрытия протекает следующим образом:



Для предохранения металлов от коррозии их покрывают коррозионно-стойкими металлами (цинк, никель, олово); в воду добавляют ингибиторы (соли фосфорной кислоты); применяют протекторную защиту; наносят на поверхность защитные материалы.

Стабильность воды является одним из основных показателей. Обесцвеченную и осветленную воду нельзя считать удовлетворительной по качеству, если она, проходя по трубам, приобретает окраску или образуется осадок. Стабильной считают воду, которая не выделяет и не растворяет осадок  $\text{CaCO}_3$ . Показатель стабильности находится из выражения:

$$C_1 = \text{Щ}_н / \text{Щ}_н,$$

где  $\text{Щ}_н$  и  $\text{Щ}_н$ - исходная фактическая щелочность и щелочность после смешения ее с  $\text{CaCO}_3$ , или



$$C_2 = pH_{\text{н}} / pH_{\text{и}}$$

$pH_{\text{и}}$  и  $pH_{\text{н}}$  – значение pH исходной воды и после насыщения ее  $\text{CaCO}_3$ .

Если  $C=1$ , то вода стабильная.

Кроме того, стабильность воды может быть установлена по значению индекса стабильности

$J = pH_{\text{н}} - pH_{\text{с}}$ , где  $pH_{\text{н}}$  и  $pH_{\text{с}}$  – значение pH исходной воды и насыщенной  $\text{CaCO}_3$ .

$pH_{\text{с}}$  рассчитывают по формуле:

$$pH_{\text{с}} = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{+2}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(p)$$

$f_1(t)$ ,  $f_2(\text{Ca}^{+2})$ ,  $f_3(\text{Щ})$ ,  $f_4(p)$  – функции соответствующей температуры, содержания в ней кальция, щелочности и общего содержания солей. Величину pH воды определяют обычно при температуре 20–25°C. При нагревании воды фактическая величина pH снижается по сравнению с величиной, измеренной при температуре 20–25°C, и определяется по формуле:

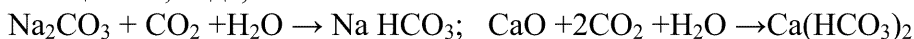
$$pH_{\text{ф}} = pH_{\text{изм}} - a, \text{ где}$$

$pH_{\text{ф}}$  – величина pH при нагреве воды в холодильнике до  $t_{\text{н}}$ ;

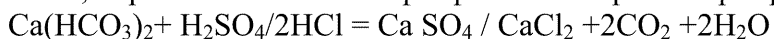
$pH_{\text{изм}}$  – измеренная величина pH при температуре 20–25°C.

При  $J = 0$  вода стабильна, при  $J > 1$  – вызывает отложения солей, при  $J < 1$  – вода агрессивна.

Стабилизационную обработку воды необходимо производить при отрицательном индексе стабильности более 8 месяцев в году и при положительном индексе в течение 8–10 месяцев. Стабильная обработка при отрицательном индексе заключается в ее подщелачивании, фильтрованием через мраморную крошку или удалением  $\text{CO}_2$  азированием. Подщелачивающие агенты – щелочь, сода, известь.



При положительном индексе вода стабилизируется подкислением ее серной, соляной кислотами, обработкой гексаметафосфатом или триполифосфатом натрия.



Для борьбы с коррозией стальных труб в промышленном водоснабжении применяют ГМФН или ТПФН. Их действие проявляется в образовании защитной пленки на поверхности металла. При стабилизационной обработке фосфатными реагентами питьевой воды, остаточное содержание  $\text{PO}_4^{-3}$  не должно превышать 3.5 мг/л.

Существуют магнитные и акустические методы обработки воды для предотвращения отложения  $\text{CaCO}_3$ , заключающееся в наложении магнитных полей на воду или акустического поля с ультразвуковой частотой 10–120 КГц колебаний.

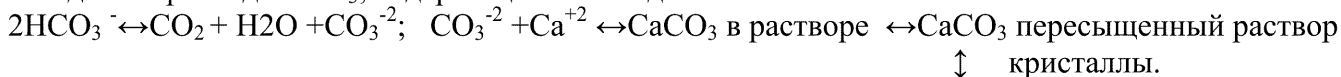
### Обработка охлаждающей воды

При эксплуатации систем водяного охлаждения технологических аппаратов наблюдаются различного вида нарушения работы этих систем из-за неудовлетворительного качества охлаждающей воды. Особенно часто нарушается нормальная работа оборотных (циркуляционных) систем вследствие появления на стенках теплообменников накипи, биологических обрастаний, коррозии. Ухудшение условий теплопередачи и уменьшение расходов охлаждающей воды приводят к снижению эффектов охлаждения, нарушению НТР. Поэтому большое значение имеют методы обработки охлаждающей воды, преследующие цель предотвращения накипи, биообрастаний, коррозии. Используемую оборотную воду для получения требуемой температуры охлаждают в градирнях. При охлаждении часть ее теряется вследствие испарения, разбрызгивания, расхода на продувку, утечки. Баланс добавочной воды характеризуется следующим равенством:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3, \text{ где}$$

$Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  – потери воды на испарение, разбрызгивание, продувку и технические нужды, м<sup>3</sup>/ч.

Основным соединением, встречающимся в составе накипи является  $\text{CaCO}_3$ . Он образуется вследствие распада  $\text{HCO}_3^-$ , содержащегося в воде.



↓ кристаллы.

Распад бикарбонатов вызывается нагреванием воды. Увеличение в воде карбонат – ионов, при наличии в воде кальция, приводит к образованию плотных отложений. При значительном содержании в охлаждающей воде взвешенных веществ, они могут давать осадки в тех местах систем

охлаждения, где скорость движения воды мала. При наличии железа в воде в трубах отлагается  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Причиной развития в охлаждающих системах бактерий и водорослей является наличие в охлаждающей воде необходимых для них питательных веществ и подходящих температурных условий. Особенно интенсивно развитие биообрастаний наблюдается при повышенном содержании органических веществ (окисляемость более 10-15 мг/л). Развитие бактерий проявляется в форме слизистых отложений на стенках. Если в воде содержатся железо или марганец, то развиваются железобактерии, марганцевые бактерии, они способны быстро размножаться. Если использовать воду, содержащую сульфаты, развиваются серобактерии и сульфатовосстанавливающие бактерии, что приводит к образованию сероводорода и сульфидов, следствием их отложений является коррозия. На открытых поверхностях охлаждающих систем развиваются водоросли, моллюски. Биологические обрастания ухудшают работу систем охлаждения, как вследствие нарушения условий теплопередачи, так и по причине возникновения коррозии. В системах охлаждения коррозия вызывается растворенным в воде кислородом, свободной  $\text{CO}_2$ , низким pH, наличием нитратов, хлоридов. Поэтому необходимо проводить обработку охлаждающей воды в циркуляционных системах. Применяются следующие методы обработки: подкисление, фосфатирование, рекарбонизация. Обработка фосфатами дает возможность повысить щелочность циркулирующей воды без образования накипи. Применяются тринатрийфосфат, гексаметафосфат натрия, триполифосфат. Эффективным ингибитором предотвращения карбонатных отложений является ОЭДФ. Для борьбы с биологическими обрастаниями применяются медный купорос, хлор и др.

### Биологические процессы

Биологическая очистка сточных вод основана на способности микроорганизмов использовать растворенные и коллоидные органические загрязнения в качестве источника питания в процессах своей жизнедеятельности. При этом потребление органических веществ микроорганизмами может происходить как в присутствии кислорода (аэробная очистка), так и без него (анаэробная очистка).

Расходование питательных ресурсов бактериальной клетки происходит в двух направлениях:

- 1) на прирост клеточной биомассы;
- 2) на получение необходимой энергии.

Существует наряду с этим и третье направление – внутриклеточное дыхание или эндогенная респирация, приводящая к окислению клеточного материала.

Биологическим путем обрабатываются, подвергаясь частичной или полной деструкции, многие виды органических загрязнений городских и производственных сточных вод. Однако, в сточных водах присутствуют иногда органические вещества, которые при этом практически не окисляются (некоторые углеводы, сложные эфиры, ПАВ, красители и т.д.).

Кроме основных элементов состава бактериальной клетки (азота, углерода, кислорода, водорода) для ее построения необходимы и другие элементы, такие как фосфор, калий в определенных количествах. При очистке сточных вод необходимо выдерживать соотношение БПК<sub>пол</sub>:N:P = 100:5:1.

Органические вещества сточных вод могут находиться в растворенном, коллоидном и нерастворенном состояниях. Микроорганизмы используют питательные вещества лишь в виде молекул-мономеров, находящихся в растворе, поэтому процесс биологической очистки сточных вод состоит из трех этапов:

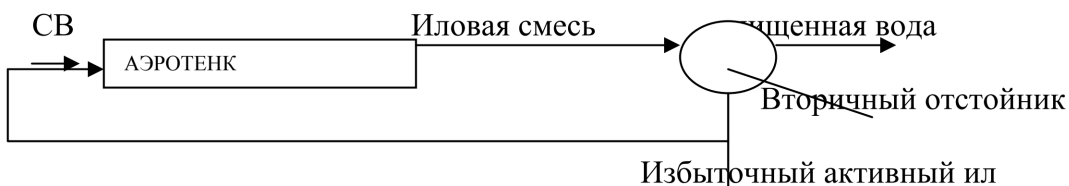
- 1 этап – сорбционное изъятие активным илом или биопленкой загрязнений из сточных вод;
- 2 этап – неклеточная переработка бактериями загрязнений с помощью выделяемых ими пищеварительных ферментов или экзоферментов. Они взаимодействуют с частицами веществ и осуществляют гидролитическое расщепление сложных молекул органических веществ до простых, могущих пройти через оболочку клетки впоследствии;
- 3 этап – внутриклеточная переработка (ассимиляция) органических веществ и получение необходимой энергии с помощью внутренних пищеварительных ферментов (эндоферментов) с образованием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и окисленных форм азота. Синтез ферментов происходит внутри бактериальной клетки.

В образовании ферментов заключается основной смысл присутствия микроорганизмов в сборниках биологической очистки сточных вод. Сущность действия ферментов состоит в том, что они снижают энергию активации, необходимую для разрыва углеродной связи органического соединения.

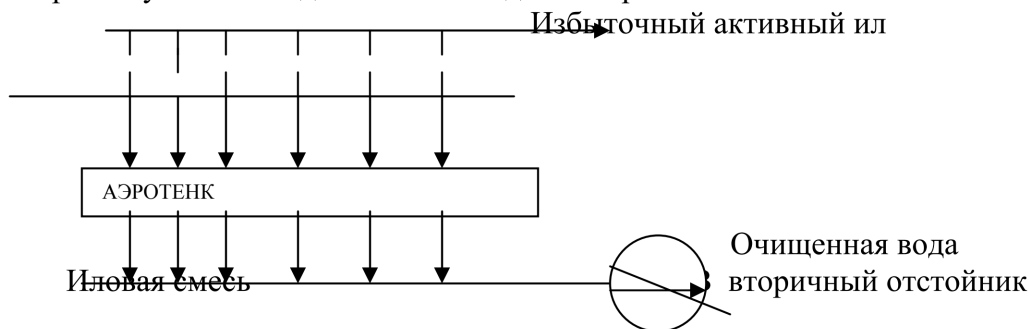
### Экосистема аэротенков.

В настоящее время основное сооружение БОС – аэротенк. Существует два основных типа аэротенков: аэротенк – вытеснитель и аэротенк – смеситель.

В первом случае жидкость подается в начало аэротенка и выходит в его конце.



Во втором случае она подается по всей длине аэротенка.



и собирается в отводной канал, расположенный на противоположной стороне аэротенка.

В аэротенке – вытеснителе концентрация загрязняющих веществ в начале аэротенка значительно выше, чем в конце. В аэротенке - смесителе поступающая загрязненная вода смешивается со всем объемом воды в аэротенке и поэтому зона с повышенной концентрацией загрязнений в аэротенке отсутствует. Сточная вода в аэро тенке очищается активным илом, который представляет собой биоценоз различных организмов. Активный ил имеет вид хлопьев черного, бурого и серого цветов; при отстаивании жидкости, взятой из аэротенка, он выпадает в осадок. Хлопья активного ила состоят в основном из бактериальных клеток. На поверхности хлопьев, между ними или реже внутри них обычно находятся разнообразнейшие простейшие. Источником питания организмов активного ила служат загрязнения сточных вод. Для снабжения организмов активного ила кислородом воду аэрируют. Воздух, подаваемый в аэротенк, выполняет и другие функции: он перемешивает содержимое аэротенка, тем самым, ускоряя процесс очистки, и препятствует осаждению ила. Сточная вода поступает в аэротенк и удаляется из него непрерывно. Время пребывания сточной воды в аэротенке, или во время аэрации, колеблется от двух до нескольких десятков часов. Содержащиеся в сточных водах вещества сорбируются поверхностью активного ила. Процесс сорбции чрезвычайно интенсивен и уже через несколько минут контакта ила со сточной водой концентрация органических веществ в ней снижается более чем на половину. Взвешенные вещества, поступающие в аэротенк, также сорбируются поверхностью активного ила. Частично наряду с бактериями они служат пищей простейшим, коловраткам, червям, частично под действием бактериальных ферментов превращаются в растворенные вещества и усваиваются микрофлорой. Так как процесс минерализации взвешенных веществ протекает медленнее, чем растворенных, то в составе активного ила присутствуют переработанные взвешенные вещества.

Из аэротенка сточная вода поступает во вторичный отстойник, где активный ил отстаивается. Отстоявшаяся вода после дезинфекции выпускается в водоем, а осевший активный ил частично возвращается в аэротенк (циркулирующий активный ил), а частично направляется на переработку

(избыточный активный ил). Возвращение активного ила из отстойника в аэротенк требуется для поддержания необходимой концентрации активного ила в аэротенке, так как естественный прирост нужную концентрацию активного ила не обеспечивает. Осевший во вторичном отстойнике активный ил содержит некоторое количество непереработанных веществ. Такой ил перед возвращением должен быть подвергнут регенерации, т.е. восстановлению. Регенерация заключается в аэрации активного ила при отсутствии вновь поступающих загрязнений. При этом окисляются вещества сорбированные активным илом.

Микробное население активного ила весьма разнообразно. Наиболее распространены псевдомонады, затем кокковые формы и бациллы. Характерная особенность микрофлоры активного ила – слизееобразование. Бактериальные клетки, составляющие основу хлопьев активного ила, окружены капсулой, благодаря этому они не слипаются друг с другом. Нитчатые бактерии обычно содержатся в активном иле в небольшом количестве. Они активно минерализуют органические вещества, но чрезмерное их развитие ухудшает работу аэротенка и потому нежелательно. В аэротенках постоянно присутствуют серобактерии и даже служат индикаторными организмами. Они получают энергию, окисляя сероводород до серы и даже до сульфатов. Присутствие сероводорода в сточных водах аэротенка возможно только в условиях плохой очистки и потому образование серы внутри нитей серобактерий обычно свидетельствует о плохом качестве очистки.

На состав бактериального ила большое влияние оказывают внешние факторы, в том числе качественный и количественный состав сточной воды. В активном иле, очищающем промышленные сточные воды со значительным содержанием в них токсичных и медленно окисляющихся соединений, бактериальное население ила менее разнообразно, чем при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод.

Подавляющее число бактерий, присутствующих в аэротенке, находятся в хлопьях ила, только отдельные клетки свободно плавают в иловой жидкости. Такие группы, как аммонифицирующие, денитрифицирующие, использующие углеводы и органические соли, целлюлозоразлагающие – содержатся практически в любом активном иле. Специфические бактерии обнаруживаются в аэротенках, очищающих производственные сточные воды.

Микрофауна активного ила играет роль санитаров; она поддерживает количество микрофлоры в аэротенке на определенном уровне. Микрофауна более чем микрофлора чувствительна к химическим и физическим факторам среды, она более подвержена колебаниям при изменении технологического режима, и поэтому микрофауна, и особенно простейшие, служит показателям работы аэротенка.

При низкой концентрации доступных органических веществ в сочной воде активный ил испытывает «голодание». При этом наблюдается постепенное мельчание простейших, которые становятся прозрачными. В клетках нитчатых серобактерий исчезает сера. Вода под илом опалесцирует.

Качество очищаемых сточных вод влияет не только на состав биоценоза активного ила, но и на величину его прироста, т.е. на количество избыточного образующегося активного ила. Существует два основных способа наращивания активного ила в аэротенке: адаптация ила, взятого из действующего аэротенка к новым сточным водам и аэрация сточных вод без предварительного внесения заражения.

Принято считать, что организмы тратят на конструктивный обмен в среднем 60% усвоенных питательных веществ и 40% - на энергетический, но у отдельных микроорганизмов это соотношение может меняться; например, азотобактерии тратят на построение тела только 20%. Максимальный прирост активного ила имеет место в случае преобладания в аэротенке бактерий, образующих зооглейные скопления. Минимальный прирост наблюдается, когда в аэротенке имеются организмы, питающиеся простейшими. Прирост активного ила зависит от используемых органических веществ. Влияние качества очищаемой воды на величину прироста активного ила выражается в том, что в случае высокой степени очистки в иловой смеси снижается концентрация органических загрязняющих веществ. При этом снижается интенсивность обмена, и это приводит к снижению прироста активного ила.

С приростом активного ила связан непосредственно и «возраст» активного ила. Под возрастом понимают среднее время нахождения ила в системе «аэротенк – вторичный отстойник». Чем больше прирост ила, тем больше образуется избыточного ила, тем быстрее обменивается весь ил в аэротенке, тем меньше его возраст. При полной очистке городских сточных вод возраст ила составляет 6-8 дней. При очистке высококонцентрированных сточных вод он снижается до 2-3 дней. Молодой быстрорастущий активный ил обладает более активным обменом вещества, интенсивной минерализацией загрязнения. Старый ил – малоактивен, процесс очистки с ним протекает медленнее.

Новой модификацией аэротенка является биотенк. Это пластины из пленки, установленные внутри аэротенка. Наряду с обычным активным илом в биотенке на пластинах развивается биопленка, которая участвует в процессе очистки. Благодаря биопленке количество действующего агента в биотенке по сравнению с аэротенком, возрастает, а значит в 1м<sup>3</sup> объема биотенка может быть переработано больше загрязнений, чем в аэротенке. Достоинство биотенка и в том, что в нем невозможно вспухание ила. Недостаток – потенциальная возможность образования анаэробных зон внутри биопленки и вследствие этого нестабильность работы БОС.

### **Экосистема биофильтра**

Биофильтр представляет собой резервуар прямоугольной или круглой формы, заполненный щебнем, галькой, керамзитом и другими материалами. Размер кусков загрузочного материала возрастает сверху вниз: верхний слой содержит куски 10-20 мм, средний – 20-40 мм, нижний 50-70 мм. В последние годы для загрузки биофильтра применяют пластмассовые блоки. Фильтрующая загрузка образует тело фильтра. Сточные воды подаются на биофильтр через специальное водораспределительное устройство, которое обеспечивает равномерное орошение всей поверхности загрузки. В зависимости от размера загрузочного материала изменяется скорость протекания жидкости через биофильтр. На поверхности загрузки материала развиваются микроорганизмы, образующие биопленку. Организмы биопленки извлекают из сточной воды необходимые им питательные вещества и используют их в процессах конструктивного и энергетического обмена. В верхних горизонтах концентрация питательных веществ в десятки раз больше, чем в нижних. Вследствие этого именно в этом горизонте интенсивно прирастает биопленка, интенсивно окисляются органические вещества сточных вод, активно потребляется кислород. Доминирующая роль в биоценозе верхних слоев биофильтра принадлежит организмам, питающимся растворенными органическими веществами: бактериями, грибами, некоторыми видами бесцветных жгутиковых. Развитие нитчатых бактерий и грибов иногда настолько интенсивно, что препятствует прохождению жидкости через биофильтр. На поверхности биофильтра довольно часто развиваются водоросли, которые смываются током жидкости и попадают в более глубокие слои. Простейшие в верхнем горизонте представлены в основном формами, устойчивыми к дефициту кислорода. Как и в загрязненных водоемах, в верхней части биофильтра при большой общей биомассе наблюдается малое разнообразие видов. На поверхности биофильтра в большом количестве развиваются насекомые.

Средние слои биофильтра характеризуются меньшим накоплением биомассы и большим разнообразием форм. Здесь снижается количество грибов и нитчатых бактерий. Наряду с равноресничными инфузориями появляются спиралересничные, особенно брюхоресничные. Увеличивается число видов кругоресничных инфузорий. В нижних слоях биофильтра наблюдается большое разнообразие встречающихся видов при низкой общей биомассе. Преимущественное развитие получают черви, в основном круглые и щетинконогие. Грибы и нитчатые бактерии полностью отсутствуют, умеренные количества зооглейных бактериальных скоплений. Из простейших преобладают представители брюхо и – кругоресничных инфузорий.

Распределение физиологических групп микроорганизмов зависит от состава стоков. В биофильтре, очищающем сточные воды молокозавода, грибы и молочнокислые бактерии развивались в основном в поверхностном слое; бактерии, разрушающие органические кислоты – в среднем слое, жирорасщепляющие и аммонифицирующие – в верхних и средних слоях.

Еще одна особенность биопленки состоит в том, с очищенной жидкостью контактирует только ее поверхностный слой. Поэтому наиболее активные клетки микроорганизмов находятся в наружных слоях биопленки, а внутренние слои, обращенные к фильтрующему материалу, испытывают недостаток кислорода, медленнее окисляют адсорбированное вещество, в них развиваются анаэробные процессы. Вследствие дефицита кислорода и питательных веществ пленка постепенно отмирает и смывается током жидкости с поверхности фильтрующего материала. Она поступает в нижележащие слои, там частично перерабатывается, а частично выносится из биофильтра. За счет вымываемой биопленки иногда увеличивается общее количество биопленки в средних и даже нижних слоях биофильтра, но количество бактерий, т.е. активных центров окисления в ней при этом снижается.

Количество выносимой из биофильтра биопленки зависит от количества поступающих загрязнений (прямо пропорциональная зависимость) и от высоты биофильтра (обратно пропорциональная зависимость).

### **Экосистемы естественных аэрационных очистных сооружений**

Естественные способы очистки сточных вод имеют более длительную историю, чем искусственные. Достоинство их - в относительной дешевизне строительства и эксплуатации, а также в большинстве случаев - в высоком качестве очищаемой воды. Недостаток - более низкая, чем в искусственных сооружениях интенсивность окислительных процессов. В настоящее время используются две формы естественной очистки:

- по принципу самоочищения водоемов в биологических прудах;
- по принципу самоочищения почвы на полях орошения и на полях фильтрации.

#### **Экосистема биопрудов**

Процесс очистки в биологических прудах складывается из нескольких самостоятельных и взаимосвязанных процессов: механического осаждения, биофлокуляции, аэробного окисления, анаэробного распада, метанового брожения, фотосинтеза и др. Все факторы, влияющие на процесс самоочищения в водоемах, в той или иной степени оказывают воздействие и на процесс очистки в прудах. К основным экологическим факторам, определяющим условия жизни микро и макроорганизмов в прудах, относятся следующие: количество и качество поступающего загрязнения, кислородный режим пруда, климатические условия. Под влиянием этих факторов формируется биоценоз пруда. В настоящее время биопруды используются как для очистки сточных вод, так и для доочистки воды после механической и биологической очистки. Количество поступающего в пруды загрязнения принято выражать в кг БПК или м<sup>3</sup> сточных вод на единицу поверхности пруда в сутки. Нагрузка влияет на газовый режим водоема и в зависимости от ее величины различают анаэробные, факультативные и аэробные пруды.

В анаэробных прудах основной агент очистки - бактерии, значительную роль играет процесс метанового брожения. Процессы окисления идут в присутствии органических веществ и недостатка кислорода. Бактерии для обеспечения своей жизнедеятельности вынуждены перерабатывать большие количества субстрата. Поэтому в анаэробных условиях в сутки перерабатываются сотни кг БПК на площади 1 га. Анаэробные процессы в прудах сопровождаются выделением десятки м<sup>3</sup> дурнопахнущих газов. По этой причине анаэробные пруды в н.в в РФ не используются.

Факультативно-аэробные или аэробно-анаэробные пруды распространены в н.в наиболее широко. Нагрузка в них от нескольких кг до 200-3000 кг БПК/га в зависимости от климатических условий и требований к качеству очищаемой воды. Основным источником кислорода в аэробно-анаэробных прудах - фотосинтез, причем, характерно резкое отличие содержания кислорода в воде в дневное и ночное время. Днем вода обогащается кислородом за счет фотосинтеза, а ночью кислород потребляется в процессе дыхания животных и растений. Биоценоз этих прудов богат и разнообразен. Основная роль в нем принадлежит противобактериальным водорослям и различным бактериям. Помимо них в прудах присутствует микро и макрофауна: простейшие, черви, рачки, коловратки, насекомые и другие животные.

Аэробные пруды – сооружения, в воде которых имеется высокая концентрация кислорода, поддерживаемая за счет искусственной аэрации. Эти пруды рассчитаны на кратковременное пребывание (1-3 суток) и позволяют доводить нагрузку до 300БПК/га в сутки. Устройство и эксплуатация их сложнее, чем первых двух типов прудов.

Применение прудов в практике очистки сточных вод помимо своей основной задачи может служить методом утилизации органических веществ, содержащихся в сточных водах, путем сбора биомассы водорослей, которые являются высококалорийным дешевым кормом для крупнорогатого скота.

Особую роль играют биопруды в практике доочистки сточных вод, так как в воде после БОС остаются соединения, препятствующие их выпуску в водоем. Чем меньше концентрация вещества в воде, тем труднее его удалить. Например, очищаемой вода содержащая фенол, не допускается к выпуску, если концентрация его после смешения очищенной воды с водой водоема превышает 0.001 мг/л. Необходимо добиваться в процессе очистки снижения содержания фенола ниже 0.001 мг/л. Известно, что чем меньше вещества в очищаемой воде, тем медленнее идут процессы их окисления. Кислород при этом перестает быть лимитирующим фактором в процессе очистки и аэрации сточной воды, очищенной до БПК 15-20 мг/л. В этом случае необходима доочистка в прудах с длительным временем пребывания воды.

### **Экосистема полей фильтрации и орошения**

Очистка сточных вод путем фильтрации их через почву позволяет получать воду высокого качества. Различают поля фильтрации и поля орошения. Поля фильтрации служат только для очистки сточных вод, на них подается максимально возможное количество воды. Поля орошения предназначены для выращивания сельскохозяйственных культур и подача жидкости на них ограничена потребностями растений. Очистка сточных вод методом фильтрации через почву применяется давно, но дефицит пахотных площадей, рост цен на землю ограничивает возможности применения полей фильтрации. Поля орошения в засушливых районах будут применяться и в дальнейшем.

Процесс самоочищения почвы осуществляется за счет жизнедеятельности почвенных организмов: бактерий, грибов, водорослей и т.д. В стерильной почве самоочищение невозможно. Основная роль в процессах очистки принадлежит бактериям и почвенным грибам. Они поселяются на поверхности почвенных комочков, между которыми просачивается очищаемая вода. Питательные вещества микроорганизмы получают из сточных вод, а необходимый для окисления кислород из атмосферы и частично за счет фотосинтетической аэрации, осуществляемой на поверхности почвы водорослями. Проникновение кислорода в почву ограничивается 20-30 см и потому интенсивная минерализация органических веществ наблюдается только в поверхностных слоях.

Значительную роль в процессах очистки сточных вод на полях фильтрации играют нитрифицирующие бактерии, выполняющие функцию «консервирования кислорода». Существенную роль в таких методах очистки играет микрофауна. Почвенные черви разрыхляют верхний слой почвы, способствуя этим проникновению в почву кислорода. Большое влияние на скорость фильтрации оказывает структура почвы. На песчаных почвах скорость фильтрации 0.01-1.0 см/с, на илистых менее 0.001см/с. По этой причине поля фильтрации рекомендуется устраивать на песчаных и супесчаных почвах, а глины для этого непригодны.

Перед подачей на поля орошения сточная вода отстаивается, чтобы не вызывать заиливание почв за счет взвешенных веществ, содержащихся в сточной воде. Вода, прошедшая очистку на полях орошения и фильтрации практически не содержит патогенных микроорганизмов и яиц гельминтов, имеет высокий коли-титр и химические показатели. Сами поля представляют опасность в санитарно-эпидемиологическом отношении. По этой причине на полях орошения запрещается выращивать сельскохозяйственные культуры, употребляемые в пищу в сыром виде.

### **Экосистема анаэробных очистных сооружений**

В процессе механической очистки сточных вод значительная часть содержащихся в них загрязнений выпадает в осадок в первичных отстойниках. В процессе биологической очистки образуется активный ил или биопленка, которые выделяются в осадок во вторичных отстойниках. Осадки и ил из отстойников содержат большое количество органических веществ. Дальнейшая



переработка осадков осуществляется либо путем сбраживания, либо механического обезвоживания без участия микроорганизмов. Для сбраживания осадков в настоящее время применяется два основных сооружения: метантенк и камера перегнивания осветлителя – перегниватель.

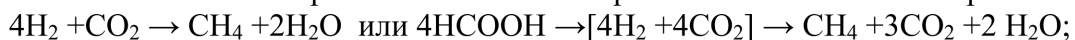
В процессе превращения веществ в метантенке участвуют как органотрофные, так и метатрофные микроорганизмы. Органотрофы расщепляют углеводы, жиры, белки и другие органические соединения, образуя в качестве конечного продукта низкомолекулярные жирные кислоты. Эта фаза в работе метантенка называется стадией кислотообразования или кислотоброжения. Метатрофные микроорганизмы превращают конечные продукты метаболизма органотрофных бактерий в метан и диоксид углерода. Эта фаза называется газообразованием или щелочным брожением. Обе группы бактерий присутствуют в метантенке одновременно, поэтому кислото и газоброжение осуществляются параллельно. При нормальной работе метантенка появляющиеся при кислотном брожении продукты успевают перерабатываться бактериями второй фазы, вследствие чего в метантенке процесс обычно идет в стадии щелочного брожения.

Стадия кислотообразования. В стадии кислого брожения в метантенке обнаруживаются разнообразные бактерии, грибы, простейшие. Установлено присутствие в метантенке 50 видов бактерий. Основная роль в процессе разложения органических веществ принадлежит анаэробным бактериям. Анализ субстрата в метантенке показал, что в нем содержатся разнообразные ферменты. В осадке обнаружены различные дегидрогеназы. Химизм анаэробного распада органических веществ во многом подобен аэробному окислению. Конечными продуктами стадии кислотообразования являются жирные кислоты, диоксид углерода и метан. Кроме этого, имеются уксусная, муравьиная, пропионовая и масляная кислоты, спирты, кетоны, ацетон.

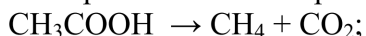
Стадия газообразования. Образовавшиеся на первой стадии продукты неполного окисления, такие как низшие жирные кислоты и низшие спирты, подвергаются дальнейшим превращениям, в результате которых в значительных количествах образуются метан и диоксид углерода. Вследствие разрушения органических кислот реакция среды становится щелочной и поэтому вторая стадия называется щелочным брожением. Основную роль на стадии газообразования играют метановые бактерии. Они относятся к строгим анаэробам. В естественных условиях метановые бактерии обычно развиваются совместно с другими анаэробными микроорганизмами и низкий потенциал, необходимый метановым бактериям, создается за счет жизнедеятельности сопутствующей микрофлоры. Процесс образования метана необходим метановым бактериям для получения энергии. Все метановые бактерии могут образовывать метан путем восстановления диоксида углерода водородом, но многие могут продуцировать метан из простых органических соединений.

В зависимости от способности к использованию различных субстратов в качестве источника для образования метана можно метановые бактерии разделить на четыре группы:

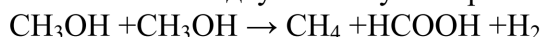
- 1) Бактерии, использующие только водород и диоксид углерода или муравьиную кислоту, но не способные образовывать метан из органических кислот и спиртов.



- 2) Кроме первой реакции, бактерии способны образовывать метан из уксусной кислоты



- 3) Кроме первых двух субстратов бактерии способны использовать метанол. Происходит окисление-восстановление двух молекул спирта.



- 4) Бактерии способны использовать органические кислоты, например



Метанообразующие бактерии – конкуренты сульфатредуцирующих. Обычно процессы образования сероводорода и метана взаимно исключают друг друга. В метантенках в первую степень образуется сероводород, во вторую – метан. Конечным продуктам второй стадии является кроме метана и диоксид углерода. Установлено, что 70% метана образуется при разложении уксусной кислоты, 30% - путем синтеза диоксида углерода и водорода.



Количественно водородные метанобразующие бактерии преобладают над бактериями, разлагающими жирные кислоты с образованием метана. Процессы в метантенке, как и все анаэробные процессы, идут очень медленно. Выход энергии в анаэробных процессах невелик, а количество энергии, необходимое микроорганизмам для синтеза клеточного вещества такое же, как и у аэробных форм. Поэтому у постоянных обитателей метантенков энергетический обмен преобладает над конструктивным. Скорость реакции в метантенках может быть увеличена путем повышения температуры. Различают мезофильное сбраживание при температуре 30-33<sup>0</sup>С и термофильное при температуре 50-55<sup>0</sup>С. При повышении температуры скорость распада органических веществ увеличивается, сокращается время сбраживания осадка и возрастает доза суточной загрузки в метантенк. Многие продукты анаэробного распада могут быть утилизированы. Выделяющийся метан собирается в газгольдере и используется для отопления очистных сооружений, в том числе на поддержание требуемой температуры в метантенке. Сброженный осадок после подсушки на иловых площадках или механического обезвоживания может быть использован в качестве удобрения на полях.

### Основные методы очистки сточных вод и условия их применения

| Методы очистки | Назначение метода                                                                                                              | Область использования очищенной воды                                                  | Показатели, по которым определяется эффективность очистки                          | Примечание                                                                                                                        |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| фильтрация     | Снижение содержания взвешенных, легкоокисляющихся органических веществ, частично бактериального загрязнения                    | Техническое водоснабжение, сброс в водоемы, орошение, пополнение запаса подземных вод | ХПК, БПК, содержание в/в, микробное загрязнение                                    | Перед использованием очищенную воду необходимо обеззаразить                                                                       |
| адсорбция      | Очистка воды от растворенных органических соединений в сочетании с другими методами – получение воды питьевого качества        | То же, а также хозяйственно-питьевое водоснабжение                                    | ХПК, БПК, содержание органических веществ, соединения азота, микробное загрязнение | Поступающие на очистку сточные воды должны быть освобождены от в/в и коллоидных частиц. СВ перед использованием д.б. обеззаражена |
| биосорбция     | Очистка воды от биологически трудноокисляемых органических веществ                                                             | В системах производственного водоснабжения                                            | ХПК, БПК, микробное загрязнение                                                    | Вода перед использованием д.б. обеззаражена                                                                                       |
| коагуляция     | Очистка воды от растворенных органических соединений, в/в, коллоидных частиц, фосфорных соединений, бактериального загрязнения | Техническое водоснабжение, сброс в водоемы                                            | ХПК, БПК, окисляемость, фосфаты, остаточная концентрация коагулянтов               | Добавки флокулянта для улучшения осветления. После коагуляции фильтрация на угольных фильтрах                                     |
|                |                                                                                                                                |                                                                                       |                                                                                    |                                                                                                                                   |

Лектор-составитель: Грошева Л.П., доцент кафедры химии и экологии