

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Л.Н. Шиян, К.И. Мачехина, Н.В. Пилипец,  
А.П. Матвеев**

# **КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД И ОСОБЕННОСТИ ВОДОПОДГОТОВКИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

2-е издание

Издательство  
Томского политехнического университета  
2020

УДК 556.114+628.16 (075.8)

ББК 26.22:24.6я73

Ш65

**Шиян Л.Н.**

Ш65 Коллоидно-химические свойства природных вод и особенности водоподготовки: учебное пособие / Л.Н. Шиян, Е.А., К.И. Мачехина, Н.В. Пилипец, А.П. Матвеев; Томский политехнический университет. – 2-е изд., доп. и испр. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 136 с.

ISBN

Пособие позволит студентам систематизировать знания по общей, неорганической и коллоидной химии. На примере природных вод Западно-Сибирского региона показаны условия формирования коллоидных растворов, содержащих ионы железа, гуминовые вещества и соединения кремния. Обсуждаются проблемы использования современных технологий водоочистки для природных вод, в состав которых входят примеси в коллоидном состоянии.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 18.03.01 Химическая технология (бакалавр), 19.03.01 Биотехнология, 05.03.06 Экология и природопользование, 20.03.01 Техносферная безопасность, 21.05.02 Прикладная геология.

УДК 556.114+628.16 (075.8)

ББК 26.22:24.6я73

*Рецензенты*

Кандидат технических наук, доцент ТГАСУ,  
А.А. Цхе

Доктор технических наук, профессор ТГУ,  
В.И. Отмахов

ISBN 0-00000-000-0

© Томский политехнический университет, 2020

© Шиян Л.Н., Мачехина К.И., 2014

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. КАЧЕСТВО ПРИРОДНЫХ ВОД. ВЫБОР МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД. ....	7
1.1. Характеристика природных вод.....	7
1.1.1. Поверхностные воды .....	9
1.1.2. Подземные воды.....	12
1.2. Физические-химические показатели качества природных вод .....	14
1.3. Характеристика природных вод по фазово-дисперсному состоянию примесей.....	31
1.4. Выбор способов обработки природных вод .....	35
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД .....	43
2.1. Химические свойства водных растворов .....	43
2.1.1. Диссоциация в водных растворах .....	43
2.1.2. Ионное произведение воды.....	44
2.1.1. Произведение растворимости .....	45
2.2. Коллоидные свойства водных растворов.....	46
2.2.1. Классификация водных растворов .....	46
2.2.2. Характеристика коллоидных систем.....	47
2.2.3. Строение коллоидных частиц .....	48
2.2.4. Теория строения двойного электрического слоя .....	52
2.3. Физико-химические свойства коллоидных систем.....	53
2.4. Электрокинетические свойства коллоидных растворов .....	55
2.4.1. Электрокинетический потенциал .....	56
2.5. Коагуляция коллоидных растворов .....	58
2.5.1. Скорость коагуляции .....	61
2.5.2. Механизм коагулирующего действия электролитов.....	62
2.6. Коагуляция в процессах водоподготовки .....	63
ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ВОДОПОДГОТОВКИ.....	65
3.1. Электрокоагуляция.....	65
3.2. Озонирование воды .....	69
3.3. Электроразрядная обработка воды .....	75
3.4. Радиолит .....	80
3.5. Адвансированные технологии .....	84
3.6. Магнитная обработка воды .....	85
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ .....	87
4.1. Характеристика подземных вод Томской области .....	87
4.2. Устойчивость коллоидных соединений железа .....	94
4.3. Способы удаления коллоидных соединений железа .....	101

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	104
ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ В АККРЕДИТОВАННОЙ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ЛАБОРАТОРИИ «ЧИСТАЯ ВОДА» .....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ I .....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ II .....	120

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время шестая часть населения России испозьзует воду в бытовых целях без предварительной очистки ввиду отсутствия централизованного водоснабжения. Непрерывное развитие газо- и нефтедобывающей отрасли сопровождается образованием малочисленных поселков, в которых нет централизованного водоснабжения. Поэтому требуется поиск новых решений проблемы, связанной с обеспечением населения питьевой водой, соответствующей всем показателям качества. Значительное количество таких поселков располагаются на севере Томской области, активно развивающемся в промышленном отношении. Ввиду сложившейся экологической ситуации на территории Томской области, основным источником питьевого водоснабжения являются подземные воды. Основной причиной является то, что на севере Томской области повышенная заболоченность территорий способствует содержанию в поверхностных водах гуминовых кислот и их солей, присутствие которых приводит к увеличению цветности и содержанию органических веществ, превышающих нормативные значения.

Подземные воды, которые находятся на глубине 25–200 м, характеризуются неизменностью химического состава в течение года, ввиду отсутствия взаимодействия с кислородом воздуха. Температура воды колеблется в пределах 5–14 С. Основным компонентом подземных вод Томской области является – соединения железа в ионном и коллоидном состояниях, что ограничивает их использование, как для бытовых, так и для питьевых целей. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов, запасы которых обнаружены на территории Томской области [1]. Кроме повышенной концентрации ионов железа, подземные воды обогащены соединениями кремния и органическими веществами в основном гумусового происхождения. Для выбора технологии очистки и поиска путей повышения эффективности работы установок, недостаточно информации только о химическом составе воды, так как определяющим фактором является совокупность таких характеристик, как концентрация, форма существования примесей и изменение их свойств в процессе обработки воды. Например, присутствие в подземных водах ионов железа, кремния и органических веществ, способствует образованию коллоидной системы, обладающей повышенной устойчивостью к физико-химическим воздействиям, используемым в настоящее время в технологиях водоподготовки. При очистке вод такого состава снижается эффективность работы установок, и возникают проблемы получения каче-

ственной питьевой воды, соответствующей СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды».

Для очистки подземных вод от соединений железа существуют различные технологии, такие как упрощенная или принудительная аэрация, окисление кислородом или озоном, обработка электрическими разрядами (барьерный, коронный), использование фильтрующих загрузок (керамзит, альбитофир). Но все эти методы имеют ряд недостатков: низкая эффективность при удалении железа в коллоидном состоянии, большие энергозатраты. Степень очистки воды такого состава может быть увеличена либо при использовании коагуляционных методов, либо при использовании нанофильтрационных мембран, что приводит к увеличению стоимости технологии водоподготовки в несколько раз. Поэтому повышение эффективности очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии, требует поиска новых способов снижения устойчивости коллоидных систем, которые можно реализовать в технологиях водоподготовки в условиях низких температур. Производительность таких установок не должна быть высокой.

## ГЛАВА 1. КАЧЕСТВО ПРИРОДНЫХ ВОД. ВЫБОР МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД.

### 1.1. Характеристика природных вод

Запасы природной воды на Земле состоят из подземных вод, поверхностных вод и морских вод, что составляет  $1385 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>, три четверти планеты покрыты водой. Основную часть водных ресурсов Земли составляют соленые воды океанов и морей  $1,338 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>. Пресные воды составляют 2,25 % от общего запаса воды. В виде ледников «законсервировано» 2410 км<sup>3</sup>, запасы подземных вод составляют  $23,4 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>. Больше всего пресной воды на земной поверхности накоплено в озерах –  $176,4 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>, на долю рек приходится 2120 км<sup>3</sup> воды. В России сосредоточено около четверти мировых пресных поверхностных и подземных вод. Например, на территории Томской области насчитывается 131023 водных объекта, в том числе – 18100 рек общей протяженностью 95 тыс. км; 12900 озер суммарной площадью 4451 км<sup>2</sup>; 6 водохранилищ (21,198 млн. м<sup>3</sup>); 23 водохранилища и пруды суммарным объемом 7,6 млн. м<sup>3</sup>; водно-болотные угодья площадь более 80 тыс. км<sup>2</sup>. В нашей стране для хозяйственно-питьевого водоснабжения используются как подземные, так и поверхностные природные воды. Доля подземных вод составляет 45 %. Более 60 % городов и поселков городского типа удовлетворяют потребности в питьевой воде за счет подземных вод, около 20 % имеют смешанные источники водоснабжения. В поселках на подземные воды в хозяйственно-питьевом водоснабжении приходится 80–85 % от общего водопотребления. Доля подземных вод в Томской области в балансе хозяйственно-питьевого водоснабжения составляет 90–92 %, при этом поверхностные воды используются, только в Томском и Асиновском районах, в основном, для горячего водоснабжения и технических целей.

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой входят газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в растворенном состоянии (истинные растворы), коллоидном или взвешенном состоянии. Химический состав природных вод зависит от многих факторов: среды формирования (рН среды, состав и растворимость веществ), условий взаимодействия (температура, давление).

Для поверхностных источников водоснабжения характерно наличие нерастворимых веществ (частицы глины, песка, ила), низкое содержание растворимых солей (величина минерализации), повышенные количества органических веществ по сравнению с подземными водами.

Химический состав поверхностных вод в отличие от подземных вод постоянно меняется вследствие протекания в них процессов окисления и восстановления, смешения вод различных источников и т.д. Кроме этого, химический состав поверхностных вод изменяется ввиду деятельности человека. Согласно данным [1, 2] только около 30 % поверхностных источников России соответствуют гигиеническим нормативам.

Подземные воды подвержены меньше сезонным колебаниям, так как лучше защищены от опасности загрязнения и заражения и более равномерно распространены по территории. Однако, качество подземных вод по содержанию отдельных элементов (железо, марганец) может не отвечать нормативным требованиям. Сравнение показателей подземных и поверхностных приведено в табл. 1. [3].

Таблица 1

*Основные показатели подземных и поверхностных вод*

Показатель	Поверхностные воды	Подземные
Температура	Изменяется по сезонам	Относительно постоянна
Мутность, содержание взвешенных веществ	Изменяются, иногда повышены	Отсутствуют или немного
Цвет	Определяется составом взвешенных веществ (глина, водоросли), кроме мягкой и кислой воды (гуминовые кислоты)	Определяется в основном растворенными веществами (гуминовые кислоты), коллоидными частицами (Fe; Mn)
Вкус, запах	Обычно имеется	Имеется редко, кроме H <sub>2</sub> S
Общая минерализация (солесодержание)	Определяется грунтом, осадками, сбросами.	Обычно постоянна, как правило выше, чем у поверхностных вод из того же района
Двухвалентные ионы железа и марганца (Fe <sup>2+</sup> ; Mn <sup>2+</sup> )	Обычно отсутствует	Обычно присутствует
Агрессивный CO <sub>2</sub>	Обычно отсутствует	Часто присутствует в большой концентрации
Растворенный кислород (O <sub>2</sub> )	Чаще всего близок к насыщению, отсутствует в сильнозагрязненных водах	В большинстве случаев отсутствует

Продолжение Таблицы 1

Показатель	Поверхностные воды	Подземные
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	Обычно отсутствует	Часто присутствует
Ионы аммония	Присутствуют только в загрязненных водах	Часто присутствуют, не являясь показателем микробного загрязнения
Нитраты	Обычно немного	Иногда высокое содержание
Кремний	Обычно умеренное содержание	Часто повышенное содержание
Минеральные и органические загрязнения	Присутствуют в водах индустриально развитых стран, но могут быть быстро устранены путем ликвидации источника загрязнения	Обычно отсутствуют, но аварийные загрязнения имеют более длительные последствия
Хлорированные растворители	Присутствуют редко	Могут присутствовать при загрязнении пласта
Биологические компоненты	Бактерии (в том числе патогенные), вирусы, планктон (животный и растительный)	Часто присутствуют сульфатредуцирующие и железобактерии

### 1.1.1. Поверхностные воды

Основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения в большинстве регионов России являются поверхностные воды рек и озер (65–68 % от общего забора воды). Поверхностные воды – воды, находящиеся на поверхности суши в виде различных водных объектов (реки, озера, болота, родники и т. п.) [4]. Поверхностные воды появляются либо из источника в местах выхода водоносных пластов на поверхность, либо вследствие выпадения атмосферных осадков. Химический состав поверхностных вод непостоянен во времени, сильно зависит от климатических и погодных условий. Содержание в воде растворенных газов зависит от обмена с атмосферой через поверхность и от метаболической деятельности водных организмов толще воды. Для рек большой протяженности характерно неоднородность химического состава (притоки, контакт с различными грунтами). Особо следует подчеркнуть влияние техногенной деятельности человека на химический состав природных вод – сброс недостаточно очищенных сточных вод, случайные выбросы вредных веществ от деятельности различного вида предприятий, приво-

дят к загрязнению поверхностных вод, делая их непригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Факторы, определяющие химический состав поверхностных вод:

- Климатические и погодные условия. Засушливый климат приводит к повышению минерализации вод, во влажном климате формируются воды с низким содержанием солей.
- Атмосферные осадки – с атмосферными осадками в воду попадают газы, ионы солей и окислы азота, попадающие в атмосферу в результате промышленного загрязнения атмосферы.
- Породы и грунты почвы, при контакте воды с которыми вымываются растворимые соли из почвы с помощью угольной и некоторыми органическими кислотами, образующимися при распаде растительных остатков. В воде возрастает концентрация катионов кальция, магния, натрия, увеличивается количество некоторых ионов – хлоридов, сульфатов, карбонатов, появляется двуокись кремния.
- Хозяйственная деятельность человека – промышленные и бытовые сточные воды загрязняют природную воду токсичными веществами, такими как фенолы и их производные, нефтепродукты, хлорорганические соединения, поверхностно-активные вещества (ПАВ), фосфаты, соли тяжелых металлов, азотные соединения (атомная промышленность, химические предприятия, нефтеперерабатывающие заводы, городские стоки).
- Забор воды для промышленности и сельскохозяйственного водоснабжения, сооружение водохранилищ косвенно влияют на химический состав вод.

Химический состав поверхностных вод качественно более или менее однообразен и представлен главным образом ионами  $HCO^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ . Соотношение этих ионов весьма различно. Другие примеси вод, такие как железо, кремний, кобальт, никель, медь, стронций, фтор присутствуют в воде в малых концентрациях (относится к водам незагрязненным, т.е. естественный природный фон). Повышенные концентрации железа характерны для вод, содержащих гуминовые вещества. Гуминовые вещества – органические кислоты, которые вымываются из почв торфяников, лесного перегноя. Эти вещества способны образовывать коллоиды с железом и марганцем, которые вызывают проблемы при водоподготовке. В процессе разложения растительных и органических остатков, сложных биохимических процессов в поверхностных водах присутствует органические вещества в растворенном и в коллоидном состоянии. Вода обогащается газами из атмосферы –  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ , при биохимических процессах –  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$ . Вслед-

ствии хозяйственной деятельности человека в водах рек присутствуют антропогенные примеси – азотные соединения, нефтепродукты, фенолы, соли тяжелых металлов и т.д. В настоящее время практически все поверхностные воды не соответствуют по качеству нормативным требованиям для питьевой воды. В табл. 2 приведены некоторые показатели, указывающие на загрязнение речных вод антропогенными примесями [5].

Таблица 2

*Показатели качества воды в водоисточниках*

Водоисточники	Мутность, мг/л	Цвет- ность, град.	ПО <sup>1</sup> , мгО <sub>2</sub> /л	Нефте- продукты, мг/л	Фе- нол, мг/л
р. Волга (г. Саратов)	0,5–4,6	20–40	6–9	0,6–0,8	0,001– 0,006
р. Ока (г. Рязань)	15–20	20–30	3–11	0,07–0,5	0,001– 0,008
р. Дон (г. Ростов на Дону)	8–26	7–8	5,6–6,1	0,15	0,001– 0,002
р. Томь (г. Кемерово)	0,3–57	6–65	1,5–10	0,1–0,6	0,001– 0,008
р. Томь (г. Новокузнецк)	0,2–90	5–40	4–6	0,1–0,6	0,001– 0,007
р. Охта (г. Санкт- Петербург)	15–18	35–64	6–9	4,2	0,014
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01	1,5	20	5	0,1	0,001

<sup>1</sup>ПО – Перманганатная окисляемость.

Микробиологические показатели так же не соответствуют нормативным требованиям, что связано с попаданием в реки неочищенных сточных вод.

### 1.1.2. Подземные воды

Подземные воды – это воды, находящиеся в толщах горных пород верхней части земной коры. Особенностью подземных вод является исключительное разнообразие, как по химическому составу, так и по соотношению отдельных компонентов. Подземные воды содержат практически все элементы, встречающиеся в земной коре, но в наибольших количествах это К, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, S, C, Si, N, O, H. Как правило, подземные воды насыщены газами (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и др.), содержат микроорганизмы. Бактерии разлагают органические соединения белкового и углеводного характера образуют сероводород и водород. Некоторые виды бактерий участвуют в азотных преобразованиях, а также вырабатывают токсичные вещества. Большинство бактерий являются безвредными для здоровья человека.

Факторы, определяющие химический состав подземных вод:

- Отсутствие контакта с атмосферой, только близко лежащие к поверхности грунтовые воды находятся под воздействием атмосферных осадков.
- Различные физические условия формирования – давление, температура.
- Геологические свойства пород, с которыми контактирует вода. В процессе растворения, выщелачивания и ионного обмена подземные воды обогащаются различными компонентами.
- Отсутствие света и свободного кислорода делает невозможным развитие растительности, жизнь микроорганизмом замирает, начиная с небольших глубин.
- Различают следующие типы подземных вод:
- Грунтовые – образуют водоносный горизонт на первом от поверхности водоупорном слое.
- Межпластовые воды образуют нижележащие водоносные горизонты, заключенные между двумя водоупорными слоями.
- Минеральные воды – это воды способные в силу особого химического состава и физических свойств оказывать определенное физиологическое воздействие на человеческий организм. К минеральным водам относят так же воды, обладающие повышенными температурами (термальные воды) и повышенной радиоактивностью.

В качестве источников для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют пресные грунтовые и межпластовые воды.

Грунтовые воды. Уровень грунтовых вод и химический состав не постоянен и подвержен сезонным изменениям вследствие проникнове-

ния в грунтовые воды атмосферных осадков. В условиях влажного климата формируются маломинерализованные воды, в зоне засушливого климата минерализация может достигать 150 г/л [6]. Вблизи рек, водоемов, водохранилищ грунтовые воды в значительной степени опреснены и по качеству могут удовлетворять нормам питьевой воды. Грунтовые воды подвержены загрязнению, из-за связи с водами, поступающими с поверхности, и могут служить показателем чистоты почв. Глубина залегания грунтовых вод в зависимости от геологического строения местности, может меняться от 2 до 100 м. Грунтовые воды, по причине относительно лёгкой доступности, имеют большое значение как источники водоснабжения промышленных предприятий, городов, населенных пунктов в сельской местности.

Межпластовые воды. Уровень межпластовых вод, по сравнению с грунтовыми водами, более постоянен и меньше изменяется во времени. Химический состав этих вод зависит от геологических свойств пород, с которыми контактирует вода. Вода, циркулирующая в песчаных или гранитных породах, подкислена и мало минерализована. Вода, циркулирующая в известняках, часто имеет высокую жесткость. Межпластовые воды более чистые, чем грунтовые, лучше защищены от техногенных загрязнений. Межпластовые воды бывают напорными и безнапорными. Напорные межпластовые воды – артезианские воды, относятся к важнейшим полезным ископаемым. Обычно они залегают на глубине от 100 до 1000 метров.

Для питьевого водоснабжения, как правило, используют подземные воды, с глубины 100–250 м. Количество подземных вод, которые можно использовать для питьевого водоснабжения без специальной обработки составляет только 0,3 % от общего запаса. В табл. 3 по данным [5] приведен состав примесей подземных вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения в России.

Таблица 3

*Состав примесей подземных вод используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения в России*

Наименование примесей	Центральные районы России	Южный Урал	Западная Сибирь	СанПиН 2.1.4.1074–01
Цветность, град.	5–60	5–20	5–100	20
Окисляемость перманганатная, мгО <sub>2</sub> /л	0,4–7,0 (до 26)	1,0–13 (до 29)	5,6–2,8	5,0
Сухой остаток (общая минерализация), мг/л	200–1200	230–2000	300–2000	1000

Продолжение таблицы 3

Наименование примесей	Центральные районы России	Южный Урал	Западная Сибирь	СанПиН 2.1.4.1074-01
Сульфаты, мг/л	8–450	9,6–620	5–500	500
Хлориды, мг/л	3–245	9–270	3–300	350
Гидрокарбонаты, мг/л	6,1–464	61–425	73–487	не уст.
Натрий, мг/л	7–230	10–270	–	200
Жесткость общая, °Ж	5–15	0,2–15	1–10	7,0
Диоксид углерода, мг/л	3,0–210	10–60	10–200	–
Метан, мг/л	–	–	4–50	2,0
Сероводород, мг/л	до 2,0	до 2,0	0,1–1,0	отсутствие
Бор, мг/л	0,5–2,0	0,5–4,0	–	0,5
Бром, мг/л	–	следы–2,5	–	0,2
Фтор, мг/л	0,2–5,0	0,5–6,5	0,1–4,0	0,7–1,5
Железо, мг/л	0,3–25	1,1–32,2	3,0–40,0	0,3
Марганец, мг/л	0,1–1,2	0,1–1,0	0,1–5,0	0,1
Стронций стабильный, мг/л	2,5–30	отсутствие–8,0	отсутствие–8,0	7,0
Азот аммонийный, мг/л	0,1–0,5	–	0,1–7,5	2,0
Нитраты, мг/л	20–200	6–80	5–150	45
Нитриты, мг/л	0,01–0,7	0,01–0,2	0,05–3,1	3,0

Как видно из таблицы концентрация отдельных примесей в этих водах может во много раз превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) для питьевой воды.

## 1.2. Физические-химические показатели качества природных вод

Качество вод – сочетание химического и биологического состава и физико-химических свойств воды, которое определяет пригодность источника питьевого водоснабжения для конкретного использования (вода для хозяйственно-питьевых целей, для сельского хозяйства, для охлаждения и паросилового хозяйства, для технологических целей, для заводнения нефтяных пластов).

**Физические показатели качества природных вод** – температура, запах, вкус, мутность и цветность.

**Температура воды** – величина, характеризующая тепловое состояние воды. Температура природных вод зависит от их происхождения. Подземные воды отличаются постоянством температуры, с увеличением глубины их залегания сезонные колебания температуры все более уменьшаются. Если глубина скважин составляет порядка 200 м, температура воды колеблется в интервале 6–10 °С. Температура поверхностных источников претерпевает значительные сезонные изменения от 0,1 до 30 °С. Помимо этого, температура на отдельных участках рек и водохранилищ может меняться из-за поступления нагретых вод от охлаждения производственных агрегатов, горячих сточных вод, а также при наличии подземных источников питания. Значения оптимальной температурой воды, используемой для питьевых целей, колеблется в интервале 7–11 °С.

**Мутность и прозрачность.** Мутность воды связана с присутствием в ней дисперсных примесей, наличие которых обусловлено нерастворимыми или коллоидными неорганическими и органическими веществами различной природы. Природные воды, особенно поверхностные никогда не бывают прозрачными из-за наличия в них взвешенных частиц глины, песка, ила, водорослей и других веществ минерального и органического происхождения. Точное количественное определение взвешенных веществ в воде занимает много времени, поэтому на практике чаще применяют методы косвенной оценки – мутность или прозрачность воды. Мутность воды определяют, сравнивая исследуемую воду с эталонами в одинаковых условиях освещения или с использованием специальных приборов (фотометров). Мутность измеряют в нефелометрических единицах мутности НЕФ или единицах мутности по формазину ЕМФ. В случаях, когда определение мутности затруднено, при содержании взвешенных веществ более 3 мг/л пользуются показателем «прозрачность». Мера прозрачности – высота столба воды, при которой различают на белой бумаге шрифт определенного размера и типа. Результаты выражаются в сантиметрах.

**Цветность** – показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды. Цветность воды обусловлена присутствием в ней гумусовых веществ, массовым развитием водорослей («цветение» водоемов), коллоидными соединениями железа, а также окрашенными сточными водами. Цветность свойственна в основном источникам с болотным питанием, которые насыщают воду окрашенными гуминовыми соединениями. Содержание гумусовых веществ в природных водах ко-

леблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 литре. Среднее количество природных органических веществ, обуславливающее один градус цветности, составляет 0,27 мг/л [7]. Для большинства водоемов цветность воды находится в пределах 20–60 град., но в небольших реках с заболоченными берегами может достигать 1400 град. Следует отметить, что цветность воды не определяется общим содержанием в ней органических веществ, так как не все эти вещества имеют окраску. Определяют цветность колориметрическим методом, путем сравнения исследуемой воды со шкалой образцов, окрашенных платиново-кобальтовым или дихромат-кобальтовым раствором.

**Вкус воды.** Природная вода может обладать вкусом и запахом. Характер и интенсивность вкуса и запаха определяют органолептически, т. е. при помощи органов чувств. Различают четыре вкуса воды: соленый, горький, сладкий и кислый. Качественную характеристику оттенков вкусовых ощущений – привкуса – выражают описательно: хлорный, рыбный, горьковатый и так далее. Интенсивность вкуса и привкуса в соответствии с ГОСТ 3351 определяется по шестибальной шкале (табл. 4).

Таблица 4

*Характеристика вод по интенсивности вкуса и привкуса*

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Оценка вкуса и привкуса, баллы
Нет	Вкус и привкус не ощущаются	0
Очень слабая	Вкус и привкус сразу не ощущаются потребителем, но обнаруживаются при тщательном тестировании	1
Слабая	Вкус и привкус замечаются, если обратить на это внимание	2
Заметная	Вкус и привкус легко замечаются и вызывают неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Вкус и привкус обращают на себя внимание и заставляют воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус настолько сильны, что делают воду непригодной к употреблению	5

Природные воды, используемые для водоснабжения, обладают, как правило, лишь солоноватым или горьковатым привкусом. Горький вкус вызывается повышенным содержанием  $MgSO_4$ , соленый – содержанием

*NaCl*. Кислый вкус имеют минеральные воды при большом содержании растворенной угольной кислоты. Кроме того, вода может иметь привкусы, вызванные высокими концентрациями растворенных солей и не подходящие под приведенную выше классификацию. Так, превышающее нормативы содержание солей железа и марганца придает воде чернильный или железистый привкус, сульфата кальция – вяжущий привкус.

**Запах воды.** По характеру запаха делят на две группы: естественного происхождения (живущие и отмершие в воде организмы, загнивающие растительные остатки и др.) и искусственного происхождения (примеси промышленных и сельскохозяйственных сточных вод). Среди запахов естественного происхождения различают: ароматический, болотный, гнилостный, древесный, землистый, плесневый, рыбный, травянистый, неопределенный. К этой же группе относится и сероводородный запах, вызываемый наличием в воде растворенного сероводорода. Запахи искусственного происхождения называют по определяющим запах веществам: фенольный, хлорфенольный, нефтяной, смолистый и т.д. Интенсивность запаха по ГОСТ 3351 оценивают в шестибальной шкале – табл. 5.

Таблица 5

*Характеристика вод по интенсивности запаха*

Интенсивность запаха	Характер проявления запаха	Оценка интенсивности запаха, балл
Нет	Запах не ощущается	0
Очень слабая	Запах не ощущается потребителем, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Запах замечается потребителем, если обратить на это его внимание	2
Заметная	Запах легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде	3
Отчетливая	Запах обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной к употреблению	5

### **Химические показатели качества природных вод**

Химический анализ природной воды проводят для установления пригодности источника для питьевого или технического водоснабжения. При проведении химического анализа воды определяют ее актив-

ную реакцию, окисляемость, наличие азотсодержащих веществ, растворенных в воде газов, сухой остаток, потерю при прокаливании, жесткость, щелочность, хлориды, сульфаты, железо, марганец и другие элементы.

**Активная реакция воды** – определяет степень ее кислотности или щелочности. Активную реакцию воды принято выражать водородным показателем рН, который равен десятичному логарифму концентраций водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (1)$$

Величина рН один из важнейших показателей качества воды для определения ее стабильности, накипеобразующих и коррозионных свойств, прогнозирования химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. Воду в зависимости от рН подразделяют на семь групп – табл. 6 [8].

Таблица 6

*Классификация природных вод по величине водородного показателя*

Группа воды	Значение рН
Сильнокислая	До 3,0
Кислая	Более 3,0 до 5,0
Слабокислая	Более 5,0 до 6,5
Нейтральная	Более 6,5 до 7,5
Слабощелочная	Более 7,5 до 8,5
Щелочная	Более 8,5 до 9,5
Сильнощелочная	Более 9,5

Определение величины водородного показателя (рН) в практике водоподготовки имеет огромное значение по следующим причинам: 1)установление формы нахождения в природных водах солей угольной и кремниевой кислот, а также соединений сероводорода; 2)служит для контроля некоторых аналитических определений; 3)играет важную роль при проведении процессов обработки воды, например, реагентном умягчении, обезжелезивании, удалении марганца и др. В технологиях водоподготовки имеет значение поддержание постоянного значения рН. для нормального протекания различных физико-химических процессов. Для природных вод потоянство рН обеспечивается буферной системой, состоящей из растворенной в воде угольной кислоты и гидрокарбонат-ионов  $[H_2CO_3, HCO_3^-]$ . Угольная кислота диссоциирует на ионы:



Константа диссоциации определяется из уравнения:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad (3)$$

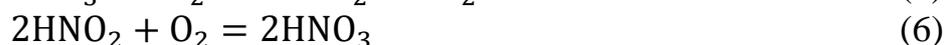
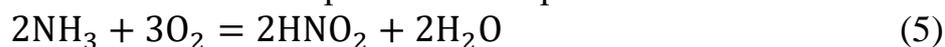
$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

Таким образом, концентрация ионов водорода прямо пропорциональна количеству  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , и обратно пропорциональна содержанию  $\text{HCO}_3^-$ . Концентрация водородных ионов такой буферной системы незначительно изменяется с разбавлением, так как рН системы определяется не концентрацией кислоты и ее соли, а соотношением этих концентраций. Добавление некоторых количеств кислоты или щелочи, так же мало изменяет рН. Объясняется это тем, что при добавлении некоторого количества щелочи часть ионов, образовавшихся при диссоциации угольной кислоты, связывается в малодиссоциированную воду, это вызывает диссоциацию новых количеств кислоты и восстановление первоначальной концентрации ионов  $\text{H}^+$ . При добавлении в воду кислоты – избыточные ионы  $\text{H}^+$  связываются с ионами  $\text{HCO}_3^-$  в малодиссоциированную угольную кислоту, в результате чего концентрация ионов  $\text{H}^+$  в системе изменяется очень незначительно. Емкость дикарбонатной буферной смеси в природной воде не особенно велика, однако она дает возможность при различных процессах обработки воды поддерживать значения рН в достаточно узких пределах.

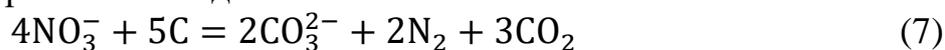
**Окисляемость** воды является одним из косвенных методов определения органических веществ в воде. В природных водах могут присутствовать органические вещества различного типа: растворенные – гуминовые кислоты и их соли (гуматы натрия, калия, аммония); некоторые примеси промышленного происхождения; часть аминокислот и белков; нерастворенные органические вещества – фульвокислоты (соли) и гуминовые кислоты и их соли (гуматы кальция, магния, железа); жиры различного происхождения; частицы различного происхождения, в том числе микроорганизмы. Величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях, называется окисляемостью. Окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству реагента, пошедшего на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды. Существует несколько видов окисляемости воды: перманганатная (ПО) – определяется обработкой исследуемой воды перманганатом калия, бихроматная (химическое потребление кислорода – ХПК), в качестве окислителя используется бихромат калия. Методом перманганатной окисляемости определяется только 50 % органических веществ, находящихся в воде. Наиболее пол-

ное окисление (90-95 %) содержащихся в воде органических веществ достигается при использовании бихромата калия. Для природных мало-загрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость, в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость. По данным [8] природные воды по величине окисляемости можно охарактеризовать следующим образом: величина ПО до 4 мгО<sub>2</sub>/л – очень малая окисляемость; более 4 до 8 мгО<sub>2</sub>/л – малая; более 8 до 12 мгО<sub>2</sub>/л – средняя; более 12 до 20 мгО<sub>2</sub>/л – высокая; более 20 мгО<sub>2</sub>/л – очень высокая. По величине бихроматной окисляемости: величина ХПК 1 мгО<sub>2</sub>/л – воде очень чистая; 2 мгО<sub>2</sub>/л – чистая; 3 мгО<sub>2</sub>/л – умеренно загрязненная; 4 мгО<sub>2</sub>/л – загрязненная; 5–15 мгО<sub>2</sub>/л – грязная; более 15 мгО<sub>2</sub>/л – очень грязная. Определение окисляемости не только дает возможность установить концентрацию органических примесей, но в сочетании цветностью (отношение цветности к окисляемости) может служить показателем происхождения этих примесей. Повышенное значение этого отношения свидетельствует о преобладании в воде устойчивых гумусовых веществ болотного происхождения, пониженное – о гумусовых веществах планктонного происхождения.

**Азотосодержащие вещества** (ионы аммония, нитратные и нитритные ионы) образуются в воде главным образом в результате разложения мочевины и белков, попадающих в нее со сточными бытовыми водами, а также со стоками содовых, коксохимических, азототуковых и других заводов. Белки под действием микроорганизмов подвергаются распаду, конечным продуктом которого является аммиак. Поэтому наличие его вызывает подозрение о загрязнении воды сточными водами. Иногда в воде встречаются ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> неорганического происхождения, образующиеся в результате восстановления нитратов и нитритов гуминовыми веществами, сероводородом, оксидом железа (II) и т. д. Так, замечено присутствие NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в болотистых водах, богатых гуминовыми веществами, которыми он, восстанавливается из нитратов. Далее нитраты и нитриты могут быть восстановлены до NH<sub>4</sub><sup>+</sup> другими веществами, например сероводородом или закисным железом. В природной воде ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> довольно неустойчив и под влиянием физико-химических и биохимических факторов переходит в другие формы соединения азота. Так, в присутствии достаточного количества кислорода, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> при действии особого вида бактерий окисляется в нитритный и нитратный ионы:



При недостатке кислорода и наличии безазотистых веществ (крахмала, клетчатки) ионы  $\text{NO}_3^-$  под действием группы денитрофицирующих бактерий разлагаются до азота:



Нитриты могут образовываться при электрических грозовых разрядах, в результате окисления азота кислородом воздуха или при растворении нитратных солей почвенными водами. Восстанавливаясь, нитраты служат источником обогащения воды нитритами.

По наличию и количеству тех или иных соединений, содержащих азот, судят о времени загрязнения воды. Повышенное содержание аммонийного и нитритного азота указывает на свежее загрязнение воды азотсодержащими органическими веществами. Отсутствие аммонийного и нитритного азота и наличие нитратного свидетельствует о давности загрязнения. В чистых поверхностных и подземных водах аммонийного азота содержится 0,01–0,1 мг/л, нитритного – до 0,005 мг/л и 0,01–0,5 мг/л азота нитратного. Определение в воде веществ, содержащих азот, производится колориметрически.

**Сухой остаток и потеря при прокаливании.** Сухой остаток и потеря при прокаливании. Количество солей, содержащихся в природных водах, можно охарактеризовать величиной сухого остатка и потерей при прокаливании. Сухой остаток, образующийся при выпаривании определенного объема воды, предварительно профильтрованной через бумажный фильтр, состоит из минеральных солей и нелетучих органических соединений. Органическая часть сухого остатка воды определяется по величине потери при прокаливании. Определение потери при прокаливании может использоваться для контроля содержания органических веществ. Однако для воды с повышенным солесодержанием полученные данные обычно выше истинного содержания органических веществ в результате частичного распада и улетучивания при прокаливании минеральных солей – соединений, содержащих азот, карбонаты, хлориды, а также кристаллизационную воду.

**Хлориды.** Ионы хлора являются одними из главных ионов, вследствие большой растворимости хлоридов ( $\text{NaCl}$  – 360 г/л,  $\text{MgCl}$  – 545 г/л) присутствуют почти во всех водах. Первичным источником хлоридов в природных водах являются породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы. Значительное количество хлоридов поступает в природную воду из океанов через атмосферу, в результате взаимодействия атмосферных осадков с почвами. Другим источником хлоридов в природной воде являются производственные и бытовые сточные воды. В этом случае наряду с повышенным содержанием ионов  $\text{Cl}^-$  в воде

наблюдается присутствие аммиака, нитритов, повышенная биохимическая потребность в кислороде и окисляемость, а также неудовлетворительные бактериологические показатели, свидетельствующие о загрязнении. Повышенное содержание хлоридов ухудшает вкусовые качества воды и делает ее малоприспособленной для питьевого водоснабжения, ограничивая ее применение для многих технических и хозяйственных целей. Вода, содержащая хлориды в больших количествах, при соприкосновении с бетоном разрушает его в результате выщелачивания растворимого хлорида кальция и гидроксида магния, образующихся при взаимодействии хлоридов с известью.

**Сульфаты.** Сульфатные ионы, наряду с ионами хлора являются одним из главных анионов и природной воды, и присутствуют практически во всех природных водах. Сульфат-ионы попадают в воду в основном с осадочными породами, в состав которых входит гипс. Иногда ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  образуются в воде в результате окисления сульфидов и самородной серы, а также в результате загрязнения воды производственными и бытовыми сточными водами. При отсутствии кислорода ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  под действием сульфатредуцирующих бактерий восстанавливаются до  $\text{H}_2\text{S}$ . В водах большинства рек и пресных озер количество  $\text{SO}_4^{2-}$  колеблется до 60 мг/л. В подземных водах содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  обычно выше, чем в воде рек и озер. На больших глубинах  $\text{SO}_4^{2-}$  часто, вообще, не наблюдается из-за протекания там восстановительных процессов. Воды, содержащие большое количество сульфатов, оказывают разрушающее действие на бетонные конструкции. Это объясняется образованием гипса в результате реакции между известью цемента и сульфатами воды, что приводит к увеличению объема и возникновению в бетоне трещин.

**Щелочность.** Щелочностью воды называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов. Различают следующие формы щелочности воды: бикарбонатная (гидрокарбонатная), карбонатная, гидратная, фосфатная, силикатная, гуматная – в зависимости от анионов слабых кислот, которыми обуславливается щелочность. Щелочность природных вод, рН которых обычно менее 8,35, зависит от присутствия в воде бикарбонатов, карбонатов, иногда и гуматов. Вклад ионов фосфорной, кремниевой, сероводородной в общую щелочность воды незначителен. При некоторых приемах обработки воды и при рН ее выше 8,5 возникает гидратная щелочность. Щелочность речных вод составляет 0,5–4 мг-экв/л.

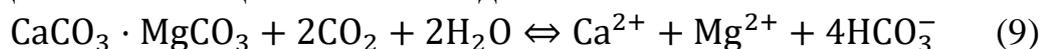
**Щелочные металлы.** Из ионов щелочных металлов в природных водах в наибольших количествах находится натрий, затем в значительно

меньших количествах калий. Основным источником появления ионов щелочных металлов в природной воде являются продукты, получающиеся при выветривании коренных пород. Другим важнейшим источником появления натрия в природных водах являются его залежи, преимущественно в виде хлористых солей. Большое содержание натрия по сравнению с калием в природных водах объясняется, с одной стороны, лучшей сорбцией калий поглощающим комплексом почв и пород, с другой – тем, что калий, являясь питательной солью, необходимой для растений, извлекается ими в больших количествах, чем натрий.

**Жесткость воды.** Жесткость воды обуславливается наличием в воде ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ), стронция ( $\text{Sr}^{2+}$ ), бария ( $\text{Ba}^{2+}$ ), железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ), марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Но общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других перечисленных ионов – и даже их суммы. Поэтому под жесткостью понимают сумму количеств ионов кальция и магния. Основным источником появления кальция в природных водах являются известняки. Они растворяются угольной кислотой ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), находящейся в воде:



Основным источником магния являются доломиты, растворяемые водой так же при наличии угольной кислоты (уравнение), а также при непосредственном выщелачивании водой гипса:



Наличие в воде больших количеств солей, обуславливающих жесткость, нежелательно, так как такая вода становится непригодной для хозяйственно-бытовых и многих производственных нужд. В жесткой воде обычное натриевое мыло превращается (в присутствии ионов кальция) в нерастворимое «кальциевое мыло», образующее бесполезные хлопья. И, пока таким способом неустранится вся кальциевая жесткость воды, образование пены не начнется. На 1 °Ж жесткости для такого умягчения воды теоретически затрачивается 305 мг мыла.

Общая жесткость, складывается из значений карбонатной (временной, устраняемой кипячением) и некарбонатной (постоянной) жесткости. Карбонатная жесткость вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Эта жесткость почти полностью удаляется при кипячении воды, так как присутствующие в ней гидрокарбонаты подвергаются распаду с образованием угольной кислоты,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , выпадающих в осадок. Некарбонатная жесткость связана с наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов. В России жесткость воды выражают в градусах жесткости (°Ж). 1 °Ж соответствует 20,04 мг/л ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л

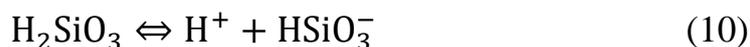
ионов  $Mg^{2+}$ . Вода с жесткостью менее 1,5 °Ж характеризуется как очень мягкая, от 1,5 до 4,0 °Ж – мягкая, от 4 до 8 °Ж – средней жесткости, от 8 до 12 °Ж – жесткая, более 12 °Ж – очень жесткая.

**Железо** практически всегда присутствует в природных водах, так как оно повсеместно рассеяно в горных породах. Переход железа в раствор может происходить под действием окислителей (кислород) или кислот (угольной, органической). Железо в природных водах может находиться в истинно растворенном состоянии, в виде коллоидов (неорганических –  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $FeS$  – и органических), в виде комплексных соединений (главным образом, органических) и в виде тонкодисперсной взвеси. В поверхностных водах железо присутствует в виде органических комплексных соединений, коллоидов или тонкодисперсной взвеси. В подземных водах при повышенном содержании угольной кислоты и отсутствии кислорода находится в виде гидрокарбоната закисного железа, часто в повышенных концентрациях – до нескольких миллиграммов в литре. Формы нахождения железа в природных водах зависят от величины рН, окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и содержания кислорода. В двухвалентном состоянии железо находится лишь при низких значениях рН и Eh, в отсутствие кислорода. Соединения двухвалентного железа в природных водах неустойчивы, так как железо легко окисляется и выпадает в осадок в виде гидроксида. Максимальная скорость окисления наблюдается при  $pH > 7$ . Гидроксид железа, образующийся в результате процесса гидролиза и окисления двухвалентного железа, малорастворим, однако, благодаря защитному действию гумусовых веществ он может присутствовать в природных водах в коллоидном состоянии. Вода с повышенным содержанием железа непригодна для питьевых, промышленных и хозяйственных целей. Наличие в воде железа может привести к развитию в трубопроводах железистых бактерий, использующих в процессе жизнедеятельности энергию, выделяемую при окислении соединений с низшей валентностью в соединения с высшей валентностью. Продукты жизнедеятельности бактерий накапливаются в таких количествах, что могут уменьшить сечение, а иногда полностью закупорить водопроводные трубы.

**Марганец.** Марганец в природных водах, как правило, сопутствует железу, и, как правило, в меньших концентрациях, чем железо. В подземные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец. Значительные количества поступают в процессе разложения остатков водных животных и растительных организмов, а так же со сточными водами металлургических заводов, предприятий химической промышленности.

В подземных водах встречается гидрокарбонат марганца (II)  $Mn(HCO_3)_2$ , а в водах глубоких скважин – сульфат марганца. В поверхностных водах марганец, как и железо, может содержаться в виде органических соединений, в том числе и коллоидных. Наличие в воде больших концентраций марганца придает воде чернильный привкус, так же может привести к развитию в трубопроводах марганцевых бактерий, продукты жизнедеятельности которых накапливаются в виде отложений на водопроводных трубах, что может привести к их закупориванию.

**Соединения кремния.** Главным источником соединения кремния в природных водах являются процессы растворения кремнесодержащих минералов, например алюмосиликатов, в результате чего природные воды обогащаются кремниевой кислотой и ее солями. Значительные количества кремния поступают в природные воды в процессе отмирания наземных и водных растительных организмов, а также со сточными водами предприятий, производящих керамические, стекольные изделия и т.п. По мере накопления они могут частично коагулировать и выпадать в осадок. Понижение концентрации растворенных соединений кремния происходит так же в результате потребления их животными и растительными организмами, живущими в воде. Кремний присутствует в природной воде в виде минеральных и органических соединений, количественные соотношения между которыми определяется химическим составом воды, ее температурой, значениями pH и другими факторами. Кремневая кислота очень слабая и диссоциирует на ионы в незначительной степени:



В табл. 7 приведено соотношение форм производных кремневой кислоты в воде в зависимости от pH [9].

Таблица 7

*Соотношение форм производных кремниевой кислоты в воде в зависимости от pH (в % молей)*

Формы	Величина pH				
	7	8	9	10	11
$H_2SiO_3$	99,6	96,1	71,5	20,0	2,4
$HSiO_3^-$	0,4	3,9	28,5	80,0	97,6

При pH <7 в воде находится только недиссоциированная кремневая кислота. Лишь при pH≈8 в воде одновременно могут находиться  $H_2SiO_3$  и ионы  $HSiO_3^-$ . Часть кремния может присутствовать в воде в коллоидном состоянии в виде  $SiO_2 \cdot nH_2O$ , а также в виде поликремневой кислоты  $xSiO_2 \cdot yH_2O$ . В речных водах концентрация кремния колеблется

от 1 до 20 мг/л, в подземных водах его концентрация возрастает более 20 мг/л. Присутствие соединений кремния в питьевой воде не ухудшает ее органолептических показателей.

**Соединения фосфора.** Соединения фосфора поступают в природную воду в результате процессов жизнедеятельности и разложения водных организмов, выветривания и растворения пород, содержащих ортофосфаты, в результате хозяйственной деятельности человека (применение фосфорных удобрений, моющих средств, умягчителей воды). Фосфор встречается в воде в виде ионов ортофосфорной кислоты или органического комплекса, а также в виде взвешенных частичек органического и минерального происхождения. Концентрация общего растворенного фосфора в незагрязненных природных водах изменяется от 5 до 200 мкг/л. Соли фосфора являются питательными соединениями для развития растительных организмов, обитающих в природных водах. Соединения фосфора присутствуют в природных водах в ничтожных количествах, однако они имеют огромное значение для развития растительной жизни в водоемах. Так избыток фосфора в воде может привести к бурному развитию в ней растительных организмов, вызывая биологическое загрязнение водоема.

**Растворенные в воде газы.** В растворенном виде в природной воде находятся кислород, азот, углекислый газ, сероводород и иногда метан. Углекислота, кислород и сероводород при определенных условиях придают воде коррозионные свойства по отношению к бетону и металлам. Растворимость газа зависит от его природы, парциального давления и температуры воды (табл. 8) [7].

Таблица 8

*Растворимость газов в воде в зависимости от температуры*

Газ	Температура воды, °С							
	0	5	10	15	20	25	30	40
Кислород	69,5	60,7	53,7	48	43,4	39,3	35,9	30,8
Азот	29,1	–	22,8	–	18,9	–	17,0	13,8
Углекислый газ	3350	2770	2310	1970	1690	1450	1260	970
Сероводород	7070	6000	5110	4410	3950	3380	2980	2360

**Кислород** один из важнейших газов, постоянно присутствующих в природных водах. Источниками обогащения воды  $O_2$  в естественных условиях являются – процессы адсорбции кислорода из атмосферы; продуцирование кислорода при фотосинтезе, которое протекает в верхнем слое воды толщиной от десятка сантиметров до десятков метров в

зависимости от прозрачности вод; поступление кислорода с дождевыми и снеговыми водами, как правило, пересыщенными кислородом. Содержание кислорода в поверхностных водах непостоянно, подвержено сезонным и суточным колебаниям. Снижение его концентрации происходит из-за процессов окисления, гниения органических остатков, дыхание организмов. В зависимости от интенсивности процессов, обогащающих или обедняющих воду кислородом, содержание растворенного кислорода в природных водах колеблется в пределах 0–14 мг/л. Резкое снижение содержания кислорода по сравнению с нормальным (4 мг/л), свидетельствует о загрязнении водоема. При содержании кислорода менее 1,0–1,5 мг/л гибнут рыбы, населяющие водоем. В подземных водах содержание кислорода практически равно нулю. В зависимости от концентрации кислорода в воде, он может, как интенсифицировать процессы коррозии металлических труб, так и замедлять. При больших концентрациях кислорода возможно образование оксидных пленок, препятствующих коррозии.

**Сероводород.** Соединения сероводорода в природных водах присутствуют в виде молекулярного растворенного газа  $H_2S$ , гидросульфидных ионов  $HS^-$ , при pH более 10 в воде могут находиться сульфидные ионы  $S_2^{2-}$ . Присутствие  $H_2S$  в природной воде сравнительно редкое явление, и количество его при этом редко превосходит несколько десятков мг/л, обычно же значительно меньше. При парциальном давлении сероводорода в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно, и в реках и озерах  $H_2S$  наблюдаются лишь иногда в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водной массы. В подземных водах сероводород встречается гораздо чаще, особенно в глубинных водах. Это сероводород неорганического происхождения, образующийся в результате восстановления и разложения некоторых минеральных солей (гипса, серного колчедана и др.). При совместном присутствии с железом сероводород может образовывать черный тонкодисперсный осадок сульфида железа. Сероводород придает воде неприятный запах при его содержании более 0,5 мг/л, интенсифицирует процессы коррозии в стальных и чугунных трубах. Сероводород необходимо полностью удалять из воды, используемой для хозяйственно-питьевого или промышленного водоснабжения.

**Угольная кислота** встречается во всех природных водах. Подземные воды обогащаются ею в результате разложения органических соединений в воде и почвах, а также протекающих в глубинах земли геохимических процессов. Угольная кислота  $H_2CO_3$  и ее соли в природных

водах, особенно мало минерализованных, являются важнейшей составной частью химического состава. В зависимости от величины рН воды угольная кислота встречается в ней свободном виде – углекислый газ, или в связанном виде – бикарбонат-ион  $\text{HCO}_3^-$  и карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ . В табл. 9 приведены соотношения форм угольной кислоты в зависимости от рН воды [10].

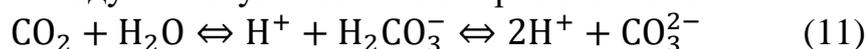
Таблица 9

*Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от рН воды (в % молей)*

Формы	рН							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	–
$[\text{HCO}_3^-]$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,7	95,84	71,43	20,0
$[\text{CO}_3^{2-}]$	–	–	–	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

Гидрокарбонатный ион встречается во всех пресных водах с рН не ниже 4 и в большинстве случаев является основным анионом раствора. Содержание  $\text{HCO}_3^-$  колеблется в относительно ограниченных размерах: для большинства крупных пресноводных рек и озер не превышает 250 мг/л, а для горных и северных районов не выше 50 мг/л. Повышенное содержание  $\text{HCO}_3^-$  лимитируется необходимостью одновременного присутствия равновесной  $\text{CO}_2$ , наличие больших количеств которой в поверхностных водах ограничено малым парциальным давлением ее в атмосфере. Содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  ионов в воде, за исключением содовых вод, не велико и определяется растворимостью карбоната кальция.

Содержащиеся в воде  $\text{CO}_2$  и его производные – гидрокарбонаты и карбонаты, связаны между собой углекислотным равновесием:



В присутствии ионов кальция углекислотное равновесие выражается уравнением:



По закону действующих масс константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2} \quad (13)$$

Если учесть, что концентрации  $[\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{CaCO}_3]$  – постоянные величины, а  $[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{HCO}_3^-]$ , то уравнение (13) можно записать следующим образом:

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]^3} \quad (14)$$

Из этого уравнения видно, ионы  $\text{HCO}_3^-$  находятся в растворе только при наличии свободной угольной кислоты. Часть свободной угольной кислоты, находящаяся в равновесии с гидрокарбонатами, называется равновесной. Она как бы связана с гидрокарбонатами и не вступает в химические реакции.

Избыточная свободная углекислота в отличие от равновесной очень активна и носит название агрессивной. Присутствие ее в воде служит причиной коррозионной активности таких вод. В водах открытых водоемов присутствие агрессивной кислоты маловероятно вследствие ее малого содержания в воздухе. В подземных водах содержание угольной кислоты бывает значительным. При увеличении в воде концентрации гидрокарбонатов кальция количество равновесной угольной кислоты значительно повышается. Поэтому вероятность наличия агрессивной угольной кислоты больше для мягких, чем для жестких вод.

Для оценки степени агрессивности воды следует учитывать: концентрацию агрессивной угольной кислоты и солевой состав воды, так как углекислотное равновесие зависит от общего ее солесодержания. При увеличении содержания солей в воде количество свободной угольной кислоты, необходимое для поддержания углекислотного равновесия, уменьшается. Таким образом, при одном и том же содержании растворенной угольной кислоты вода при наличии большого количества солей будет более агрессивной.

Агрессивные свойства угольной кислоты основаны на ее способности взаимодействовать с карбонатными породами, и переводить их в растворенные в воде бикарбонаты. Агрессивная угольная кислота так же снижает рН воды, тем самым усиливает электрохимическую коррозию металлов. При действии угольной кислоты на бетон происходит растворение карбоната кальция, образующегося при затвердевании цемента. Разложение карбоната кальция приводит к разложению других составных частей цемента. Аналогичный процесс происходит и при коррозии металлических труб. Сначала под действием угольной кислоты растворяются карбонатные отложения на трубах, затем происходит электрохимическая коррозия материала труб с образованием новых отложений. Образующиеся отложения поглощают остаточный хлор и снижают этим эффект обеззараживания. В результате коррозии труб вода приобретает желтую или красноватую окраску, неприятный вкус. При разрушении материала труб образуются соединения железа (II), способствующие развитию железобактерий, жизнедеятельность которых связана с процессом окисления железа. Присутствие в воде агрессивной угольной кислоты может также ухудшить работу очистных со-

оружений. В этом случае наблюдаются зарастание отстойников синезелеными водорослями и появление в загрузке фильтров пузырьков газа.

**Метан** образуется чаще всего в болотных водах, при разложении микроорганизмами клетчатки различных растительных остатков. Количество метана в природной воде может достигать 30 мг/л. В подземных водах метан встречается в водах нефтяных пластов. Метан не вызывает заметного ухудшения органолептических свойств воды, однако при самопроизвольном выделении газа в водопроводных сооружениях может вызвать взрывоопасную ситуацию.

**Микроэлементы.** Химические элементы, которые встречаются в природных водах в очень малых концентрациях в виде соединений. В речных и озерных водах микроэлементы могут присутствовать в виде взвешенных веществ, коллоидов, в форме комплексов, образованных с гуминовыми и другими органическими кислотами. Условно микроэлементы можно разделить на следующие подгруппы: 1) типичные катионы – литий, рубидий, бериллий, барий, цезий и др; 2) типичные анионы – бром, йод, фтор, бор; 3) ионы тяжелых металлов – ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, медь, цинк, олово, никель; 4) амфотерные комплексообразователи – хром, молибден, марганец. Роль их в жизненных процессах очень велика, многие микрокомпоненты являются биологически активными. Недостаток или избыток их в природных водах вызывает местные заболевания людей и животных, называемые эндемиями. Например, концентрация фтора в питьевой воде, превышающая 1,5 мг/л, вызывает у людей поражение зубов («пятнистая эмаль»). При потреблении воды с концентрацией фтора, превышающей 3–5 мг/л, кроме пятнистости эмали зубов обнаруживаются тонкие изменения в костях скелета, у детей чаще наблюдаются малокровие и рахит. При потреблении для питья воды с низким содержанием фтора (<0,5 мг/л) в совокупности с другими факторами (нерациональное питание, неблагоприятные условия труда и быта) увеличивается распространенность кариеса зубов. Считают, что оптимальная концентрация фтора в воде составляет 0,7–1,2 мг/л, предельно допустимая концентрация по гигиеническим нормам – 1,5 мг/л. Более подробная информация о влиянии микроэлементов на здоровье человека приведена в приложении II.

**Токсичные вещества.** К этой группе веществ относятся: свинец, цинк, медь, мышьяк, анилин, цианиды и многие другие, а также органические вещества, называемые отравляющими (ОВ). Эти вещества попадают в природную воду с производственными сточными водами, хозяйственно-бытовыми стоками. Из тяжелых металлов наиболее ядовитым

является свинец, который накапливается в организме и может вызвать опасное отравление. Известны ОВ самого различного действия. При попадании в воду они ведут себя в основном как общерастворимые. О загрязненности воды ОВ могут свидетельствовать изменение таких показателей воды, как рН, окисляемость, хлоропоглощаемость, содержание хлоридов и растворенного кислорода, а также данные биологического и бактериологического исследований.

**Радиоактивные вещества.** Радиоактивные вещества, попадающие в поверхностные и подземные воды, могут быть природного происхождения – при соприкосновении воды с минералами, содержащими радиоактивные изотопы ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  и др.), и искусственного происхождения, которые попадают в природные воды со стоками предприятий атомной промышленности (в основном  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  и  $^{137}\text{Cs}$ ). Содержание естественных радиоактивных веществ в водах, в зависимости от их происхождения, колеблется в значительной степени (табл. 10). Основными изотопами, определяющими естественную радиоактивность пресных вод, являются уран  $^{238}\text{U}$ , торий  $^{232}\text{Th}$  и их продукты (аргон, радий и др.), а также калий  $^{40}\text{K}$ . Естественная радиоактивность природных вод, как правило, невелика: обычно от 50 до 500 Бк/м<sup>3</sup>.

Таблица 10

*Радиоактивность природных вод*

Воды	Концентрация, Бк/л			
	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{238}\text{U}$	$^{222}\text{Rn}$
Подземные воды	–	0,15 (до 0,96)	0,09 (до 1,48)	до 7,40
Озерные	0,48	0,04 (до 0,30)	0,11	–
Речные	0,30	0,007 (до 0,03)	0,007 (до 0,74)	0,007–0,01

### 1.3. Характеристика природных вод по фазово-дисперсному состоянию примесей

В предыдущих параграфах дано описание физических и химических показателей качества природных вод. Однако, зная физические характеристики воды, ее химический состав и концентрацию отдельных компонентов сложно выбрать эффективную технологию очистки воды, не учитывая процессов взаимодействия этих примесей с водной средой. Л.А. Кульским [11] была разработана классификация природных вод по фазово-дисперсному состоянию примесей. В основу данной классификации положен принцип общности физико-химического поведения

примесей в водных средах, а именно их способность образовывать гомогенные или гетерогенные системы.

Дисперсная система состоит из мелких частичек (дисперсной фазы) распределенной в окружающей среде (дисперсионная среда). Система называется гомогенной, если внутри нет поверхности раздела, отделяющей друг от друга дисперсную фазу и дисперсионную среду. Гетерогенные системы – системы, внутри которых есть поверхности раздела. Гомогенная система – однофазная, гетерогенная – состоит из не менее, чем двух фаз. По классификации Л.А. Кульского все примеси природных вод, по отношению к дисперсионной среде, разделены на четыре группы, две из которых относятся к гетерогенным системам, две к гомогенным (табл. 11). Определяющим фактором этой классификации является размер частиц.

Таблица 11

*Классификация примесей по их фазово-дисперсному состоянию*

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы (дисперсные системы)		Гомогенные системы (истинные растворы)	
	I	II	III	IV
Группы				
Формы нахождения веществ	Взвеси	Коллоиды (золи)	Молекулярные растворы	Ионные растворы
Размеры, м	$10^{-4}$ – $10^{-6}$	$10^{-7}$ – $10^{-8}$	$10^{-8}$ – $10^{-9}$	$10^{-9}$ – $10^{-10}$
Примеси	Суспензии, пены, эмульсии, микроорганизмы, планктон	Комплексные соединения	Газы, летучие вещества, органические вещества	Соли, основания, кислоты
Устойчивость	Неустойчивые	Довольно устойчивые	Устойчивые	Весьма устойчивые

**Первая группа веществ** – это нерастворимые в воде примеси, образующие с водой суспензии, эмульсии и пены. Суспензии – это системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой жидкость. Эмульсии представляют собой взаимно не смешивающиеся жидкости, например нефть в воде. Пены – системы типа газ–жидкость. Примеси первой группы видны невооруженным глазом и обуславливают мутность воды. Размер частиц этих примесей составляет

$10^{-4}$ – $10^{-6}$  м. К таким примесям относятся глинистые вещества, карбонатные породы, ил, малорастворимые гидроксиды металлов, взвеси органических веществ, планктон, пластмассы, каучук. Системы, образованные этими примесями, являются кинетически неустойчивыми, способными к самопроизвольной коагуляции. Нерастворимые вещества удерживаются во взвешенном состоянии гидродинамическими силами потока воды. В состоянии покоя происходит седиментация взвешенных частиц (оседание взвешенных частиц в жидкости под действием силы тяжести). Удаление таких примесей возможно при длительном отстаивании воды или фильтрованием. В табл. 12 приведены данные о времени и скорости оседания взвешенных частиц природных вод, относящихся к первой группе примесей [8].

Таблица 12

*Зависимость скорости оседания взвешенных частиц от их размера*

Взвешенные частицы	Размер частиц, мм	Скорость оседания, мм/сек	Время оседания частиц на глубину 1 м
Песок крупный	1,0	100	10 сек
Песок средний	0,5	50	20 сек
Песок мелкий	0,1	7	2,5 мин
Ил	0,05–0,027	1,7–0,5	10–30 мин
Мелкий ил	0,01–0,005	0,07–0,017	4–18 час
Глина	0,0027	0,005	2 суток
Тонкая глина	0,001–0,00005	0,00007–0,00017	0,5–2 месяца

Как видно из таблицы 12, чем меньше размер частиц, тем большее время требуется для их оседания.

**Вторую группу** составляют коллоидные примеси, а также высокомолекулярные органические соединения и вирусы, близкие по размерам к коллоидным частицам. Коллоиды – высокодисперсные системы с частицами размером от  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  м. Частицы такого размера могут быть видны только в оптический микроскоп, а невооруженным глазом воспринимаются как опалесценция. К примесям этой группы относятся минеральные и органоминеральные частицы почв и грунтов, недиссоциированные и не растворимые формы гумусовых веществ, придающие воде окраску, а также вирусы. Коллоидные системы занимают промежуточное положение между взвесями и истинными растворами. От взвесей они отличаются тем, что содержащиеся в них частицы со временем не осаждаются, а от истинных растворов тем, что хотя и проходят сквозь поры фильтровальной бумаги, но задерживаются специальными мембранными фильтрами. Для коллоидных систем характерно

интенсивное броуновское движение частиц, вследствие чего частицы самопроизвольно не осаждаются. Так, например, для осаждения коллоидных частиц размером 0,000007 мм на глубину 1 м требуется 4 года. Устойчивость коллоидных систем зависит от действия следующих факторов: 1) наличие двойного электрического слоя на поверхности дисперсных частиц, который обуславливает возникновение энергетического барьера, препятствующего сближению частиц на такое расстояние, где проявляются молекулярные силы; 2) образование значительного сольватного слоя на поверхности частиц, препятствующего их сближению; 3) образование на поверхности частиц стабилизирующей адсорбционной пленки, являющейся структурно-механическим барьером, препятствующим агрегированию частиц. Стабилизация реальных дисперсных систем обеспечивается, как правило, действием нескольких факторов одновременно. При очистке воды от коллоидных примесей главной задачей является разрушение коллоидной системы, обеспечение быстрой коагуляции и отделение примесей от дисперсионной среды. Для этого каждому фактору стабилизации подбирают наиболее подходящий способ обработки воды. Например, электростатический фактор чувствителен к введению электролитов. Коагуляцию коллоидных примесей могут вызвать различные факторы, как уже отмечалось, добавление растворов электролитов, а также изменение состава и концентрации дисперсной фазы, электрические, механические, световые, температурные и другие воздействия. Методы обработки воды, соответствующие фазово-дисперсному состоянию примесей будут более подробно рассмотрены в следующем параграфе.

**К третьей группе** относятся молекулярные растворы различных веществ: растворенные в воде газы и органические соединения природного и антропогенного происхождения. Дисперсными частицами в нем являются молекулы или ионы растворенного вещества. Размер частиц этих примесей составляет  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  м, и они не обнаруживаются. Оптическим путем. К примесям этой группы относятся разнообразные продукты жизнедеятельности и отмирания плесневых грибов, бактерий, водорослей, а также фенолы, спирты, альдегиды, попадающие в воду со стоками. Они придают воде самые разнообразные привкусы и запахи, иногда окраску. Некоторые вносимые со сточными водами примеси обладают токсичностью. Вследствие незначительной диссоциации эти вещества образуют с водой растворы неэлектролитов (вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и потому проводящие электрический ток, называются электролитами). Молекулы примесей данной группы могут существенно изменять структуру воды и взаимо-

действовать как с ней, так и друг с другом. Эти взаимодействия связаны с проявлением вандерваальсовых сил притяжения между незаряженными атомами или молекулами. Кроме того, они могут связываться с водой химически, образуя прочные или легко диссоциирующие соединения, существующие лишь в растворе. Основную роль в них играет водородная связь. Для кислорода, азота и других газов, не вступающих с водой в химические реакции, их поведение подчиняется общим физическим закономерностям, например, уменьшается растворимость с ростом температуры воды и т. д. Другие газы образуют с водой химические соединения. Аммиак (гидроксид аммония) – соединение щелочного характера. Сероводород и оксид углерода (IV) придают воде кислотные свойства. Наиболее эффективными процессами удаления из воды веществ третьей группы являются аэрирование, окисление, адсорбция.

**Четвертая группа** включает электролиты – вещества, которые при растворении в воде диссоциируют на ионы. Примеси данной группы образуются в результате диссоциации в воде солей, кислот и оснований. Преимущественно это соли неорганических кислот, почти обязательные компоненты примесей всех природных вод. Размер частиц этих примесей составляет  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  м. (ионная степень дисперсности). Примеси этой группы удаляются из воды в результате образования малорастворимых или малодиссоциированных соединений.

Примеси III и IV групп представляют собой истинные растворы, которые устойчивы и способны долго существовать без изменения.

В следующем параграфе будут рассмотрены технологии водоподготовки для вод с различным фазово-дисперсным составом примесей.

#### **1.4 Выбор способов обработки природных вод**

В предыдущих параграфах было показано, что природные воды разнообразны как по качественному и количественному составу примесей, так и по формам нахождения в воде. Выбор эффективного метода обработки природной воды без учета всех этих особенностей является весьма сложной задачей. На основании классификации примесей по фазово-дисперсному состоянию Л.А. Кульским [11] систематизированы существующие процессы обработки природных вод (табл. 13). Данную систематизацию Л.А. Кульский разработал исходя из следующих положений:

1. Фазово-дисперсное состояние примесей воды с учетом их химических особенностей определяет поведение этих веществ в водной среде и их отношение к вводимым реагентам в процессе обработки воды.

2. Каждому фазово-дисперсному состоянию примесей соответствует характерная совокупность методов воздействия.

3. Способность многих примесей в водной среде изменять свое фазово-дисперсное состояние под влиянием физических и химических факторов (рН, солевой состав, температура) дает возможность широко варьировать приемы и методы регулирования процессов обработки воды.

Таблица 13

*Процессы, используемые при обработке природных вод*

Группа I ( $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{м}$ )	Группа II ( $10^{-7} \dots 10^{-8} \text{м}$ )	Группа III ( $10^{-8} \dots 10^{-9} \text{м}$ )	Группа IV ( $10^{-9} \dots 10^{-10} \text{м}$ )
<p>Механическое безреагентное выделение.</p> <p>Окисление хлором, озоном.</p> <p>Флотация суспензий и эмульсий.</p> <p>Адгезия на гидроокисях алюминия или железа и высокодисперсных материалах.</p> <p>Агрегация флокулянтами;</p> <p>Электрофильтрация суспензий и электроудерживание микроорганизмов.</p> <p>Бактерицидное воздействие на патогенные микроорганизмы.</p>	<p>Диализ, ультрафильтрация.</p> <p>Окисление хлором, озоном.</p> <p>Коагуляция коллоидных примесей.</p> <p>Адсорбция на гидроокисях алюминия или железа и на глинистых минералах.</p> <p>Агрегация флокулянтами катионного типа.</p> <p>Электрофорез, электродиализ.</p> <p>Вирулицидное воздействие.</p>	<p>Десорбция газов, эвапорация органических веществ.</p> <p>Окисление хлором, озоном, перманганатом калия.</p> <p>Экстракция органическими растворителями.</p> <p>Адсорбция на активированных углях и других материалах.</p> <p>Ассоциация молекул.</p> <p>Поляризация молекул в электрическом поле.</p> <p>Биохимическое разложение.</p>	<p>Гиперфильтрация (обратный осмос).</p> <p>Перевод ионов в малорастворимые соединения, в том числе окислением.</p> <p>Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды.</p> <p>Фиксация ионов на твердой фазе ионитов.</p> <p>Перевод ионов в малодиссоциированные соединения.</p> <p>Использование подвижности ионов в электрическом поле – электродиализ.</p> <p>Микробное выделение ионов металлов.</p>

Для удаления примесей первой группы применяются безреагентные и реагентные методы обработки воды. Данные методы основаны на следующих физико-химических процессах – адгезия на поверхности сорбентов и зернистых инертных материалов, агрегация при помощи специальных реагентов (коагулянты, флокулянты); а также флотации (всплывание на поверхность воды в результате образования насы-

щенных газами стужков). При биологических загрязнениях производится обработка ультрафиолетовыми лучами, ультразвуковыми волнами, высокой температурой, различными окислителями (хлор, озон, перманганат калия), солями тяжелых металлов (соединения серебра, меди).

**Примеси второй группы** – коллоидные системы различного типа и высокомолекулярные органические вещества могут удаляться из воды различными методами – воздействием окислителей, коагуляцией, сорбцией, ультрафильтрацией. При обработке воды озоном, хлором и другими окислителями снижается цветность воды, уничтожаются микроорганизмы. Под действием окислителей снижается защитное действие органических веществ, стабилизирующих неорганические примеси, создаются условия для их дальнейшей коагуляции. Эффективно удаление коллоидных примесей происходит под действием коагулянтов на основе железа или алюминия. Для повышения эффекта коагуляции используют введение флокулянтов, таких как полиакриламид, активная кремниевая кислота и др. Даже в небольшом количестве эти вещества ускоряют образование хлопьев коагулянта, улучшают их структуру и приводят к быстрому и эффективному осветлению воды.

**Для удаления примесей третьей группы** наиболее результативны процессы аэрирования, окисления, адсорбции. Для удаления растворенных в воде газов и летучих органических веществ применяется аэрация или обработка специальными химическими веществами. Путем аэрации удаляются газы, парциальное давление которых в воздухе близко к нулю (свободная угольная кислота и сероводород). Кислород ввиду значительного парциального давления в воздухе таким способом удалить невозможно. При избытке кислорода его удаляют фильтрованием через железную стружку, обработкой сульфитом натрия или другими реагентами. Для удаления сероводорода воду обрабатывают хлором, для связывания избыточной угольной кислоты – известковым раствором, мелом, фильтруют через мраморную крошку.

Растворенные в воде одноатомные и многоатомные фенолы, гуминовые и фульвокислоты разрушаются под действием сильных окислителей.

Многие загрязнения, входящие в третью группу, удаляются из воды при помощи активных углей. Этот способ очистки основывается на том, что примеси воды вступают в молекулярное взаимодействие с высокоразвитой поверхностью угля и закрепляются на ней. На углях хорошо сорбируются растворимые в воде углеводороды нефти, ароматические углеводороды и их производные (хлорфенол), хлорированные углеводороды и другие, малорастворимые в воде соединения.

Запахи и привкусы, удаляются в основном с помощью окислителей, адсорбентов, а также при аэрации воды.

**Устранение из воды примесей четвертой группы** основано на связывании ионов в малорастворимые и слабодиссоциированные соединения с помощью добавляемых в воду реагентов. Кроме того, для удаления примесей данной группы широко применяются ионообменные реакции, протекающие на поверхности твердой фазы (на ионообменных смолах). Такие процессы целесообразны в тех случаях, когда удаляемые ионы необходимо удержать на нерастворимом в воде материале, заменив их безвредными ионами. Например, так происходит умягчение воды, при котором в процессе фильтрации воды через ионообменную смолу ионы кальция и магния заменяются на ионы натрия или водорода. Умягчение воды так же возможно термическим (при кипячении) и реагентным способом (добавка соды, извести). В последнее время для уменьшения образования накипи используют метод электромагнитной обработки воды. При этом жесткость воды не изменяется, но осадки выпадают в виде мелкокристаллического шлама, который не прилипает к поверхности нагрева и легко удаляется при продувке. Извлечение примесей в ионной форме так же осуществляется электродиализом, обратным осмосом, путем перевода воды в твердую фазу (вымораживание, образование газгидратов). Применяется и метод экстракции, когда в воду добавляется не смешивающегося с водой вещества для образования двух слоев – воды и растворителя, при этом извлекаемые примеси остаются в экстрагенте.

Удаление железа и марганца проводится двумя способами, в зависимости от формы нахождения примесей в воде.

Вариант 1. Железо присутствует в воде в виде гидрокарбоната. Применение аэрации с последующим отстаиванием или фильтрованием позволяют очистить воду до требуемого качества.

Вариант 2. Железо присутствует в виде коллоидных органических соединений. Такие формы железа удаляются хлорированием с последующей обработкой коагулянтами. Обезжелезивание воды, содержащей железо в виде некарбонатных солей, происходит с помощью  $H^+$ ,  $Na^+$  или  $Ca^{2+}$  катионирования.

Соединения марганца (II), окисляют кислородом воздуха, переводя в нерастворимую форму в виде марганца (IV). Марганец также можно удалить фильтрованием через песок или пиролюзит с предварительным подщелачиванием воды известью, обработкой воды железными коагулянтами или фильтрованием через Mn-катиониты.

Удаление тяжелых металлов (свинца, меди и др.), а также ядовитых и отравляющих веществ, обладающих высокой токсичностью даже в очень малых концентрациях, требует тщательно подобранных комбинационных методов очистки, основанных на процессах дистилляции, отстаивания, фильтрования, коагулирования, окисления, осаждения, адсорбции, ионного обмена.

Рассмотренная классификация примесей воды и методов обработки позволяет выбрать рациональную технологическую схему очистных сооружений, провести подбор реагентов и процессов, которые должны протекать при данном способе обработке воды. Кроме классификации разработанной Л.А. Кульским существуют и другие классификации, которые так же применяются для выбора оптимального способа обработки воды. Так, например классификация Д.И. Николдзе разработана для железосодержащих вод [12]. В ее основу положены представления о том, что удаление соединений железа зависит от химического состава, физических характеристик вод, а также от форм примесей. М.Г. Журба [5] разработал классификаторы технологий очистки поверхностных и подземных вод для питьевых целей в зависимости от предложенных классов водоисточников, факторов антропогенного воздействия на них и фазово-дисперсного состояния примесей в очищаемых водах. Применение этих классификаций позволяет выбрать наиболее эффективный способ удаления примесей. Однако, в практике водоподготовки, для уточнения параметров проектируемых установок используют метод технологического моделирования процессов очистки воды [13, 14]. Для этого исследуемую воду обрабатывают на специальных лабораторных установках, приближенных к реально действующим. На основании этих исследований осуществляют подбор оптимальных параметров проектируемых установок. Такое моделирование позволяет учитывать особенности химического состава исследуемых вод и их изменение в процессе технологического водоподготовки.

Таким образом, выбор оптимального метода водоочистки является комплексной задачей и включает следующие этапы:

1. Установление физических и химических показателей качества воды источника, а также биологических показателей.
2. На основании полученных результатов проводится оценка возможности использования воды исследуемого источника в конкретных целях – для хозяйственно-питьевого водоснабжения, промышленных целей и т. п. Нормативы качества для воды конкретного назначения прописаны в соответствующих документах. Так для питьевой воды в

настоящее время в России таким документов является СанПиН 2.1.4.1074-01.

3. Выбор наиболее эффективный метод удаления примесей, основанный на классификациях типов вод.

4. Окончательное решение о способе обработки воды конкретного водоисточника принимается после технологического моделирования процесса очистки для воды данного химического состава.

На примере воды, содержащей соединения железа, рассмотрим возможные технологии ее обработки. Соединения железа встречаются, практически, во всех подземных водах России, причем формы их нахождения разнообразны – растворенное, коллоидное, взвеси. По классификации Л.А. Кульского железо можно отнести к примесям 1, 2 и 3 группы. В табл. 14 приведено сравнение эффективности удаления железа из воды современными методами [15].

Таблица 14

*Основные методы обезжелезивания воды*

Стадия процесса и метод		[Fe <sup>2+</sup> ], мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
Окисление	Упрощенная аэрация	5	6,0–9,0	Большая производительность. Экономичность.	Низкая эффективность удаления коллоидного и органического железа
	Принудительная аэрация	10	6,8–8,5	Большая производительность. Экономичность.	Низкая эффективность удаления коллоидного и органического железа
	Усиленная аэрация в обезжелезивателе «КВАРК»	100	4,0–9,0	Большая производительность. Экономичность. Высокая исходная концентрация железа. Широкий диапазон pH. Одновременное удаление избыточного CO <sub>2</sub> .	Низкая эффективность удаления коллоидного и органического железа
	Озонирование	10	6,8–8,5	Высокая эффективность. Возможность удаления марганца	Высокая стоимость. Высокие энергозатраты. Коррозионная активность. Токсичность

Продолжение таблицы 14

Стадия процесса и метод		[Fe <sup>2+</sup> ], мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
Окисление	Каталитическое окисление с фильтрацией	10	6,2–8,5	Эффективность Экономичность	Необходимость предварительной аэрации. Истирание засыпки. Низкая эффективность удаления коллоидного и органического железа
Седиментация	Промышленное осаждение	5	6,8-8,0	Большая производительность. Экономичность	Медленная скорость процесса. Необходимость применения коагулянтов. Низкая эффективность удаления органического Fe
Фильтрование	Фильтрование через зернистую загрузку	10	6,2-8,5	Большая производительность	Низкая эффективность удаления органического железа
	Мембранная фильтрация	0,5	6,8-7,5	Высокая степень очистки. Возможность удаления коллоидного и бактериального железа	Невысокая исходная концентрация железа. Высокая стоимость. Быстрое зарастание и засорение мембран
	Биологическое обезжелезивание	50	6,0-7,5	Одновременное удаление сероводорода	Требуется дальнейшая сорбционная очистка и обеззараживание

Из таблицы 14 видно, что каждый из методов обезжелезивания воды применим только в определенных условиях, у каждого есть и достоинства, и существенные недостатки. Выбор конкретного метода удаления железа определяется многими параметрами, такими как температура, щелочность, pH обрабатываемой воды, а также требуемая производительность установки и конкретные условия ее эксплуатации. Но основным определяющим фактором в выборе метода обезжелезивания является концентрация исходного железа и форма его нахождения в воде.

Свойства коллоидных соединений определяют метод – коагуляция и фильтрация на специальных фильтрах. Особенности строения коллоидных примесей и факторы, влияющие на их устойчивость, будут рассмотрены в главе 2.

## ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Основным компонентом природных вод является вода. Ввиду полярности ее молекул и способности к образованию химической связи с другими молекулами, вода является самым распространенным растворителем. Поэтому в природе вода никогда не встречается в чистом виде. Природная вода находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой. Природные воды – это растворы, содержащие сложный комплекс минеральных и органических веществ в ионно-молекулярном и дисперсном состоянии. Поэтому природная вода описывается общими закономерностями, присущими растворам.

### 2.1. Химические свойства водных растворов

#### 2.1.1. Диссоциация в водных растворах

Согласно химической теории образования растворов - частицы растворенного вещества связаны с окружающими их частицами растворителя. Эти комплексы называются сольватами, а для водных растворов гидратами. Растворенные молекулы и ионы образуют с водой соединения, благодаря межмолекулярному, донорно-акцепторному механизму взаимодействия и за счет образования водородных связей.

Вода является растворителем для многих веществ, поэтому многие из них способны растворяться с образованием молекул и ионов. Растворы, в которых растворенное вещество находится в виде молекул, называются растворами неэлектролитов. Такие растворы не проводят электрический ток. Растворы, в которых растворенное вещество находится в виде ионов, называются растворами электролитов.

Природные воды являются растворами электролитов. Большая доля растворенного вещества находится в виде ионов, благодаря процессу диссоциации, т.е. распаду на ионы. Процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к нему применим закон действующих масс. Так для процесса диссоциации вещества АВ:



закон действующих масс имеет вид:

$$K_p = K_d = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} \quad (16)$$

где константа равновесия  $K_p$  для процесса диссоциации называется константой диссоциации  $K_d$ . Константа диссоциации является основной характеристикой водных растворов, позволяющей определять рН воды,

соотношение ионного произведения растворимых соединений и произведения растворимости малорастворимых веществ. Эти константы водных растворов являются основными при расчете технологических процессов водоподготовки и очистки воды.

### 2.1.2. Ионное произведение воды

Чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



По величине электрической проводимости чистой воды можно вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в воде. При 25 °С она равна  $10^{-7}$  моль/л.

Уравнение для константы диссоциации выглядит так:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (18)$$

Это уравнение можно написать следующим образом:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (19)$$

$K_d$  – константа диссоциации воды, которая получена экспериментально и равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$ .

Величина  $[\text{H}_2\text{O}]$  есть количество грамм/молей недиссоциированной воды в литре (вес одного литра воды 1000 г), т.е. 1000 г / 18 г/моль и содержит 55,5 молей. Представляя эту величину, получим, так называемое, ионное произведение воды:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

Из одной диссоциирующей молекулы воды получается равное число  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ , поэтому  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , а, следовательно, в химически чистой воде:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г} - \text{ моль/л}$$

При этой концентрации  $\text{H}^+$  реакция будет строго нейтральна. Обычно эту величину относят к условиям равновесия при 18 С.

В целях удобства обозначения, по предложению датского ученого Серенсена П.Л., принято концентрацию  $\text{H}^+$  выражать через ее степенной показатель, взятый с обратным знаком, обозначая ее в этом случае через символ рН. Следовательно,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ . Аналогично,  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ .

Итак, нейтральная реакция будет при  $\text{pH} = 7,0$ . При большем рН (меньшей концентрации  $\text{H}^+$ ) эта реакция будет щелочная, и наоборот, при более низком рН (большей концентрации  $\text{H}^+$ ) реакция будет кислая

(табл. 15). рН природных вод обычно варьируется в пределах 6,5–8,5, что соответствует нормативным значениям на питьевую воду.

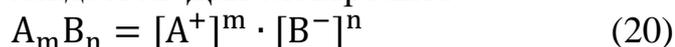
Таблица 15

*Значения рН воды в зависимости от концентрации H<sup>+</sup>*

Реакция	Кислая	Слабо кислая	Нейтральная	Слабо щелочная	Щелочная
рН	1–3	4–6	7	8–10	11–14

### 2.1.1. Произведение растворимости

В растворах электролитов большинство ионов обладают высокой реакционной способностью. Химические реакции протекают, как правило, с высокими скоростями и химическое равновесие большинства процессов устанавливается быстро. В системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит к динамическому равновесию. В момент равновесия в единицу времени в раствор переходит столько же ионов, сколько их осаждается. Для электролита:



скорость процесса перехода ионов из осадка в раствор можно считать постоянной при неизменной температуре:

$$V_1 = K_1 \quad (21)$$

Скорость процесса осаждения ионов из раствора зависит от концентрации ионов по закону действия масс:

$$V_2 = K_2 \cdot [A^+]^m \cdot [B^-]^n \quad (22)$$

Так как данная система находится в состоянии равновесия, то  $V_1 = V_2$  или

$$K_1 = K_2 \cdot [A^+]^m \cdot [B^-]^n \quad (23)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = [A^+]^m \cdot [B^-]^n \quad (24)$$

$K_1/K_2$  – величина постоянная и называется произведением растворимости (ПР):

$$ПР \cdot A_m B_n = [A^+]^m \cdot [B^-]^n \quad (25)$$

Между ионным произведением и произведением растворимости существует связь:

$$[A^+]^m \cdot [B^-]^n < ПР \cdot A_m B_n \text{ – осадок не образуется;}$$

$$[A^+]^m \cdot [B^-]^n > ПР \cdot A_m B_n \text{ – образуется осадок.}$$

На смещение равновесия в таких системах влияет изменение концентрации ионов. Поэтому обменные реакции в растворах идут в сторону малорастворимых веществ или слабых электролитов.

## **2.2. Коллоидные свойства водных растворов**

### **2.2.1. Классификация водных растворов**

Природные воды – это растворы, содержащие сложный комплекс минеральных и органических веществ не только в диссоциированном состоянии, но и в виде дисперсных систем. По дисперсному составу примесей можно выделить 4 группы растворов: взвеси, коллоиды, молекулярные растворы и ионные растворы. Наиболее сложными из них являются коллоидные растворы, которые определяют выбор технологии водоподготовки и очистки воды. Размер частиц играет важную роль в процессах осаждения, коагулирования и фильтрования. Так, например, размер коллоидов железа в подземных водах Западно-Сибирского региона составляет 100–450 нм. Частицы такого размера теряют способность к коагулированию благодаря наличию поверхностного заряда, что является существенным отличием коллоидной системы от других дисперсных систем.

Анализ литературных данных, представленных в этом разделе по изучению физико-химических свойств коллоидных систем, в соответствии с современными теориями, позволяет изучать механизм формирования коллоидных систем в природных водах и исследовать их свойства для разработки новых подходов в технологиях обработки воды. Особенность коллоидного состояния заключается в том, что значительная доля всей массы и свободной энергии системы сосредоточены в межфазных поверхностных слоях [16, 17]. Коллоидные растворы являются составной частью общего понятия – дисперсные системы. Дисперсные системы образуются в том случае, когда одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом веществе и между ними имеется граница раздела. Дисперсные системы, прежде всего, классифицируют по размеру частиц дисперсной фазы (табл. 16). Кроме того, их разделяют на группы, отличающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды [18].

*Классификация дисперсных систем по размеру частиц*

Системы	Диаметр частиц, м	Тип системы, пример
Грубодисперсные системы	$10^{-7}$ – $10^{-5}$	Т/Ж – взвесь, суспензия (взмученная глина в воде); Ж/Ж – эмульсия (капли масла в воде). Системы неустойчивы. Частицы видны в оптический микроскоп
Коллоидные системы	$10^{-8}$ – $10^{-7}$	Частицы в оптическом микроскопе не обнаруживаются. Системы относительно устойчивы, но со временем разрушаются. При получении коллоидных систем затрачивается внешняя энергия
Истинные растворы	$< 10^{-9}$	Молекулярно-дисперсные, или ионно-дисперсные системы. Растворы устойчивы, неразрушаются, получаются самопроизвольно

Свойства коллоидных частиц зависят не только от размеров частиц, обуславливающих системе кинетическую устойчивость, но и в гораздо большей степени от наличия на поверхности раздела свободной поверхностной энергии. Таким образом, коллоидные растворы – принципиально неустойчивые системы. Они стремятся к самопроизвольному уменьшению межфазной поверхности, то есть к снижению дисперсности. Свойство коллоидных систем увеличивать размер частиц путем их агрегации называется агрегативной неустойчивостью. Агрегативная неустойчивость, свойственная коллоидным системам, преодолевается путем адсорбции ионов или молекул на частицах дисперсной фазы. Агрегативно-устойчивая коллоидная система должна состоять из трех компонентов: диспергированных частиц, среды и стабилизатора.

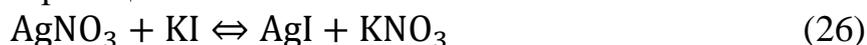
### 2.2.2 Характеристика коллоидных систем

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные растворы можно подразделить на лиофобные, когда частицы дисперсной фазы не взаимодействуют или слабо взаимодействуют с дисперсионной средой. Коллоидные растворы такого типа устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов и получаются с затратой энергии. Лиофильные коллоидные растворы – это растворы высокомолекулярных соединений – ВМС, которые могут образовываться самопроизвольно, благодаря сильному взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Они способны сохранять агрегативную устойчи-

вость без стабилизатора в двухкомпонентном растворе. Лиофильные системы термодинамически устойчивы ( $\Delta G \leq 0$ ) и характеризуются самопроизвольным диспергированием.

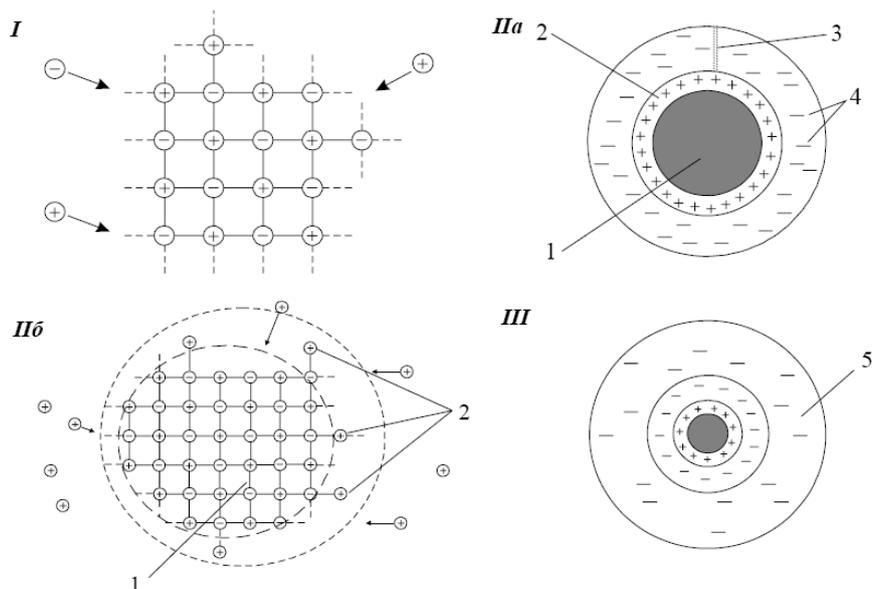
### 2.2.3. Строение коллоидных частиц

В основу современных представлений о строении коллоидных частиц легли работы А. В. Думанского, Н. П. Пескова, С. М. Липатова, А. Н. Фрумкина, а также Паули, Фаянса, Кройта и др. [19, 20, 21]. Строение коллоидных частиц удобнее рассматривать, если проследить процессы образования частиц. Образование коллоидной частицы AgI происходит в результате реакции:



Молекулы AgI объединяются в практически нерастворимые частицы, в которых ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  образуют кристаллическую решетку. Электронно-микроскопические исследования показали, что новообразованные частицы вначале имеют аморфное строение, затем постепенно в них происходит кристаллизация. Если  $\text{AgNO}_3$  и взяты в эквивалентных количествах, то частицы-кристаллы растут, достигая значительной величины, превосходящей размеры коллоидных частиц, и быстро выпадают в осадок. Если же одно из исходных веществ взято в небольшом избытке, то оно служит стабилизатором, сообщаям устойчивость коллоидным частицам AgI. Так, при избытке  $\text{AgNO}_3$  в растворе будет находиться большое количество ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ .

Однако построение кристаллической решетки AgI согласно правилу Панета-Фаянса может идти только за счет ионов, входящих в ее состав: в данном случае за счет ионов  $\text{Ag}^+$ . Ионы  $\text{Ag}^+$  будут продолжать достраивать кристаллическую решетку ядра, прочно входя в его структуру и сообщая ему электрический заряд, определяющий так называемый электротермодинамический потенциал (рис. 1).



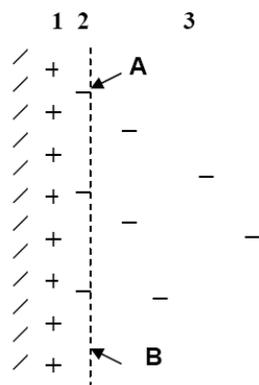
*Рис. 1. Образование мицеллы AgI в избытке AgNO<sub>3</sub>:*

*I – образование ядра по типу кристаллической решетки; II – образование адсорбционного слоя; а – присоединение к ядру потенциалопределяющих ионов, достраивающих кристаллическую решетку: 1 – электронейтральное ядро; 2 – зона достройки ядра потенциалопределяющими ионами; б – адсорбция противоионов: 3 – адсорбционный слой; 4 – противоионы адсорбционного слоя; III – завершение построения коллоидной мицеллы; 5 – диффузный слой, состоящий из противоионов, не вошедших в адсорбционный слой гранулы*

В связи с этим ионы, достроившие кристаллическую решетку ядра, называются потенциалопределяющими ионами. Величина электротермодинамического потенциала ( $\varphi$  или E-потенциала) у многих коллоидных частиц достигает 1 В. Частицы с таким относительно высоким зарядом будут притягивать оставшиеся в растворе противоположно заряженные (называемые, поэтому противоионами) ионы  $\text{NO}_3^-$  (рис. 1).

Начинается процесс адсорбции противоионов, в результате которого установится динамическое равновесие между адсорбированными и свободными ионами (рис. 1). Основная часть всех противоионов, адсорбированная на ядре коллоидной частицы, образует вместе с потенциалопределяющими ионами адсорбционный слой или плотную часть двойного электрического слоя. Ядро и адсорбционный слой вместе составляют гранулу.

Строение двойного электрического слоя можно представить в виде следующей схемы (рис. 2).



*Рис. 2. Строение двойного электрического слоя:  
1 – потенциалопределяющие ионы; 2 – адсорбционный слой противоионов; 3 – диффузный слой противоионов; АВ – плоскость скольжения*

На поверхности твердой фазы находятся потенциалопределяющие ионы 1. Противоионы распределяются между двумя слоями: часть противоионов входит в адсорбционный слой 2, толщина его очень невелика и противоионы распределяются в нем в плоскости параллельной поверхности твердой фазы, другая часть противоионов образует диффузный слой 3 с закономерно убывающей концентрацией ионов.

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

Наибольший интерес представляет потенциал на границе скольжения, линия АВ на рис.2. При движении дисперсной фазы в электрическом поле (электрофорезе) часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается вместе с ней. Потенциал на границе скольжения определяет скорость перемещения фаз при наложении электрического поля, т.е. является причиной всех электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название электрокинетического потенциала или дзета-потенциала ( $\zeta$ -потенциала).

Электрокинетический потенциал является частью термодинамического потенциала и поэтому всегда меньше его. Значение его определяется числом противоионов диффузного слоя. Если по каким-либо причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит за

границу скольжения в слой адсорбционный. Термодинамический потенциал ( $\phi$ ) при этом не изменится, а электрокинетический – уменьшается (рис. 3).

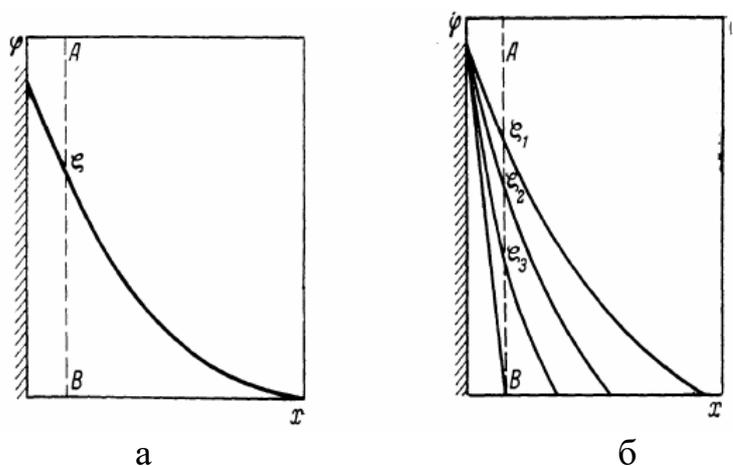


Рис. 3. Изменение термодинамического потенциала ( $\phi$ ):

а) зависимость потенциала двойного электрического слоя от расстояния  $x$  от поверхности твердой фазы; б) кривые снижения  $E(\phi)$ -потенциала при сжатии диффузного

Чем меньше толщина диффузного слоя, тем больше противоионов этого слоя перейдет за границу скольжения и тем меньше значение электрокинетического потенциал Гранула имеет электрический потенциал того же знака, что и  $E$ -потенциал, но величина его меньше и зависит от количества противоионов в адсорбционном слое. Так если 90 % их адсорбировано, то потенциал гранулы составит 10 % от  $E$ -потенциала. Гранула вместе с диффузным слоем образует мицеллу. Толщина диффузного слоя различна, так как зависит от ионной силы раствора: чем ионная сила выше, тем толщина слоя меньше. Концентрация противоионов в диффузном слое убывает по направлению к периферии; соответственно к этому убывает и потенциал частицы, падая на границе диффузного слоя до нуля. Таким образом, мицелла всегда электронейтральна. Если переместить в адсорбционный слой большое количество противоионов, то дзета-потенциал, измеряемый на поверхности гранулы, уменьшается. Величина  $E$ -потенциала, зависящая от количества потенциалопределяющих ионов, меняться не будет.

Устойчивость коллоидных растворов обусловлена присутствием стабилизатора, т.е. электролита, и зависит от величины заряда гранулы. Чем выше этот потенциал, тем сильнее оказываются силы взаимного отталкивания частиц. Исходя из строения коллоидных мицелл  $AgI$  в избытке  $AgNO_3$ , легко представить строение других мицелл. Строение мицелл  $AgI$  в избытке  $KI$  можно изобразить схемой (рис. 4):

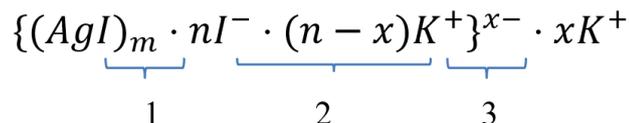


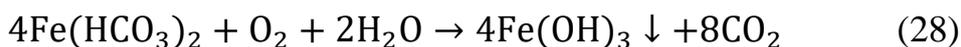
Рис. 4. Строение мицелл AgI в избытке KI:

1 – ядро, 2 – адсорбционный слой, 3 – диффузный слой

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



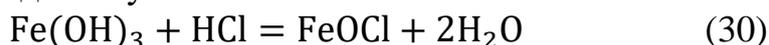
Для подземных вод северных районов Западной Сибири характерно повышенное содержание ионов железа. Согласно литературным данным [22] эффективное растворение железистых минералов происходит под действием углекислоты и кислот гумусового ряда, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах северных регионов России. Одним из примеров служит реакция образования гидроксида железа (III):



Образующийся золь Fe(OH)<sub>3</sub> придает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых зон отложений в нижних слоях почвы. Рассмотрим строение мицеллы Fe(OH)<sub>3</sub>. При окислении двухвалентного железа кислородом, в воде находится гидроокись железа, которая также может образоваться и при гидролизе солей железа:



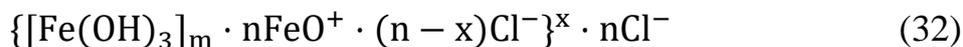
Продукты реакции взаимодействуют:



Образующая хлорокись железа является стабилизатором:



Потенциалопределяющим ионом будет FeO<sup>+</sup>, так как ион Cl<sup>-</sup> не входит в состав ядра коллоидных частиц, отсюда их строение должно быть следующим:



Форма коллоидных частиц далеко не всегда шарообразна. Они могут иметь форму листочков и палочек.

#### 2.2.4. Теория строения двойного электрического слоя

Согласно работам [23, 24] существуют следующие механизмы образования двойного электрического слоя:

1. Ионизация поверхности (металл теряет электроны и заряжается положительно).

2. Избирательная адсорбция ионов (поверхность адсорбирует ион более близкий по природе).

3. Образование двойного электрического слоя за счёт адсорбции на поверхности полярных молекул. Правило Кёна: положительно заряжается та фаза, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

Существуют различные теории образования двойного электрического слоя. Теория Гельмгольца – основу, которой составляют электрические силы, теория Гуи – которая рассматривает структуру двойного электрического слоя и теория Штерна – основанная на действии в дисперсных системах молекулярных (адсорбционных) сил.

### 2.3. Физико-химические свойства коллоидных систем

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных растворов относят такие свойства, как диффузия, осмотическое давление, распределение частиц по высоте (гипсометрическое распределение) [25]. В коллоидных системах эти свойства определяются движением частиц дисперсной фазы – броуновским движением. Современная теория броуновского движения, разработанная Эйнштейном и Смолуховским, считает, что оно имеет молекулярно-кинетическую природу, то есть является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды. Если частица дисперсной фазы достаточно мала, то вследствие ударов, наносимых ей молекулами среды со всех сторон, она будет перемещаться в разных направлениях. Число ударов, которые испытывает частица со стороны молекул, огромно и поэтому частица, перемещаясь, все время меняет свое направление и скорость. Путь частицы измерить невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени. Для количественных расчетов используют понятие средний сдвиг  $\pm\Delta x$ , представляющий собой проекцию расстояния между двумя положениями частиц А и В за время  $t$  двух последовательных наблюдений. Формулу для среднеквадратичного смещения частицы, вычисленного из большого числа измерений  $\Delta x$  за промежутки времени  $t$ , можно найти из уравнения Эйнштейна:

$$\frac{\overline{\Delta x^2}}{t} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A}, \quad (33)$$

где  $t$  – время,  $N_A$  – число Авогадро,  $\eta$  – вязкость среды,  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц. Скорость диффузии коллоидных частиц намного меньше, чем скорость диффузии в молекулярных или ионных растворах. Связь коэффициента диффузии  $D$  со средним сдвигом описывается уравнением:

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (34)$$

Коллоидные растворы отличаются от истинных очень маленьким осмотическим давлением, которое по Вант-Гоффу определяется уравнением:

$$\pi = cRT \quad (35)$$

где  $\pi$  – осмотическое давление золя,  $c$  – число молей вещества в 1 л раствора. Это уравнение можно записать и так:

$$\pi = \frac{m_0 RT}{M} \quad (36)$$

где  $m_0$  – масса вещества, растворенного в 1 л, которую можно представить как  $m_0 = m \cdot v$ ;  $m$  – масса одной частицы;  $v$  – частичная концентрация;  $M$  – масса 1 моля растворенного вещества.

Масса 1 моля растворенного вещества  $M$  равна произведению  $m \cdot N_A$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Тогда уравнение примет вид:

$$\pi = \frac{vRT}{N_A} \quad (37)$$

Следовательно, осмотическое давление зависит только от числа частиц в единице объема раствора и не зависит от природы и размера частиц. При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у растворов истинных, поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть небольшим. Для двух коллоидных растворов с одинаковой массовой концентрацией, можно записать:

$$\pi_1 / \pi_2 = v_1 / v_2 \quad (38)$$

Если принять, что коллоидные частицы имеют форму шара, то масса одной частицы равна:

$$m = 4/3\pi r^3 \rho \quad (39)$$

где  $r$  – радиус частицы,  $\rho$  – плотность вещества дисперсной фазы.

Тогда частичная концентрация составит:

$$v = m_0 / 1,33\pi r^3 \rho \quad (40)$$

Подставляя значения частичных концентраций, получим:

$$\pi_1 / \pi_2 = r_2^3 / r_1^3 \quad (41)$$

Осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса частиц дисперсной фазы. Этим объясняется не

только малое осмотическое давление коллоидных систем, но и его непостоянство. В коллоидных системах очень легко идет агрегация (дизагрегация) частиц, размер их увеличивается (или уменьшается), соответственно изменяется и осмотическое давление.

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют две силы в противоположных направлениях. Под действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно – седиментировать. Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. В результате в системе установится определенное равновесное распределение частиц по высоте – седиментационное равновесие. Для газов распределение молекул по высоте подчиняется гипсометрическому закону Лапласа:

$$\ln p_0/p = Mgh/RT \quad (42)$$

где  $p_0$  – давление газа на начальном уровне,  $p$  – давление газа на высоте  $h$ ;  $M$  – масса 1 моля газа.

Поскольку давление газа пропорционально числу молекул в единице объема, а  $M=m \cdot N_A$ , то применительно к коллоидным системам гипсометрический закон можно написать в следующем виде:

$$\ln(v_0/v) = mN_Agh/RT \quad (43)$$

где  $v_0$  и  $v$  – частичная концентрация на начальном уровне и на высоте  $h$ ,  $m$  – масса одной частицы.

Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц по объему называется седиментационной или кинетической устойчивостью. Кинетическая устойчивость коллоидных систем зависит от размеров их частиц: чем меньше частицы, тем больше кинетическая устойчивость.

#### **2.4. Электрокинетические свойства коллоидных растворов**

Электрокинетические явления были открыты Ф.Ф. Рейсом [19] при исследовании электролиза воды. Явление перемещения жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название электроосмоса, а явление перемещения частиц – электрофореза.

Немецкий физик Г.Г. Квинке обнаружил явление, обратное электроосмосу, т.е. при течении жидкости через пористое тело под действием перепада давлений возникает разность потенциалов. Возникновение разности потенциалов Квинке наблюдал при течении воды и водных растворов через разнообразные пористые материалы (глина, дерево, графит и др.). Это явление получило название потенциала течения (или потенциала протекания).

Количественное исследование эффекта, обратного электрофорезу, впервые было выполнено немецким физиком Ф.Э. Дорном. Он измерял возникающую разность потенциалов при седиментации частиц суспензии кварца в центробежном поле. Явление возникновения разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы получило название потенциала седиментации (или потенциала оседания).

Таким образом, по причинно-следственным признакам электрокинетические явления в дисперсных системах делят на две группы. К первой группе относят явления, при которых относительное движение фаз обусловлено электрической разностью потенциалов; это электроосмос и электрофорез. Ко второй группе электрокинетических явлений принадлежат потенциал течения и потенциал седиментации, при которых относительное движение фаз вызывает возникновение электрической разности потенциалов. Наибольшее практическое применение получили электрофорез и электроосмос.

Причина электрокинетических явлений в том, что на поверхности есть двойной электрический слой, имеющий диффузное строение и это, приводит к тому, что фаза и среда заряжены противоположно. Т.к. частицы стремятся уменьшить поверхностную энергию, то все они стремятся адсорбироваться на поверхности.

Количественной характеристикой электрокинетических свойств коллоидных растворов является электрокинетический потенциал.

#### **2.4.1. Электрокинетический потенциал**

Протекание электрокинетических явлений в дисперсных системах возможно при наличии на границе раздела фаз двойного электрического слоя, имеющего диффузное строение [21]. При относительном смещении фаз происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения (рис.2).

Например, разрыв двойного слоя может произойти вследствие седиментации или броуновского движения частиц дисперсной фазы. Плоскость скольжения обычно проходит по диффузному слою, и часть его ионов остаётся в дисперсной среде. В результате дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом. Дзета-потенциал, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия. Т.к. плоскость скольжения может находиться на разном расстоя-

нии от межфазной поверхности, а это расстояние зависит от скорости движения фаз, вязкости среды, природы фаз и других факторов, то соответственно от всех этих факторов зависит и значение электрокинетического потенциала. Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение  $\zeta$ -потенциала:

$$\phi = \phi_{\delta} e^{\kappa x}$$

$$\ln \zeta = \ln \phi_{\delta} - \kappa \ell = \ln \phi_{\delta} - \ell k \sqrt{\frac{\Sigma c_0 z^2}{\epsilon T}} \quad (44)$$

При подобных оценках обычно принимают, что  $\phi_{\delta} \approx \phi_0$ . Из данного соотношения следует, что понижение температуры, введение в систему индифферентного электролита (специфически не взаимодействующего с поверхностью) и увеличение заряда его ионов ведут к уменьшению электрокинетического потенциала. Этот потенциал будет снижаться и с уменьшением диэлектрической проницаемости среды, например, при добавлении в водный раствор спиртов, эфиров и других органических веществ.

Электрокинетический потенциал, безусловно, сильно зависит от природы поверхности контактирующих фаз. В этом отношении можно выделить два крайних положения: активные и инертные поверхности. Активную поверхность имеют полиэлектролиты – полимеры, содержащие неионогенные группы, степень диссоциации которых и определяет заряд поверхности. К веществам, имеющим поверхности с ионогенными группами, можно отнести и многие неорганические оксиды (оксиды кремния, алюминия, железа и др.). На таких поверхностях  $\zeta$ -потенциал может достигать высоких значений (100 мВ и более). Инертные поверхности (графит, масла и др.) лишены ионогенных групп, заряд на них возникает в результате специфической адсорбции ионов.

Специфическая адсорбция может вызвать и уменьшение  $\zeta$ -потенциала, если адсорбируются противоионы, т.к. они имеют заряд, противоположный заряду поверхности. Такая адсорбция может привести к перезарядке поверхности.

Значительное влияние на  $\zeta$ -потенциал оказывает рН среды, поскольку ионы  $H^+$  и  $OH^-$  обладают высокой адсорбционной способностью. Особа велика роль рН среды в тех случаях, когда в контакте с водным раствором находится амфотерное вещество и при изменении кислотности среды возможна перезарядка фаз.

Можно предполагать, что при разбавлении всякой коллоидной системы  $\zeta$ -потенциал должен возрасти, т.к. толщина двойного электрического слоя увеличивается в результате уменьшения концентрации противоионов в растворе. При разбавлении может наблюдаться десорб-

ция потенциалоопределяющего иона с поверхности дисперсной фазы, что должно приводить к падению  $\zeta$ -потенциала и соответственно  $\zeta$ -потенциала. Концентрирование коллоидной системы обуславливает, конечно, прямо противоположное действие. В каком направлении в итоге изменяется  $\zeta$ -потенциал при изменении концентрации коллоидной системы, очевидно, определяется тем, влияние какого из двух факторов – утолщения (сжатия) двойного электрического слоя или десорбции (адсорбции) потенциалоопределяющих ионов – в данном конкретном случае окажется сильнее.  $\zeta$ -потенциал дисперсной фазы тем больше, чем больше полярность растворителя, которая характеризуется его диэлектрической проницаемостью дипольным моментом. Определяемые с помощью электрокинетических явлений знак и значение  $\zeta$ -потенциала широко используется для характеристики электрических свойств поверхности. Например, при рассмотрении адсорбции, адгезии, агрегативной устойчивости дисперсных систем, структурообразования в материалах и других важных процессах.

При рассмотрении эффективности процессов, протекающих при очистке воды, важным фактором является понятие агрегативная устойчивость растворов. Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым сохранять определенную дисперсность в целом, что затрудняет процессы образования осадка. В связи с этим, основной задачей, решаемой при очистке воды, содержащей коллоидные частицы, является организация коагуляционных процессов, что позволяет увеличить эффективность фильтрации.

## **2.5. Коагуляция коллоидных растворов**

Если в коллоидных растворах силы притяжения у сталкивающихся друг с другом частиц больше, чем силы электростатического отталкивания ионных слоев, то это вызовет соединение частиц в более крупные агрегаты, т.е. приведет к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц называется коагуляцией. Её можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Эти воздействия или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения. Прибавление электролита к коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Коагуляция коллоидных растворов

электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие общие правила коагуляции:

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

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только его ион, который имеет заряд одноименный с зарядом противоионов мицеллы.

3. Коагулирующая способность иона зависит от его валентности. В соответствии с правилом Шульца-Гарди и законом «шестой степени Дерягина», коагулирующее действие оказывает противоион, и его коагуляционная способность возрастает пропорционально шестой степени заряда [16]. Ионы высшей валентности вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях (более низких порогах коагуляции), чем ионы низшей валентности. По сравнению с одновалентным ионом коагулирующая способность двухвалентного будет больше в несколько десятков раз, а трехвалентного – в несколько сот раз.

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

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал, и коагуляция наступает при его определенном критическом потенциале. В большинстве случаев критический потенциал равен 0,03 В. Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами – концентрационную и нейтрализационную коагуляцию. Первая наблюдается при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты называются индифферентными; они не должны иметь ионов, способных дестраивать кристаллическую решетку агрегата коллоидной мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется изоэлектрическим.

При критическом значении  $\zeta$ -потенциала начинается коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется. При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют

потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и, соответственно, уменьшается и  $\zeta$ -потенциал.

По теории коагуляции Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау, при броуновском движении коллоидные частицы свободно сближаются на расстояние  $10^{-5}$  см (в среднем), однако дальнейшему их сближению препятствует взаимное отталкивание противоионов диффузного слоя сблизившихся частиц и силы молекулярного взаимодействия между их поверхностями и молекулами воды. Под влиянием электростатических полей, создаваемых ионами, расположенными на поверхности коллоидных частиц, прилегающие к ним молекулы воды, сильнее поляризуются и располагаются более упорядоченно, что, в частности, усиливает связь не только между этими молекулами воды, но и между ними и коллоидными частицами. В результате прилегающий к частице слой воды приобретает особые свойства (повышенную вязкость и упругость), что препятствует объединению частиц.

Только очень малое число столкновений приводит к объединению частиц, поэтому многие золи устойчивы. Если же понизить величину заряда коллоидных частиц, то такие частицы будут легче и быстрее коагулировать. С наибольшей скоростью коагулируют коллоидные частицы, у которых заряд гранулы равен нулю, т. е. частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии. Отсутствие заряда у гранулы означает, что у частицы нет противоионов в диффузном слое и, следовательно, их водной оболочки.

При коагуляции из двух частиц золя, так называемых частиц первого порядка, образуется более крупная частица второго порядка, которая может объединиться еще с одной частицей первого порядка, образуя частицу третьего порядка, которая вновь присоединяет частицу первого порядка, и превращается в частицу четвертого порядка и т. д.

Крупные агрегаты под действием силы тяжести начинают опускаться на дно сосуда. Происходит процесс седиментации. Скорость седиментации зависит от размеров и плотности частиц, от их заряда, вязкости раствора и т. п. Частицы, находящиеся в изоэлектрическом состоянии, оседают быстрее, так как заряд не препятствует их коагуляции и седиментации. Для ускорения процесса широко используются центрифуги. Развивающаяся в них центробежная сила заставляет частицы оседать быстрее. При достаточном числе оборотов удается осадить даже некоагулированные частицы.

### 2.5.1. Скорость коагуляции

Количественной характеристикой процесса коагуляции является скорость коагуляции. Скорость коагуляции, подобно скорости химической реакции, определяется уменьшением числа коллоидных частиц в единице объема коллоидного раствора за единицу времени.

Самопроизвольная коагуляция многих золь характеризуется низкой скоростью. Увеличения скорости коагуляции можно добиться повышением температуры раствора, повышением концентрации золя и добавлением электролита. Так, Шульце и Гарди установили, что коагулирующее действие электролитов зависит от величины заряда иона, который противоположен заряду коллоидной частицы [17]. При достаточной концентрации электролита практически все противоионы окажутся в адсорбционном слое, заряд частицы снизится до нуля; отсутствие диффузного слоя обусловит значительное понижение давления расклинивания, и коагуляция пойдет с максимальной скоростью. Вещество, коагулирующее дисперсную фазу коллоидной системы, называется коагулянт, а ион, вызывающий этот процесс – коагулятором. Введение электролита в раствор сильно повышает общую концентрацию находящихся в нем ионов, что создает благоприятные условия для поглощения заряженными коллоидными частицами ионов противоположного знака. Таким образом, первоначальный заряд частиц уменьшается до критического значения и золь коагулирует. Минимальное количество электролита, вызывающее появление хлопьев, называется порогом коагуляции  $\gamma$ , который выражается в ммоль/л и соответствует сжатию двойного электрического слоя до такой степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания. Гарди установил, что коагулирующим действием в электролите обладают только те ионы (коагуляторы), которые несут заряд, по знаку одноименный с зарядом противоиона коллоидной частицы. Противоионом в нашей коллоидной частице будет ион хлора, следовательно, коагулирующими свойствами будут обладать анионы. Из перечисленных в условии солей это будут анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его степень окисления (правило Шульце-Гарди). Для расчета порога коагуляции Дерягин и Ландау дают формулу (45):

$$\gamma = C \varepsilon^3 (kt)^5 / A^2 e^5 z^6 \quad (45)$$

где  $C$  – константа, зависящая от отношения зарядов катиона и аниона,  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $A$  – константа ван-дер-

ваальсового притяжения,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $z$  – валентность иона коагулятора.

Из уравнения следует, что значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов относятся как  $\gamma=1:(1/2)^6:(1/3)^6$  или 1:0,016:0,0013. Порог коагуляции является относительной характеристикой устойчивости золя по отношению к данному электролиту, так как он зависит от природы коагулируемого золя и иона коагулятора, а также от концентрации золя. Из формулы видно, что порог коагуляции не зависит от потенциала поверхности частицы, но зависит от ван-дер-ваальсовой постоянной  $A$ , от  $\varepsilon$ , температуры и валентности иона коагулятора. Ион-партнерна коагуляцию оказывает малое влияние, несколько изменяя значение коэффициента  $C$ .

### 2.5.2. Механизм коагулирующего действия электролитов

Чем больше заряд коагулирующих ионов, тем сильнее они сжимают диффузный слой противоионов. Однако коагулирующее действие электролитов не сводится только к сжатию диффузного слоя. Одновременно протекает избирательная адсорбция на коллоидной частице тех ионов добавленного электролита, которые имеют заряд, противоположный грануле. Чем выше заряд ионов, тем интенсивнее они адсорбируются. Происходящее в адсорбированном слое накопление ионов, заряженных противоположно частице, сопровождается соответственным уменьшением дзета-потенциала и, следовательно, диффузного слоя.

Помимо сжатия диффузного слоя и адсорбции ионов, при коагуляции золь электролитами происходит процесс ионообменной адсорбции, при котором противоионы адсорбционного слоя обмениваются на одноименно заряженные ионы добавленного электролита. Если заряд последних выше, чем у противоионов, то такая замена приводит к значительному понижению дзета- потенциала.

Таким образом, все три процесса, уменьшающие заряд гранулы и ее коагуляцию, протекают тем эффективнее, чем выше заряд коагулирующего иона. Это частично позволяет объяснить разницу в коагулирующем действии ионов с различными величинами зарядов. Основная причина коагуляции частиц заключается не столько в достижении некоторого (для всех случаев постоянного) критического дзета-потенциала, а в таком понижении расклинивающего давления, которое перестает препятствовать объединению частиц. Необходимое понижение этого давления достигается уменьшением диффузного слоя, что в свою оче-

редь ведет к соответствующему понижению величины дзета-потенциала.

## 2.6. Коагуляция в процессах водоподготовки

В природных водах, служащих источником водоснабжения большинства регионов России, основными примесями являются ионы железа, кремния и органические вещества гумусового происхождения, способствующие образованию коллоидных систем, имеющих отрицательный заряд поверхности дисперсной фазы.

Наличие коллоидов в воде затрудняет процессы водоподготовки. Удаление их фильтрованием воды через какие-либо механические фильтры невозможно, так как размеры коллоидных частиц слишком малы. Поэтому, удаление коллоидных частиц из растворов проводят коагуляцией.

Коагуляция в коллоидных растворах осуществляется с помощью специальных реагентов коагулятов, обычно сульфатов алюминия или железа. Эти соли, вводимые в определенных количествах в очищаемую воду, подвергаются гидролизу с образованием соответствующих трудно растворимых гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Последние в процессе образования дают коллоидные растворы, частицы которых несут заряд, обратный по знаку заряду органических коллоидных частиц, т.е. положительный.

В результате осуществляется процесс взаимной коагуляции: при взаимодействии двух коллоидных систем происходит уменьшение заряда, дегидратация и, наконец, укрупнение частиц. Образующиеся при этом крупные хлопья могут быть легко удалены с помощью фильтрования.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, предназначенной для водопроводной сети. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия или железа, которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием коллоидных растворов гидроксидов. Частицы этих зольей обычно имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидных частиц, присутствующих в воде. Золи разного знака заряда вызывают взаимно коагуляцию друг друга и осаждаются. В сточных водах ряда производств содержатся коллоидные растворы (эмульсии) нефтепродуктов. Эти эмульсии разрушают обработкой сточных вод солями щелочноземельных металлов.

В следующем разделе представлены современные способы водоподготовки, физические методы воздействия на водные растворы, при-

водящие к наработке активных частиц, влияющих как на кинетические, так и на термодинамические параметры химических реакций.

## ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ВОДОПОДГОТОВКИ

В настоящее время, наряду с традиционными способами очистки воды – аэрацией, отстаиванием и фильтрованием ведется поиск новых современных технологий обработки воды. Это связано с тем, что традиционные технологии, разработанные в 30–40 годы, не рассчитаны на очистку воды, загрязненной новыми продуктами антропогенного и техногенного происхождения.

Кроме того, наличие небольших населенных пунктов, вахтовых поселков и их удаленность от основных транспортных магистралей, требует создания недорогих установок безреагентной очистки воды с минимально возможным энергопотреблением. Потребность в таких системах существует не только в России, но и во многих развивающихся странах СНГ, Китая, Кореи и др.

Современные способы водоподготовки и очистки основаны, как правило, на безреагентных технологиях или технологиях, в которых реагенты производятся непосредственно в процессе обработки воды. Наибольший интерес представляют технологии, основанные на активации воды физическими методами. При реализации таких процессов сама вода является реагентом для удаления некоторых видов примесей.

В настоящем разделе будут рассмотрены некоторые способы обработки воды, такие как электрокоагуляция, озонирование, электроразрядные технологии, УФ-воздействие, кавитация, магнитная обработка, радиационная обработка и продвинутое окислительные технологии (АОТ), заключающиеся в комплексном воздействии на воду нескольких факторов и показана возможность их использования для вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии.

### 3.1. Электрокоагуляция

Широкое распространение на практике находит способ получения коагулянтов непосредственно в очищаемой воде [26, 27]. Осуществляется он в аппаратах электрохимической обработки воды – электрокоагуляторах, предназначенных для генерирования катионов металлов. Основным элементом электрокоагулятора является электродная ячейка, показанная на рис. 5.

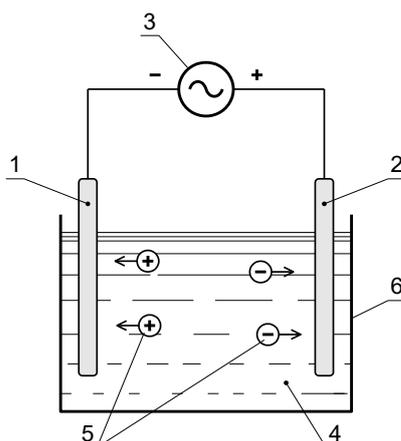


Рис. 5. Электродная ячейка:

1,2 – электроды, 3 – источник постоянного тока, 4 – водный раствор электролита

Ячейка образована двумя электродами 1 и 2, присоединенными к источнику постоянного тока 3. Положительный электрод является анодом, отрицательный – катодом. Межэлектродное пространство 4 заполнено водой, которая является электролитом (проводит электрический ток). Под действием приложенного напряжения в межэлектродном промежутке происходит движение заряженных частиц 5 – протекает ток. К аноду перемещаются частицы-носители отрицательного, к катоду – положительного заряда. У электродов заряженные частицы теряют свой заряд – нейтрализуются.

Движение заряженных частиц в воде называется электрофорезом. В электрофорезе участвуют частицы различной природы, включая грубодисперсные (пузырьки газа, частички глины и др.), полярные частицы, но главную роль в переносе зарядов играют ионы, обладающие большей подвижностью. К полярным частицам относятся и молекулы воды.

На электродах происходят основные процессы электролиза, в которых участвуют как молекулы воды, так и полярные частицы из числа водных примесей. Продуктами электродных реакций являются газообразный водород и кислород, образующиеся при разрушении молекул воды, катионы металлов, в случае применения растворимых металлических анодов, молекулярный хлор и другие. Некоторые из них, вступая затем в химическое взаимодействие между собой и с водными загрязнениями в межэлектродном пространстве, обеспечивают дополнительную химическую очистку воды. Эти вторичные процессы, в отличие от первичных (электродных), называются объёмными. В результате объёмных процессов в межэлектродном пространстве формируются хлопья гидроксидов металлов.

В качестве электродных материалов чаще всего используют алюминиевые или железные пластины, которые устанавливают в пакеты на расстояние 10–12 мм друг от друга. Электродные пластины присоединяются к источнику электропитания по монополярной или по биполярной схеме, которые показаны на рис. 6.

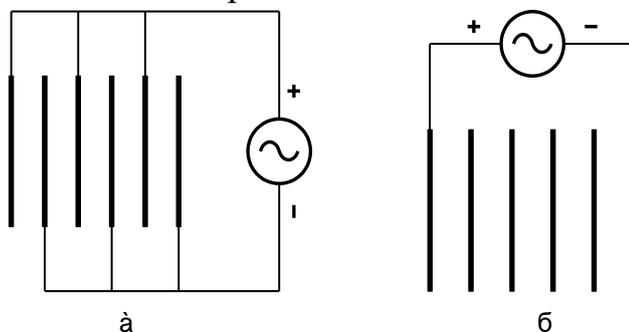


Рис. 6. Схемы соединения электродов:  
а – монополярная, б – биполярная

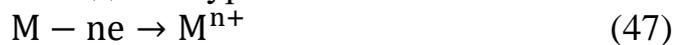
При биполярном соединении каждый электрод работает одной поверхностью как анод, а другой – как катод. Биполярная схема требует меньшего количества присоединений электродов к подводящей шине, но при этом увеличивается напряжение  $U_3$ , подводимое к электрокоагулятору. Если, при монополярном присоединении напряжение, подаваемое на одну ячейку  $U_я$  равно  $U_3$ , то при биполярном  $U_3 = n \cdot U_я$ , где  $n$  – количество ячеек, шт.

Процесс растворения металла подчиняется закону Фарадея :

$$G = AIt \quad (46)$$

где  $A$  – электрохимический эквивалент вещества.  $A = M_э / F$ , где  $M_э$  – химический эквивалент вещества,  $F$  – постоянная Фарадея равная 96500 Кл/моль.

Под действием электрического тока происходит электрохимическое растворение металлических анодов по уравнению:



где  $M$  – символ металла;  $n$  – его валентность.

На алюминиевых анодах протекает следующая реакция:



На анодах из стали:



Так как реакция протекает в водной среде, то часть железа у анода окисляется до 3-х валентного:

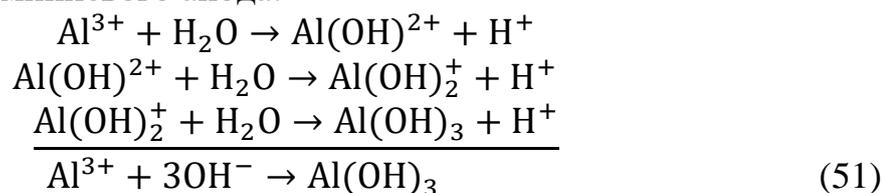


Таким образом, в результате поступления в воду требуемого количества катионов железа или алюминия возникает та же ситуация, что, что и при обработке воды коагулянтами: солями железа или алюминия.

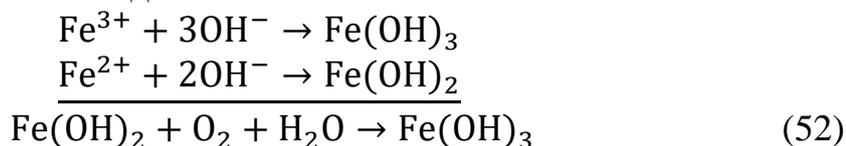
Второй этап коагуляции сводится к химическому процессу образования нерастворимых гидроксидов металлов, их кристаллизации с последующим формированием хлопьев, способных адсорбировать мелкодисперсные примеси воды.

Образование нерастворимых гидроксидов происходит в несколько этапов.

В случае алюминиевого анода:



В случае железного анода:



Процесс хлопьеобразования в электрокоагуляторах протекает значительно интенсивнее, чем в камерах хлопьеобразования при реагентной коагуляции, что объясняется положительным влиянием электрофореза на сближение коллоидных частиц и укрупнение частиц гидроксидов.

Благоприятные условия электрокоагуляции позволяют уменьшить дозы металла, необходимые для очистки, в сравнении с дозами при реагентной коагуляции на 20 % и более [26].

Помимо использования электрокоагуляции для дестабилизации коллоидов и флокуляции грубодисперсных примесей, метод применим в схемах очистки воды от ионов тяжелых металлов. Это становится возможным в результате повышения рН воды при электролизе до значений, когда металлы переходят в состояние нерастворимых гидроксидов и осаждаются совместно с гидроксидами железа. В табл. 17 приведены значения водородных показателей, необходимых для осаждения некоторых металлов [28]. Если при электролизе повышение рН оказывается недостаточным, необходимо увеличить водородный показатель воды перед электролизером путем подщелачивания едким натрием. Электрокоагуляция может обеспечивать высокую эффективность очистки для некоторых типов вод и обладает существенными преимуществами перед реагентной коагуляцией. Это, прежде всего: отсутствие

реагентного хозяйства, компактность установки, простота обслуживания, возможность полной автоматизации.

Таблица 17

*Водородные показатели осаждения гидроксидов металлов*

Гидроксид	Начало осаждения	Полное осаждение	Начало растворения	Полное растворение
Fe(OH) <sub>3</sub>	1,5–2,3	4,1	14,0	–
Al(OH) <sub>3</sub>	3,3–4,0	5,2	7,8	10,8
Cr(OH) <sub>3</sub>	4,0–4,9	6,8	12,0	15,0
Zn(OH) <sub>2</sub>	5,4–6,4	8,0	10,5	12–13
Fe(OH) <sub>2</sub>	6,5–7,5	9,7	13,5	–
Co(OH) <sub>2</sub>	6,6–7,6	9,2	14,1	–
Ni(OH) <sub>2</sub>	6,7–7,7	9,5	–	–
Cd(OH) <sub>2</sub>	7,2–8,2	9,7	–	–
Mn(OH) <sub>2</sub>	7,8–8,8	10,4	14,0	–
Mg(OH) <sub>2</sub>	9,4–10,4	12,4	–	–

Электрокоагуляция может быть использована для очистки воды от примесей в коллоидной форме. Для вод Западно-Сибирского региона характерно то, что коллоидные частицы имеют отрицательный заряд поверхности, что определяется значением дзета-потенциала ( $\zeta$ -потенциал). Обычно это значение составляет от -30 до -40 мВ. Согласно правилу Шульца-Гарди, появление в воде многовалентных катионов, обусловленных растворением анода в процессе электрокоагуляции, понижает устойчивость отрицательно заряженных коллоидов, так как уменьшается толщина противоионного слоя коллоидной частицы и понижается  $\zeta$ -потенциал.

### 3.2 Озонирование воды

Озонирование интенсивно внедряется для очистки питьевой воды и стоков благодаря ряду преимуществ озонирования перед традиционными технологиями, использующими другие окислители. Озон обладает относительно высоким окислительным потенциалом (табл. 18), позволяющим эффективно окислять широкий спектр веществ [29].

## Окислительный потенциал частиц

Частица	TiO <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	ОН	O	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
Окислительный потенциал φ, В	3,19	3,03	2,80	2,42	2,07	1,78	1,70	1,36

Озон не вносит вторичных загрязнений, его время жизни в воде составляет несколько десятков минут, после чего он превращается в кислород. Производство озона чаще всего осуществляется в электрическом разряде при атмосферном давлении по реакции:



Для генерации озона могут использоваться различные виды разрядов. Однако наиболее эффективным является барьерный разряд, когда в промежутке между электродами расположен диэлектрик с диэлектрической постоянной 2–10. Схема генератора озона барьерного типа показана на рис 7.

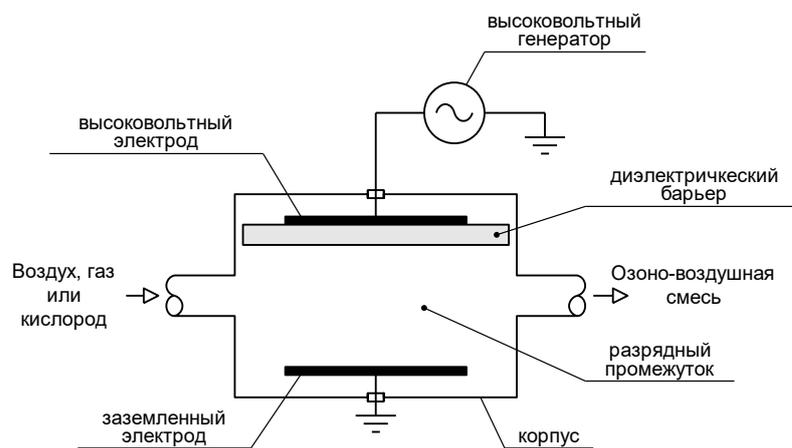


Рис. 7. Схема генератора озона

Генератор озона состоит из двух основных блоков: ячейка – реактор, где синтезируется озон и где расположена система электродов и источник питания, который обеспечивает необходимые параметры разряда. Генераторы озона на большие производительности собираются из большого числа ячеек, которые могут снабжаться электроэнергией от одного более мощного источника питания.

Электродные системы могут иметь различные конфигурации. Наиболее часто встречающиеся показаны на рис. 8 [30].

Для создания разряда в традиционных озонаторах используют постоянное, переменное или высокочастотное напряжение. Используются несколько типов электрических разрядов, таких как тихий, барьерный,

объемный барьерный, поверхностный, дуговой, коронный. Каждый из перечисленных типов разрядов генерирует различное количество озона, в зависимости от конструкции озонатора.

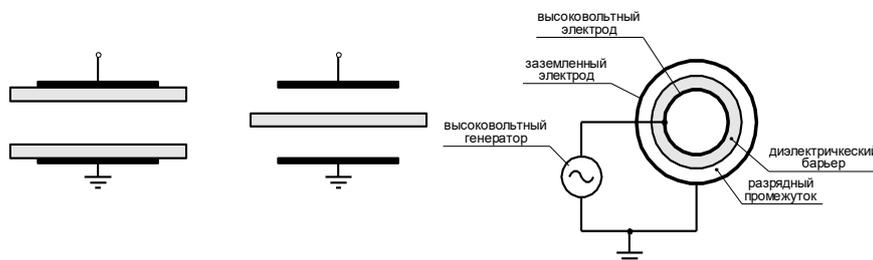


Рис. 8. Конфигурации электродных систем барьерного разряда

Как правило, выход озона зависит от влажности воздуха (кислорода). Эффективная генерация озона требует глубокой осушки газа. Водородосодержащие радикалы (основным из которых является ОН), образующиеся при повышенной влажности, отравляют производство озона, снижая эффективность озонаторов. Повышенная температура также снижает выход озона. При использовании воздуха в качестве газа для производства озона, образуются окислы азота, которые снижают концентрацию озона, и сами являются нежелательными продуктами [31].

В последнее время наибольшее применение находит импульсный барьерный разряд, в котором в качестве барьера может использоваться не только твердый диэлектрик, но и пленка воды. Для горения такого разряда к электродам прикладываются импульсы высокого напряжения амплитудой несколько десятков киловольт, наносекундной длительности, следующие с частотой 1000–2500 герц. В результате зажигается объемный разряд, отличающийся высокой степенью однородности. Характерными особенностями данных разрядов является малая плотность тока, невысокая температура, возможность создавать эти разряды при атмосферном давлении и слабое влияние влажности на характеристики разряда.

Растворимость озона в воде достаточно низкая, поэтому для эффективного растворения требуются специальные устройства, увеличивающие время контакта, площадь поверхности контакта, или обеспечивающие интенсивное перемешивание озона с водой. Схема обработки воды озоном показана на рис. 9. Как правило, озono-воздушная смесь диспер-

гируется и подается вводу в виде мелких пузырьков. Мелкие размеры пузырьков (0,1–1 мм) способствуют увеличению поверхности контакта озона с обрабатываемой водой, что повышает скорость растворения озона. Для интенсификации процесса диспергирования воды используют эжекторы (эмульгаторы) и разнообразные механические устройства [31]. На рис. 9. приведена одна из возможных схем обработки воды озоном, в которой используется диспергатор озона.

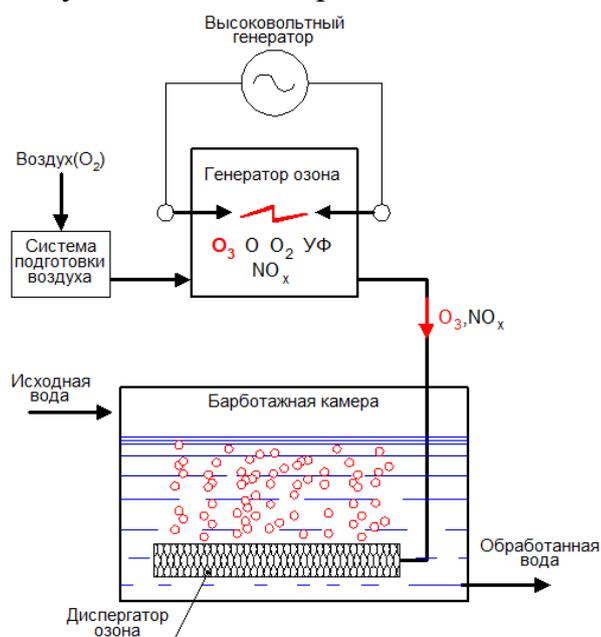
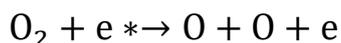


Рис. 9. Схема обработки воды озоном

Тем не менее, указанные приёмы не позволяют использовать озон на 100 %, т.к. растворение озона в воде является равновесным процессом. Не использованный озон разрушают термическим способом, в устройствах – деструкторах озона. Обработка воды озоном производится в барботажных колоннах (реакторах) высота которых может достигать 4 м.

В основе промышленного получения озона лежит реакция расщепления молекулы кислорода на атомы под действием электрических разрядов с последующим присоединением к молекуле одного атома кислорода [29].



Обычное слияние частиц в условиях разряда осуществляется как 3-х частичный процесс. Роль третьей частицы состоит в том, чтобы из си-

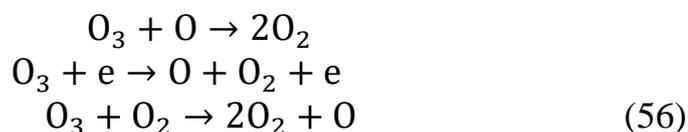
стемы унести избыточную энергию. В связи с этим, реакцию образования озона можно записать в следующем виде:



Роль третьей частицы в воздухе играет молекулярный азот, кислород или озон.

Внешняя энергия затрачивается на диссоциацию кислорода, тогда как образование озона идет с выделением теплоты. При образовании озона через диссоциацию минимально необходимая энергия составляет 5,16 эВ на 2 молекулы  $O_3$ , поэтому максимально возможная эффективность производства озона составляет: 2 молекулы  $O_3/5,16 \text{ эВ} = 0,69 \text{ кг}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$  [32].

Время жизни озона не велико. Основные реакции, приводящие к гибели озона, следующие:

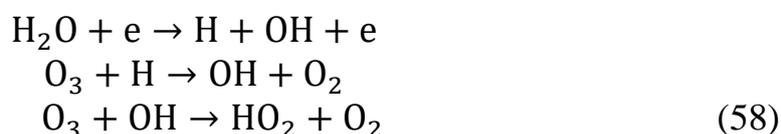


Константа гибели озона существенно зависит от температуры, тогда как константа его наработки определяется элементарными процессами и практически не изменяется.

Для получения озона используют воздух или кислород. При получении озона из воздуха параллельно реакциям образования озона, идут реакции образования окислов азота, которые, попадая в воду, ухудшают её качество.



В том случае, когда в воздухе или кислороде присутствуют пары воды, эффективность генерации озона снижается. Увеличиваются потери электроэнергии связанные с высокой электропроводностью воды и появляются дополнительные каналы гибели озона. Под действием разряда молекулы воды диссоциируют на Н и ОН, которые вступают в реакции с озоном.



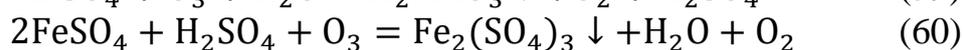
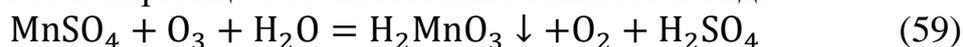
В генераторах озона достигнута концентрация озона до 12–15% по объёму в кислороде, и до 2 % в воздухе. Энергетическая цена озона составляет 200 г  $O_3/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$  в кислороде, и до 90 г  $O_3/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$  в воздухе, что существенно ниже теоретической оценки. При импульсном напряжении питания озонатора эффективность производства озона повышается на 20–50 %.

В целях улучшения качества воды озон используют, во-первых, как окислитель для перевода растворимых примесей в нерастворимые, фильтруемые осадки. И, во-вторых, озон используют для обеззараживания воды [33].

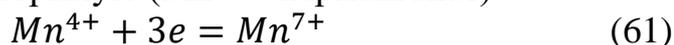
Выделяют два основных механизма химических реакций в воде с участием озона: непосредственное окисление озоном (медленный процесс, имеющий место при низких рН) и радикальный механизм с участием радикалов и активных частиц, образующихся при разложении и взаимодействии озона с водой (этот механизм начинает играть роль при нейтральных и щелочных рН). Радикалы и активные частицы реагируют с более широким спектром веществ, способствуя более полному их окислению.

В воде, содержащей примеси различного химического состава, в реакциях с озоном могут участвовать органические вещества, ионы переходных металлов, таких как железо и марганец.

Например, химические реакции взаимодействия растворимых соединений железа и марганца с озоном можно записать в виде:



Эффективность удаления железа при озонировании зависит от дозы озона: чем выше доза озона, тем меньше остаточная концентрация железа в очищенной воде. Во многих случаях даже при небольших дозах озона достигается практически полное удаление железа. Эффективность удаления марганца из воды различных водоисточников существенно отличается. При невысоких концентрациях марганца в воде отчетливо выделяется область оптимальных значений доз озона в интервале 0,5–2 мг/л. Концентрация марганца в воде в этих условиях уменьшается на 50–80 %. При увеличении дозы озона эффективность удаления марганца снижается, наблюдается повышение его концентрации. Это объясняется тем, что при оптимальной дозе озона степень окисления марганца такова, что он присутствует в воде в виде нерастворимых соединений гидроксида и диоксида ( $\text{Mn}^{4+}$ ), которые легко удаляются при фильтрации. При повышении степени окисления марганец из нерастворимой формы вновь переходит в растворимую ( $\text{Mn}^{7+}$  – перманганат).



Растворенный в воде озон может образовывать ряд активных частиц, из которых наиболее важными являются гидроксильный ( $\text{OH}^*$ ) и озонидный ( $\text{O}_3^*$ ) радикалы. В водных растворах возможно также образование других активных частиц ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Однако несмотря на образование большого набора различных активных частиц с высокой

окислительной способностью, повлиять на эффективность очистки воды эти частицы не могут из-за малого времени жизни и низкой концентрации.

Таким образом, повышение эффективности производства и использования короткоживущих активных частиц является актуальной задачей, решение которой позволит создать высокоэффективные технологии очистки воды с более широкими возможностями.

Использование озонирования для удаления примесей коллоидных размеров является малоэффективным, поскольку дисперсная фаза в коллоидном состоянии характеризуется устойчивой степенью окисления ионов переходных металлов, будь то железо или марганец. Озонаторы применяются для увеличения эффективности окислительных процессов. Практические наработки показали, что после полного окисления ионов двухвалентного железа, устойчивость водных коллоидных растворов становится значительно выше. Это связано с тем, что при увеличении заряда ядра мицеллы электростатическое взаимодействие в структуре мицеллы становится более интенсивным, что приводит к увеличению устойчивости коллоидного состояния примесей.

### **3.3 Электроразрядная обработка воды**

Переход от традиционных методов озонирования воды к электроразрядной обработке водо-воздушной среды позволяет в значительной степени исключить недостатки, свойственные как традиционной электроимпульсной обработке жидкой воды искровым разрядом, так и традиционному озонированию.

Идея способа заключается в формировании электрического разряда с заданными параметрами непосредственно в водо-воздушном потоке. Такой подход дает возможность совместить производство необходимых активных частиц и воду, подлежащую обработке, в одном месте и в одно время. Кроме того, это решение позволяет обеспечить одновременное воздействие на очищаемую воду нескольких факторов: ультрафиолетового излучения, озона, импульсного электрического поля, а также различных активных частиц, в том числе и короткоживущих (атомарного кислорода, радикала ОН). Такое воздействие является более эффективным, так как реакционная способность у атомов кислорода во много раз выше, чем у озона, а радикал ОН является одним из самых активных промежуточных частиц (см. табл. 18). Созданные в достаточных количествах, эти частицы в результате последующих превращений способны разложить любое органическое вещество вплоть до полной минерализации (до  $\text{CO}_2$

и  $H_2O$ ) или до форм, легко подверженных биодegradации, а также окислить соли тяжелых металлов до высших форм окислов, которые легко могут быть удалены простейшей фильтрацией. Одна из возможных схем электроразрядной обработки воды показана на рис. 10.

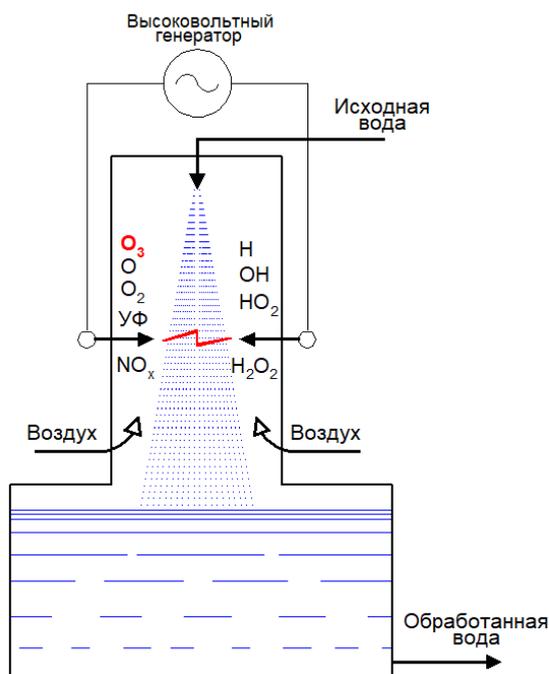


Рис. 10. Схема электроразрядной обработки воды

Основным элементом схемы является электроразрядной блок, который состоит из системы электродов и генератора наносекундных импульсов напряжения. Конструкция электродной системы показана на рис. 11.

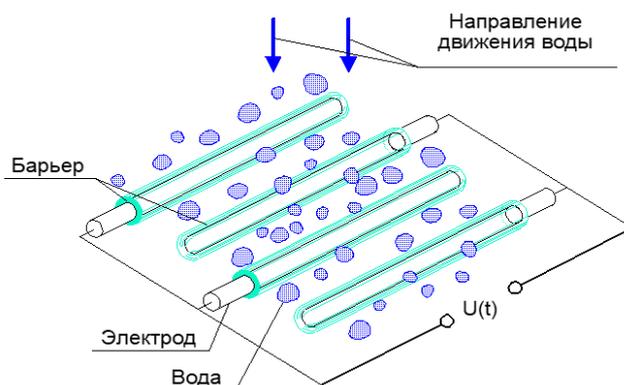


Рис. 11. Электродная система

Электроды в виде металлических стержней помещены в диэлектрические трубки, выполняющие роль диэлектрического барьера (в качестве барьера может использоваться и сама вода). При такой конструкции

электродов разрядный ток ограничен емкостью диэлектрического барьера. Это позволяет обеспечить равномерное распределение тока разряда по всему межэлектродному промежутку при длительности импульсов напряжения не более  $10^{-6}$  с. Расстояние между электродами  $d$  и амплитуда импульсов напряжения  $U$  могут быть выбраны из условия  $U/d=(4-10)10^3$  В/мм. Обработка воды при помощи барьерного разряда, когда в межэлектродном пространстве находится жидкая вода, становится возможной только с применением высоковольтных импульсов длительностью менее 0,5 мкс. При уменьшении длительности импульса возрастает концентрация электронов в области разряда, повышается эффективность производства озона и снижается количество оксидов азота, синтезируемых в разряде. На рис. 12 приведена расчетная зависимость эффективности производства озона и соединений азота, образующихся при импульсном барьерном разряде во влажном и в сухом воздухе в зависимости от концентрации электронов, которая определяется типом разряда и его параметрами. Расчет проводился для реальной системы, описанной выше. Видно, что имеется оптимальная концентрация электронов в разряде равная  $10^{14}-10^{15}$  см $^{-3}$ , когда производство озона становится более предпочтительным (окислы азота практически не производятся) во влажном воздухе, чем в сухом.

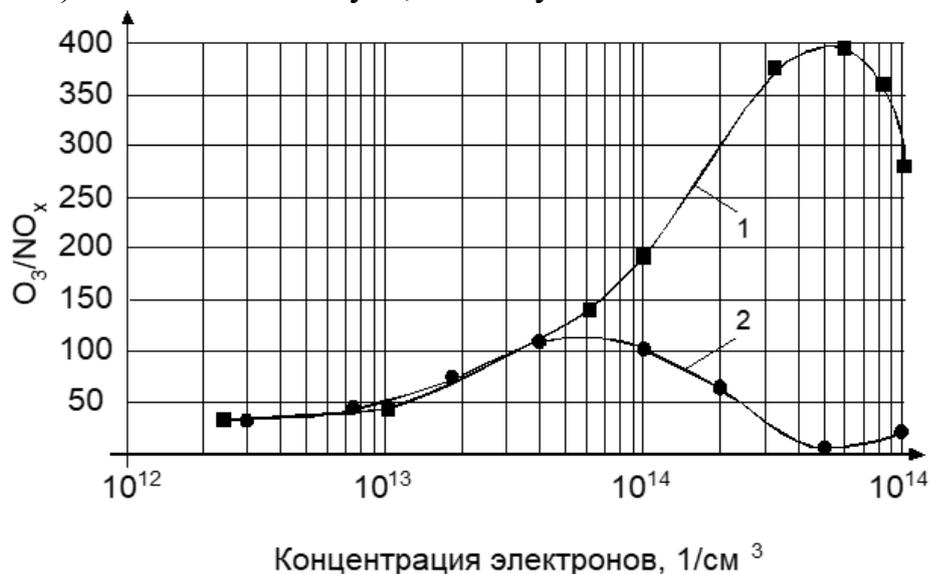


Рис. 12. Зависимость отношения концентраций озона и соединений азота, образующихся в разряде от концентрации электронов в разрядном промежутке:

1 – влажность 100 %, 2 – влажность 0 %

Кроме того, на коротких импульсах вода плохо проводит электрический ток, на много хуже, чем газ. На рис. 13 приведены стилизованные вольт-секундные характеристики воды и воздуха, которые показы-

вают, как меняется напряжение пробоя воды и воздуха в зависимости от длительности импульса напряжения. Вольт-секундные характеристики воды и воздуха пересекаются. Правее точки пересечения, на длинных импульсах, разряд будет развиваться преимущественно в воде, а левее точки пересечения, на коротких импульсах, разряд будет развиваться в воздухе.

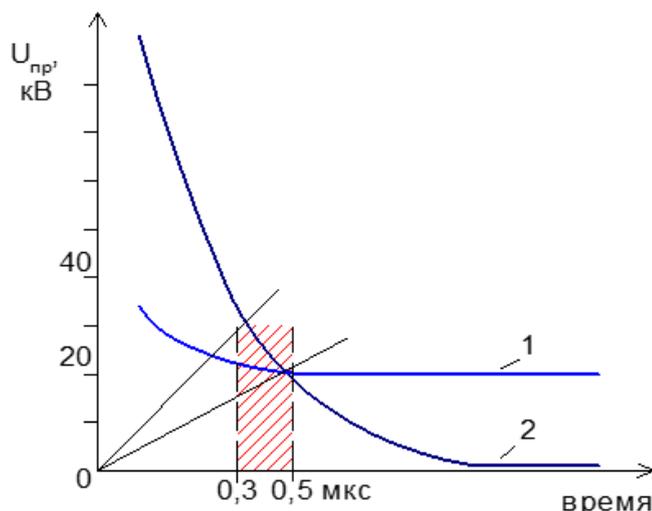


Рис. 13. Вольт-секундные характеристики:  
1 – воздух, 2 – вода

Электроразрядный способ обработки воды был реализован в водоочистном комплексе «Импульс», который разработан в Томском политехническом университете. Технология, используемая в комплексе «Импульс», воспроизводит процессы, происходящие в природе во время грозовой деятельности. Известно, что дождевая вода считается самой полезной для питьевых целей. При этом электроразрядные процессы, как природные, так и воспроизведенные в комплексе «Импульс», происходят не в воде, а в газовой фазе и вблизи поверхности капель воды. Таким образом, разряд не оказывает влияния на структуру воды, сохраняя её естественные свойства. Технологический процесс, используемый в комплексе «Импульс», представлен на рис. 14.



Рис. 14. Блок-схема технологического процесса, используемого в водоочистном комплексе «Импульс»

На рис. 15 показана типовая технологическая схема установки «Импульс» [34]. Основными узлами этой установки являются:

- аэратор;
- электроразрядный блок с источником питания;
- бак–реактор;
- пульт управления с необходимыми датчиками и приборами;
- перекачивающие насосы и насос для промывки фильтра;
- фильтр, трубопроводы, арматура и т.п.

В качестве аэратора используется противопоточная вентиляционная градирня. Входная вода распыляется эжектором Э1 и по хордовой насадке аэратора стекает сверху вниз. Воздух вентилятором подается навстречу потоку воды снизу вверх. Эжектор одновременно является первой ступенью озонирования. Здесь происходит и удаление из воды растворенных газов: углекислого, сероводорода и т.д. Для улучшения перемешивания воды и воздуха аэратор заполнен полиэтиленовыми призмами, полиэтиленовой стружкой, либо деревянными решетками. Поддерживающие решетки выполнены из дерева, либо из нержавеющей стали.

Электроразрядный блок представляет собой систему электродов, размещенных в нижней части аэрационной колонны. Электроды подсоединены к высоковольтному импульсному источнику питания.

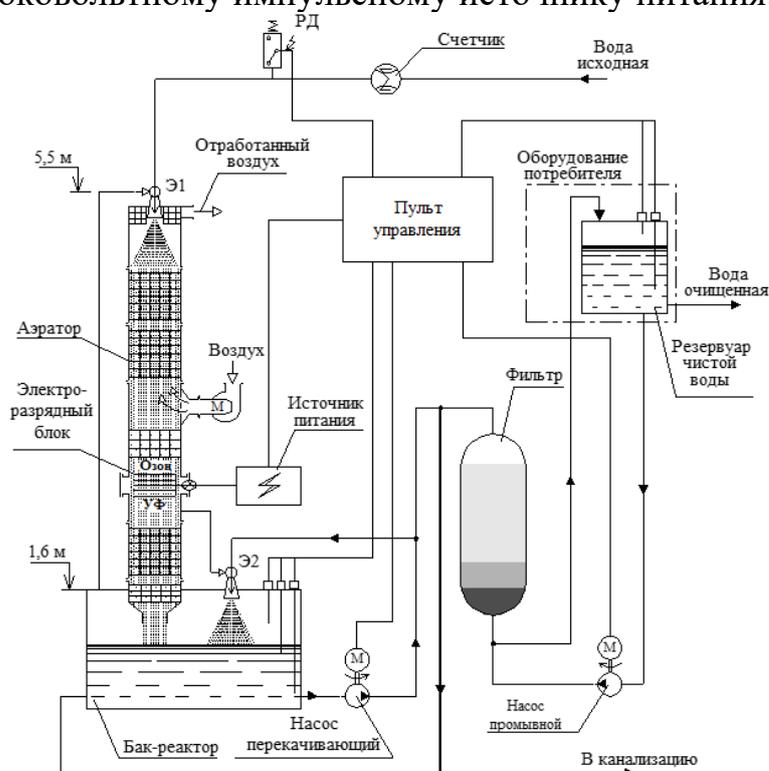


Рис. 15. Типовая технологическая схема установки «Импульс»

Аэратор и электроразрядный блок объединены в колонну. Высота колонн составляет 3,5–4,0 м. В тех случаях, когда аэратор не требуется, высота колонны уменьшается до 1,5–2,0 м. Колонна для удобства монтажа и обслуживания изготавливается из нескольких секций. Одна или несколько колонн, установленных на баке-реакторе, образуют модуль. Модульный вариант позволяет с минимальными затратами скомпоновать комплекс производительностью 100, 200 м<sup>3</sup>/час и более и разместить его (при необходимости) на существующих площадях.

На баке-реакторе установлен дополнительный эжектор Э2, который выполняет роль третьей ступени озонирования. Объем бака-реактора выбирается из условия, что вода, обработанная озоном, должна находиться в баке не менее 12 минут.

Обработанная по такой схеме вода хорошо осветляется механическими фильтрами с зернистой загрузкой. Чаще всего применяются стандартные напорные фильтры, а в качестве фильтрующей загрузки используем традиционно применяемые в технологии водоочистки минералы – альбитофир, розовый песок (горелая порода) или дробленый кварц. Промывка фильтров производится обратным током чистой воды без использования каких-либо реагентов.

Установки успешно работают на предприятиях г. Томска, Томской области и в других регионах России. Следует отметить, что при обработке воды, содержащей примеси в коллоидном состоянии производительность установок, использующих электроразрядную схему обработки воды, значительно снижается. Это связано с тем, что основное назначение электроразрядной обработки состоит в интенсификации окислительных процессов и сохранении естественных свойств воды. Как уже говорилось в главе 3.2 при озонировании воды, интенсивное окисление ионов переходных металлов (железо, марганец) приводит к увеличению устойчивости коллоидного состояния примесей.

В связи с тем, что основной характеристикой примесей коллоидных размеров является наличие заряда на поверхности частиц (электростатический потенциал), вероятно, имеется возможность создания таких параметров разряда, при которых будет происходить изменение этого показателя, что приведет к снижению коагуляционной устойчивости примесей.

### **3.4 Радиолит**

Радиационная обработка воды предполагает воздействие на воду электронов с высокой энергией (300–500 кЭв) [35]. Обработка воды пучком электронов во многом аналогична природе явлений, наблюдаемых в электроразрядных технологиях: основными реакционными субстанциями выступают окислители ( $O_3$ , ОН-радикалы) и восстановители (водород и гидратированные электроны). Кроме того, может иметь место прямая диссоциация примесей. Обработка электронными пучками пока не нашла широкого применения в технологиях очистки воды вследствие больших капитальных затрат, недостаточной надежности аппаратуры и жестких требований безопасности.

Исследования и технологические разработки в рассматриваемой области прикладной радиационной химии проводятся в следующих направлениях: 1) радиационная обработка природных вод; 2) радиационная очистка промышленных сточных вод; 3) радиационная обработка осадков сточных вод и избыточного активного ила; 4) радиационная очистка выбросных газов. В первых трех направлениях обычно изучают как очистку, так и обеззараживание облучаемых объектов. В отдельных случаях (например, в случае сточных вод животноводческих комплексах) радиационная обработка используется преимущественно с целью обеззараживания.

Схема обработки природной воды перед хозяйственно-питьевым применением состояла в следующем. Вначале вода подвергается очистке, в основном, от органических веществ, которые обуславливают повышенную цветность, привкусы и запахи. Обычно с этой целью вода обрабатывается коагулянтом. Взвесь, образовавшаяся при коагуляции, отстаивается и отфильтровывается. Затем осуществляется обеззараживание воды жидким хлором, хлорной известью или озоном. Как видно, эта технологическая схема довольно сложна, да и к тому же удаление органических веществ обычно неполное. Поэтому было предложено для разложения органических веществ и обеззараживания природной воды использовать ионизирующее излучение.

В настоящее время известно большое количество исследований и разработок по радиационной (преимущественно электронно-лучевой) очистке природных и сточных вод.

Ионизирующее излучение образует в воде электроны, свободные радикалы ( $\bullet OH$ ), ионы, возбужденные частицы, атомы Н, которые взаимодействуя с присутствующими загрязняющими веществами, инициируют их химические превращения (например, выпадение в осадок в виде оксидов, гидроксидов, солей). Радикалы  $\bullet OH$  инициируют окислительное разложение загрязняющих веществ, а гидратированные е и Н –

восстановительное разложение. Кроме того, ионизирующее излучение обладает стерилизующим действием. Радиационная обработка, как правило, приводит не только к разложению загрязняющих веществ, но и к обеззараживанию облучаемой воды.

Исследования на природной воде показали, что при дозе порядка 0,1 Мрад происходит обесцвечивание, дезодорация и обеззараживание питьевой воды, полное устранение запаха и значительное уменьшение вирусных интоксикаций в воде до уровня, соответствующего СанПиН «Вода питьевая» [36].

В случае промышленных сточных вод концентрации загрязняющих веществ, как правило, высокие. Поэтому для разложения этих веществ требуются большие дозы, что обуславливает высокую стоимость очистки. Это обстоятельство привело к разработке комбинированных методов, в которых электронно-лучевая обработка используется в сочетании с обычными методами: озонирование, коагуляция, адсорбция, биологическая очистка, флотация и т.п. В комбинированных методах основная часть загрязняющих веществ удаляется с помощью обычных методов, а электронно-лучевая обработка служит дополнительным инструментом для предочистки и доочистки. Пример применения комбинированных методов – электронно-лучевой обработки с последующей биологической очисткой – устранение поверхностно-активного, не разлагаемого биологически вещества – некаля (это смесь изобутилнафталинсульфонатов), употребляемого в качестве эмульгатора при производстве синтетического каучука. Метод нашел крупномасштабное использование, в Воронеже функционирует соответствующая установка с двумя электронными ускорителями [37].

Использование радиационного метода в комплексе с озонированием или коагуляцией приводит к глубокой очистке и обеззараживанию воды и обеспечивает ПДК на уровне европейского стандарта. Кроме того, радиационная технология имеет ряд других достоинств:

- одновременное воздействие на все показатели воды (органолептические, биологические, химические);
- отсутствие дорогостоящих расходных компонентов;
- многофакторное воздействие на все химические примеси;
- поражение микроорганизмов всех видов (бактерий, вирусов);
- простота управления степенью очистки посредством увеличения / снижения дозы облучения.

Экспериментальные исследования, выполненные с использованием импульсного электронного излучения с энергией электронов в импульсе 500 кэВ показали, что в диапазоне поглощенных доз 0,2–2,5 Мрад про-

исходит изменение химического состава воды и образование осадка, что свидетельствует об эффективности воздействия ионизирующего излучения на примеси в коллоидном состоянии [38]. Механизм такого влияния ионизирующего излучения можно объяснить тем, что при взаимодействии излучения с молекулами воды образуются несколько видов частиц. Во-первых, это гидратированный электрон  $e_{aq}$ . Это частица, которая обладает достаточной энергией, выходит за пределы электростатического поля и существует определенное время жизни, благодаря наличию гидратной оболочки. Во-вторых, это активные частицы, такие как ОН и Н радикалы. Эти частицы имеют иное пространственное распределение и время жизни.

Имеется достаточное количество аргументов в пользу преимущественного образования, как гидратированного электрона, так и ОН и Н радикалов. Согласно [38, 39], скорее всего, реализуются оба механизма образования различных частиц. Исследования, выполненные по облучению коллоидных растворов железа импульсным электронным излучением, позволяют рассмотреть механизм его воздействия на коллоидные системы с позиций образования  $e_{aq}$  и его взаимодействием с частицами дисперсной фазы. Так, согласно работе [35] время жизни гидратированного электрона при рН=7,2 составляет  $2,3 \times 10^{-4}$  с. Для объяснения механизма взаимодействия импульсного электронного излучения с раствором коллоидного железа проводили аналитические измерения концентрации ионов железа в растворе, позволяющие количественно оценить эффективность взаимодействия излучения с раствором. Модельные коллоидные растворы подвергали облучению в диапазоне доз 0,6...5 Мрад. В табл. 19 приведены изменения концентрации железа под действием излучения.

Таблица 19

*Изменение цветности и концентрации железа в зависимости от поглощенной дозы*

Измеряемый параметр	Поглощённая доза, Мрад.			
	0,00	0,60	1,30	2,44
Цветность, град.	255	217	190	157
Железо общее, мг/л	6,32	5,39	4,78	3,64

Из таблицы видно, что в диапазоне поглощенных доз 0,6–2,44 Мрад происходит изменение химического состава модельного раствора и образование осадка, что свидетельствует об эффективности воздействия ионизирующего излучения на исследованную систему. Основу механизма взаимодействия излучения с коллоидным раствором

железа составляет реакция взаимодействия гидратированного электрона с дисперсной фазой. Предложенный механизм может быть реализован и при облучении реальных сточных вод.

### 3.5     **Авансированные технологии**

Повышенные требования к качеству питьевой воды и постоянно растущее техногенное загрязнение как поверхностных, так и подземных источников требует использования новых технологий водоподготовки, позволяющих существенно повысить качество очистки воды и при этом не вносить в воду дополнительного загрязнения, вызванного добавлением химических реагентов. Среди используемых на сегодняшний день технологий по водоочистке большой интерес представляют технологии одновременного воздействия на обрабатываемую воду нескольких факторов (авансированные окислительные технологии), таких как ультразвук, ультрафиолетовое излучение и природные окислители (озон, перекись водорода и др.). В процессе многофакторной обработки суммарная эффективность воздействия на воду получается выше, чем при воздействии каждым из факторов в отдельности, т.е. проявляется синергетический эффект [40].

АОТ – advanced oxidation processes (technologies) – авансированные технологии, по которым ведутся интенсивные исследования, разрабатываются и внедряются установки.

АОТ – совокупность методов, позволяющих производить естественные окислители (в первую очередь гидроксильные радикалы) в объёме или на поверхности воды, участвующие в удалении примесей в процессах очистки воды.

К технологиям АОТ относят:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$  – технология PEROX PURE (80 установок в США и Европе).
2.  $\text{УФ} + \text{O}_3 + \text{катализаторы}$ .
3.  $\text{УФ} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  – технология ULTROX (30 установок в США).
4. Электроразрядные технологии (более 70 установок в России).
5. Ультразвук + УФ – технология CAVOX.

В условиях ужесточения законодательства технологии АОТ представляют существенный интерес. Экономический фактор является основной причиной поиска новых технологий АОТ с меньшими капитальными и эксплуатационными расходами.

### 3.6 Магнитная обработка воды

Магнитная обработка воды используется для снижения накипеобразования и коррозии на теплопередающих устройствах [41]. Механизм влияния магнитного поля на воду и ее примеси до настоящего времени окончательно не выяснен. Термодинамические расчеты и опытные данные свидетельствуют об отсутствии влияния магнитного поля на физико-химические показатели водных растворов и особенно дистиллированной воды. Однако имеются положительные результаты промышленного применения этого метода, в частности для устранения накипеобразования, для предотвращения инкрустации солей на стенках скважин при нефтедобыче.

Процесс осуществляется с помощью постоянных магнитов большой мощности. Магниты расположены в отдельной трубке, образуя магнитную систему, которая складывается из расстояния между магнитами, их мощности и направления силовых линий. Магнитный преобразователь не является фильтром для воды и не изменяет ее химического состава. Физическая суть магнитной обработки состоит в следующем.

Почти шарообразная молекула воды имеет заметно выраженную полярность, так как электрические заряды в ней расположены асимметрично. Каждая молекула воды является миниатюрным диполем с высоким дипольным моментом – 1,87 Дебая (Дебай – внесистемная единица электрического дипольного момента молекул). Полярность молекул воды, наличие в них частично не скомпенсированных электрических зарядов порождает склонность к группировке молекул в укрупненные «сообщества» – кластеры. Действие сил взаимного притяжения довольно слабые, поэтому диполи могут свободно отрываться от кластеров, примыкать к другим кластерам и т.д. Точно также кластеры могут образовываться вокруг примесей, присутствующих в воде. При этом несмотря на то, что молекулы воды могут свободно покидать кластеры и примыкать к соседним кластерам, в целом эта структура вполне стабильна. Таким образом, растворенные в воде соли постоянно окружены молекулами воды.

Например, ионы кальция, обуславливающие жесткость воды, не могут вступить во взаимодействие с другими примесями, чтобы осесть на их поверхности либо образовать иную химическую структуру, которая не выпадала бы в виде накипи. При нагревании кластерная структура становится нестабильной, молекулы воды больше не обволакивают примеси и растворенные соли могут свободно вступать в реакцию с другими солями. Так некоторые соли кальция при нагревании образуют

карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ , который и осаждается на нагревательных поверхностях в виде накипи.

Магнитная обработка воды приводит к разрушению кластерной структуры. Диполи попадают в резонанс, и кластерная структура молекул воды разрушается. Примеси освобождаются от водных кластеров и могут вступать во взаимодействие друг с другом. При этом уже в холодной воде ионы кальция начинают осаждаться на поверхности свободных примесей – центрах кристаллизации, образуя так называемые микрокристаллы.

Процесс этот лавинообразный – новые ионы кальция прикрепляются к уже осевшему кальцию на поверхности микрокристаллов. Таким образом, ионы кальция, уже осевшие на центрах кристаллизации, не выпадают в виде накипи на нагревательных поверхностях. Микрокристаллы остаются в толще воды и выносятся в дренаж. Более того – ионы кальция из уже выпавшей накипи начинают отрываться и присоединяться ко вновь образованным микрокластерам. Со временем старая накипь разрыхляется и полностью вымывается с поверхности труб и нагревательных элементов. Если же устройство магнитной обработки устанавливается на новое оборудование или на оборудование после очистки, то накипь не выпадает. Кроме того, с течением времени на поверхности труб образуется тонкая оксидная пленка, защищающая оборудование от коррозии.

## **ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ**

### **4.1. Характеристика подземных вод Томской области**

Несмотря на обилие водных объектов на территории Томской области – реки, озера и водохранилища, для питьевого водоснабжения используются, в основном, подземные воды [42-45]. Это связано с тем, что поверхностные воды являются экологически незащищенными от антропогенного воздействия. Однако, качество подземных вод в естественных природных условиях по ряду показателей не отвечают нормативным требованиям, что ограничивает их использование не только для питьевых целей, но и для хозяйственного потребления [46, 47]. Разнообразие химического состава подземных вод предполагает различные подходы при выборе технологии водоподготовки, как питьевой воды, так и воды для хозяйственных целей. Переработка воды подземных источников в питьевую является актуальной задачей настоящего времени.

Содержание примесей в подземных водах зависит от места расположения источника. В таблице 20 представлен химический состав подземных вод Томской области по основным показателям.

## Химический состав подземных вод Томской области

Показатели	Административно-территориальные единицы Томской области																	ПДК по Сан-ПиН 2.1.4.1074-01
	Ед. измерения	Александровский район	Асиновский район	Бакчарский район	Верхнетский район	Зырянский район	Каргасокский район	Кожевниковский район	Колпшевский район	Кривошеинский район	Молчановский район	Парабельский район	Первомайский район	Тегульдетский район	Томский район	Чаинский район	Шегарский район	
рН	ед. рН	6,5-7,4	7,1-7,3	7,2-7,5	6,8-7,2	7,1-7,7	6,5-7,2	7,2-7,9	6,4-8,5	7,2-7,4	5,8-7,5	6,7-7,2	6,6-7,2	6,8-7,1	7,1-7,5	6,8-7,3	6,4-7,5	6-9
Цветность	град	16-71	2-18	7,0-25,0	8-40	3,0-11,0	4,0-26,0	7-19	7,2-16,5	5-23	10-15	11,0-15,0	10-36	3-7	4-14	6-20	5,2-14,0	20
Жесткость	°Ж	1,6-4,3	3,9-9,9	7,8-10,0	1,3-7,0	2,8-9,3	3,0-10,9	7,5-10,6	2,0-6,5	7,1-8,6	2,2-8,3	5,0-7,8	6,5-8,8	5,9-6,9	2,8-7,8	7,3-8,8	2,0-4,5	7,0
ПО	мгО/л	2,0-11,5	1,0-3,5	1,9-5,6	3,2-5,8	0,7-3,8	4,2-9,8	1,8-5,5	0,6-8,4	1,7-6,4	3,2-9,7	3,3-9,0	1,0-3,0	0,5-1,5	0,2-2,5	3,5-6,5	0,6-3,3	5,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	мг/л	3,3-5,0	0,5-1,1	0,2-0,7	0,2-0,5	0,3-1,6	5,6-6,0	1,9-2,5	1,4-3,2	1,6-5,7	2,0-2,2	4,0-5,0	0,7-2,0	0,1-1,0	0,5-1,0	1,0-3,5	0,05-0,10	2,0
Fe		1,2-16,0	0,2-5,5	0,3-2,3	1,5-21,7	0,2-5,9	11,7-24,6	0,5-13,5	0,6-40,8	1,9-12,6	1,1-39,7	1,0-50,0	1,0-3,0	1,0-1,8	0,2-16,4	0,2-2,6	0,5-2,5	0,3
Si		10,0-15,8	5,5-14,0	5,5-8,9	14,0-25,0	9,0-14,0	9,7-19,8	5,6-13,0	7,8-12,6	7,6-16,4	7,3-27,3	12,0-16,5	2,0-5,0	9,6-17,2	8,4-15,0	7,6-18,0	4,4-13,0	10,0
Mn		0,1-1,2	0,01-0,43	0,01-0,49	0,1-1,5	0,1-1,0	0,1-2,7	0,05-0,25	0,1-1,0	0,1-0,5	0,1-1,0	0,1-0,7	0,1-0,4	0,1-0,8	0,1-0,5	0,1-0,4	0,1-0,9	0,1

Из таблицы 20 видно, что основной примесью, влияющей на качество подземных вод указанного региона, являются соединения железа. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Согласно [48], основной состав железной руды представлен лимонитом и железным шпатом. Лимонит представляет из себя смесь нескольких минералов, состоящих из гидроксида железа с преобладанием гетита ( $\text{FeOOH}$ ), а также оксидов кремния и алюминия. Железный шпат ( $\text{FeCO}_3$ ) состоит из  $\text{FeO}$  на 62,01 % и  $\text{CO}_2$  на 37,99 %. Согласно литературным данным [49] эффективное растворение железистых минералов происходит под действием уголекислоты и кислот гумусового ряда, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах Западной Сибири.

В работах [50, 51], показано, что железосодержащие подземные воды по способности к образованию фильтруемых осадков при аэрации, можно разделить на два типа. На рис. 16 представлена карта Томской области, на которой выделены синим цветом территория, для которой характерен I тип воды и красным цветом – территория, для которой характерна вода II типа.

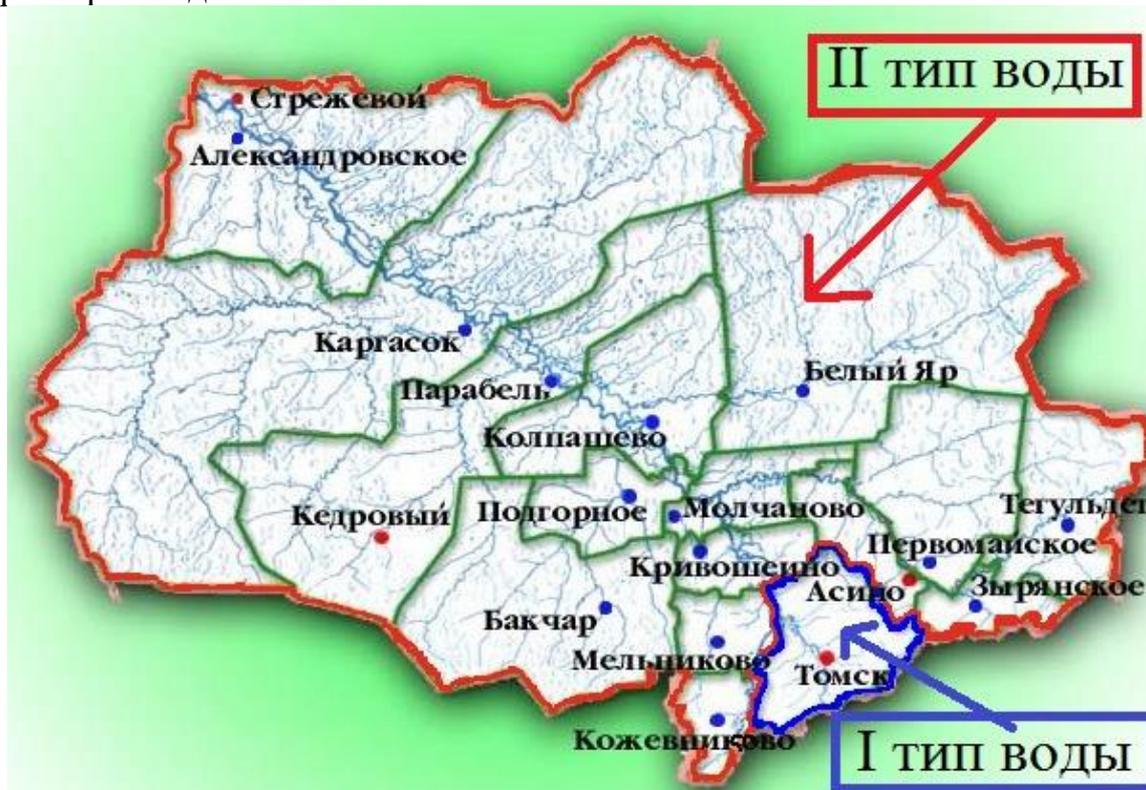


Рис. 16. Карта Томской области

Первый тип – это воды гидрокарбонатного состава, в которых железо находится в виде гидрокарбоната железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . В дальнейшем обозначим воду гидрокарбонатного состава, как вода I-го типа. В табл. 21 (колонка 3) приведен химический состав воды I-го типа.

Второй тип – это воды, в которых ионы железа находятся в присутствии растворенных органических веществ. В дальнейшем обозначим воду такого состава, как вода II-го типа. В табл. 21 (колонка 4) показан химический состав воды II-го типа.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) для воды I-го и II-го типа имеет отрицательное значение и находится в пределах от -40 до -120 мВ. Практически не удалось установить более узкий диапазон значений Eh, характеризующих воду I-го и II-го типа, который зависел от места отбора пробы. Отрицательное значение окислительно-восстановительного потенциала свидетельствует об отсутствии в подземных водах окислительной среды и, следовательно, о наличии ионов металлов в низшей степени окисления. Так для желесосодержащих подземных вод характерно наличие ионов железа только в двухвалентном состоянии. Наиболее характерными показателями воды I-го типа, кроме ионов железа, являются повышенная концентрации солей жесткости. Соотношение концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  в таких водах примерно 4:1, а содержание гидрокарбонатов находится в пределах от 280 до 800 мг/л. Количество органических веществ, определенных по значению перманганатной окисляемости, составляет 0,9–3,0 мг $\text{O}_2$ /л.

Таблица 21

*Химический состав и показатели скважинных вод Тмской области*

Компоненты и показатели	Единицы измерений	Вода I-го типа	Вода II-го типа
1	2	3	4
pH		6,8...7,7	6,0...7,0
Eh	мВ	-40...-120	-40...-120
Цветность	град.	10...45	30...150
Железо общее	мг/л	0,88...27,0	1,0...25,0
Натрий	мг/л	10,0...35,0	7,7...25,0
Калий	мг/л	0,8...10,0	1,32...5,0
Марганец (II)	мг/л	0,10...1,35	0,03...0,75
Гидрокарбонаты	мг/л	280,0...800,0	30,0...360,0
Жёсткость общая	моль/м <sup>3</sup>	4,5...13,0	0,5...6,0
Перманганатная окисляемость	мг $\text{O}_2$ /л	0,9...3,0	3,0...14,0

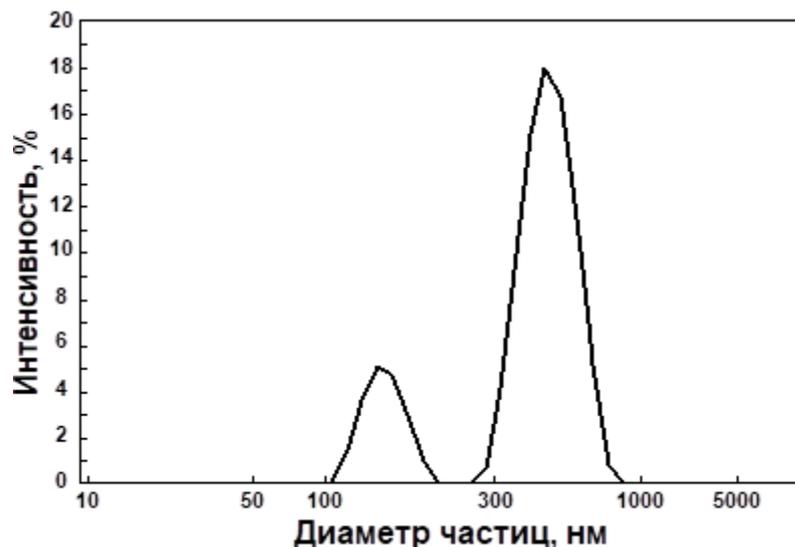
Компоненты и показатели	Единицы измерений	Вода I-го типа	Вода II-го типа
Кремний	мг/л	4,5...16,0	10,0...28,0
Аммиак и ионы аммония	мг/л	0,58 1,50	1,50...8,5
H <sub>2</sub> S	мг/л	Менее 0,05	0,05...1,5
Соотношение Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>		4:1	1:1 или 2:1
Медь	мг/л	0,002...0,040	0,003...0,140
Цинк	мг/л	0,00...0,082	0,0015...0,050
Свинец	мг/л	0,002...0,006	0,002...0,009

Вода II-го типа имеет более низкое значение pH, пониженное содержание солей жёсткости. Она отличается повышенной цветностью и большим значением перманганатной окисляемости, что указывает на присутствие органических примесей. Вода второго типа была исследована с позиций коллоидной химии. Для определения характеристик раствора, полученного после полного окисления Fe (II) и последующего фильтрования использовали анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Размер частиц в этом методе определяется по динамическому рассеянию света (угол рассеяния 173°). Результат измерения получается в виде числового распределения частиц  $\varphi(r)=dN/dr$ . По максимуму этого распределения находили моду –  $\delta_m$ , которую принимали за средний размер частиц, так как функции распределения были близки к нормальным логарифмическим. Возможность использования этого оборудования была представлена технологическим институтом г. Карлсруэ (Германия).

Значение  $\zeta$ -потенциала рассчитывали по уравнению Смолуховского из электрофоретической подвижности  $\mu$ :

$$\mu = \zeta(\varepsilon_0, \varepsilon)/\eta, \quad (62)$$

где:  $\mu$  – электрофоретическая подвижность,  $\eta$  – вязкость среды,  $\varepsilon_0$  – абсолютное значение диэлектрической проницаемости вакуума,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Электрофоретическая подвижность  $\mu$  определяется в этом методе при помощи техники доплеровского электрофореза. На рис. 17 приведено распределение частиц по размерам после фильтрации.



*Рис. 17. Распределение коллоидных частиц по размерам в воде II-го типа*

Из рис. 17 видно, что в фильтрате содержатся частицы двух типов – с максимумом распределения на 460 нм и на 130 нм. Значение  $\zeta$ -потенциала, измеренного на это же приборе, оказалось равным -28 мВ.

Полученный размер частиц дисперсной фазы позволил охарактеризовать воду II-го типа, как воду, содержащую примеси в коллоидном состоянии. Дальнейшие исследования физико-химических свойств подземных вод Томской области были выполнены в соответствии с современными теориями, позволяющими объяснить механизм формирования коллоидных систем в природных водах. Свойства коллоидных растворов могут являться определяющими при выборе технологии водоподготовки и очистки воды.

Мониторинг большого количества подземных вод Томской области, отобранных на глубине 80–120 м, позволил выделить примеси, которые являются наиболее значимыми в формировании и образовании частиц в коллоидном состоянии. Во-первых, это железо, которое в подземных водах находится в виде иона Fe(II). В процессе окисления образуется малорастворимый гидроксид железа (III) в виде классического коллоида, свойства которого хорошо изучены [16, 23]. Во-вторых – органические вещества гумусового происхождения, концентрация которых отражена в табл. 21 в строке «перманганатная окисляемость», которые способствуют образованию стабильных железосодержащих коллоидных систем [52, 53, 54]. В-третьих – соединения кремния, которые также могут участвовать в образовании коллоидных соединений, как с соединениями железа, так и с органическими веществами [55]. На основании этого было предположено, что в формировании дисперсной фазы

коллоидных размеров в подземных водах Западно-Сибирского региона участвуют соединения железа, кремния и гумусовые органические вещества.

Для разработки новых, более эффективных способов очистки необходимы данные о составе примесей на всех уровнях: атомном, молекулярном и фазовом, о строении молекул и коллоидных частиц и их взаимодействии с водой. Прямое определение этих характеристик в природных водах не всегда возможно и продуктивно вследствие сложности состава, что не позволяет однозначно связать их со свойствами системы. В этом плане более удачным представляется экспериментальное моделирование изучаемых систем и их сравнение с природными.

Экспериментальное моделирование химического состава дисперсной фазы подземных вод заключалось в подборе количественного соотношения железа, кремния и гумусовых органических веществ, участвующих в образовании устойчивого коллоидного раствора.

Для синтеза и аналитических исследований в работе использовали реактивы  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а.» и дистиллированную воду. В работе использовали органические вещества, выделенные из торфяных болот Томской области, предоставленные ГНУ Сибирским НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии, г. Томск, концентрацию которых оценивали хроматографическими методом по содержанию растворенного органического углерода – DOC (Dissolved Organic Carbon) и варьировали разбавлением исходных растворов в интервале от 0,05 до 4,0 мг/л. Молярная масса органических веществ определена с помощью метода гель-хроматографии [56]. Использованные нами образцы содержали фракции от 200 до 20000 Да<sup>1</sup>.

Содержание железа и кремния в растворе определяли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES фирмы Varian. Водородный показатель измеряли с использованием многофункционального аппарата WTW Miltiline P4. Распределение частиц по размерам и значения  $\zeta$ -потенциала в исследуемых модельных растворах исследовали на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), принцип работы которого описан ранее. Устойчивость синтезированных растворов оценивали по изменению оптической плотности раствора в максимуме поглощения при 400 нм, изменению концентрации коллоидного железа в растворе, значению  $\zeta$ -потенциала и размерам частиц.

---

<sup>1</sup> Дальт́он, – внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц. Атомная единица массы выражается через массу нуклида углерода <sup>12</sup>C и равна 1/12 массы этого нуклида.

В табл. 22 представлены экспериментальные результаты зависимости концентрации коллоидного железа в модельном растворе от соотношений ионов кремния и гуминовых веществ, которые получены после фильтрования раствора через бумажный фильтр «синяя лента». При увеличении концентрации гуминовых веществ и концентрации кремния в растворе, концентрация коллоидного железа стремится к значению 5,6 мг/л. При мольном отношении железо – кремний – гуминовые вещества равном (1:7:2), ионы железа полностью переходят в коллоидное состояние, и система становится устойчивой. Установлено, что даже при минимальной концентрации органических веществ, равной 0,05 мг/л и концентрации ионов железа, равной 5,6 мг/л обеспечивается образование защитного слоя на поверхности коллоидных частиц железа, что препятствует его коагуляции [57].

Таблица 22

*Влияние ионов кремния и гуминовых веществ на концентрацию коллоидного железа*

Гуминовые вещества, мг/л	[Si]=5 мг/л	[Si]=10 мг/л	[Si]=20 мг/л
	Концентрация коллоидного железа, мг/л		
1,1	0,2	0,2	5,6
2,2	0,7	2,2	5,6
5,0	2,1	2,5	5,6

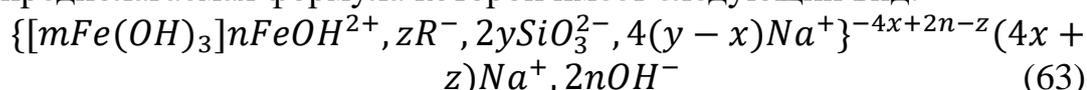
Полученные экспериментальные результаты объясняют трудности практического использования установок водоподготовки на территории северных районов Западной Сибири. Мониторинг подземных вод показал, что в железосодержащих подземных водах, содержащих органические вещества и ионы кремния, всегда образуется коллоидное железо не способное к коагуляции, что и вызывает проблемы при водоподготовке.

#### **4.2. Устойчивость коллоидных соединений железа**

Для изучения факторов, влияющих на коагуляционную устойчивость подземных вод, содержащих коллоидное железо, использовали полученные модельные растворы состава железо – кремний – гуминовые вещества в мольном соотношении (1:7:2). Измеренное значение дзета-потенциала для модельного раствора составило значение  $-32 \pm 2$  мВ, что близко к таковому для реальных вод, которое в зависимости от места отбора пробы составляет в пределах от -23 мВ до -42 мВ.

Согласно литературным данным [58], при значениях дзета-потенциала близким к нулю, коллоидная система способна коагулировать с образованием осадка и установлением равновесия между твердой фазой и раствором. Концентрация ионов железа определяется произведением растворимости  $Fe(OH)_3$  (при  $PP=6,30 \cdot 10^{-38}$  концентрация  $Fe(III)$  около  $5 \cdot 10^{-10}$  моль/л).

Отрицательное значение дзета-потенциала говорит о том, что растворимые гуминовые вещества в виде групп  $R^-$  и кислотные остатки кремниевой кислоты встраиваются в адсорбционный слой мицеллы железа, предполагаемая формула которой имеет следующий вид:



где  $Fe(OH)_3$  – ядро мицеллы,  $FeOH^{2+}$ ,  $R^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  – потенциалопределяющие ионы,  $Na^+$  и  $OH^-$  – противоионы.

На рис. 18 представлена схема строения мицеллы железа, соответствующая предполагаемой формуле.

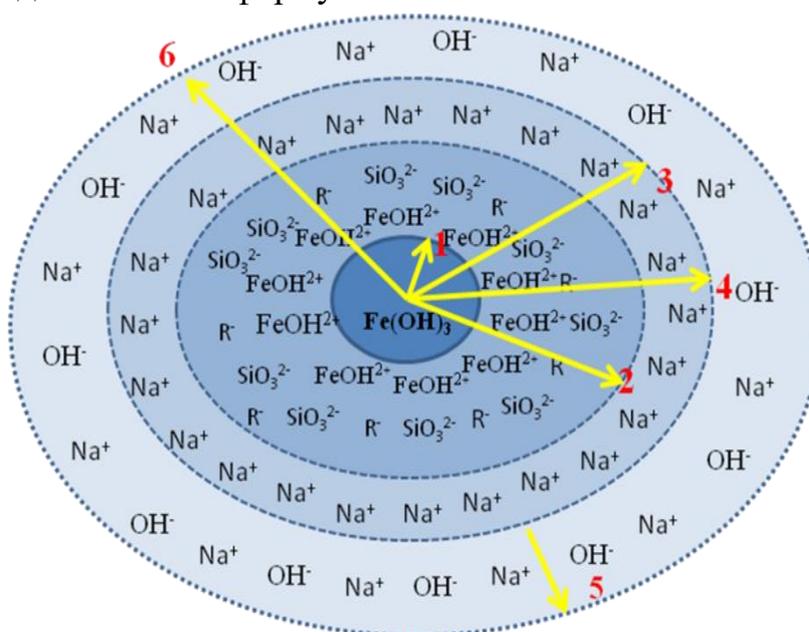


Рис. 18. Схема строения мицеллы железа:  
1 – агрегат  $Fe(OH)_3$ ; 2 – ядро; 3 – адсорбционный слой; 4 – гранула; 5 – диффузный слой; 6 – мицелла

Строение мицеллы железа позволило рассмотреть устойчивость коллоидных растворов подземных вод, основываясь на современных представлениях о строении двойного электрического слоя (ДЭС).

Основным параметром, с помощью которого оценивают эффективность различных методов очистки воды от коллоидных примесей, является коагуляционная устойчивость. Эта величина наиболее адек-

ватно определяется константой скорости коагуляции –  $k$ , однако часто и успешно применяется зависящее от неё время появления осадка (время коагулирования –  $\tau_k$ ).

В случае бимолекулярной коагуляции начальная концентрация коллоидных частиц  $C_0$ , время коагулирования  $\tau_k$  и константа скорости коагуляции  $k$  связаны уравнением:

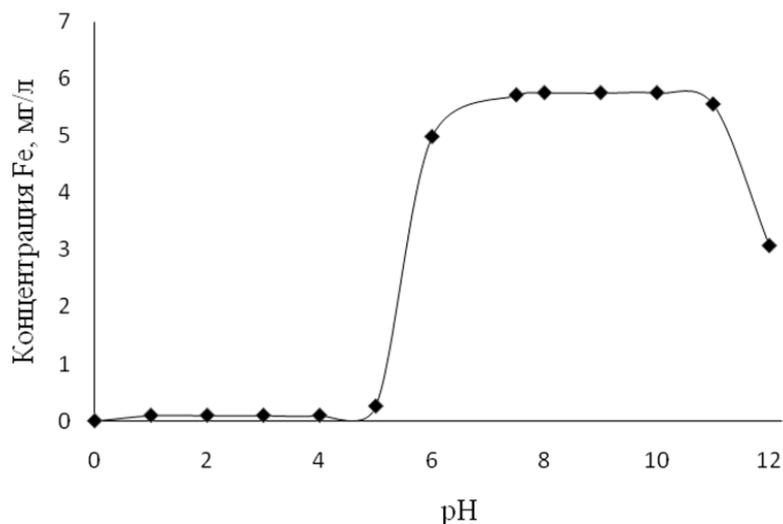
$$k = (1/\alpha - 1)/C_0 \cdot t_K \quad (64)$$

где  $\alpha = C_K/C_0$  – степень коагуляции, соответствующая концентрации частиц  $C_K$ , при которой фиксируется выпадение осадка.

Коагуляционная устойчивость гидрозолей может качественно характеризоваться также концентрацией электролита  $\gamma_E$ , при которой появляется осадок, и которая называется порогом коагуляции [59, 60]. Коагуляция электролитами связана с тем, что устойчивость гидрозолей обычно обусловлена взаимным отталкиванием заряженных коллоидных частиц. Заряд на частицах возникает вследствие различия энергии адсорбции катионов и анионов, сопровождается образованием ДЭС, который характеризуется  $\zeta$ -потенциалом. Установлено, что ионы электролитов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) уменьшают заряд и потенциал на частицах, и, соответственно, устойчивость коллоида за счёт нейтрализации заряда или сжатия ДЭС.

Например, с увеличением заряда иона его действие на ДЭС возрастает, так что при добавлении в коллоидный раствор одно-, двух- и трехзарядных ионов расчетный порог коагулирования  $\gamma_E$  должен изменяться в соотношении 1,00:0,016:0,0013 [23]. Однако экспериментальные значения часто сильно отличаются от этих величин, так как устойчивость коллоидных растворов, в том числе и гидрозолей, может быть связана не только с образованием ДЭС, но и с образованием и свойствами тонких пленок (слоев растворителя и различных поверхностно-активных веществ, твердых продуктов реакций) на поверхностях частиц.

Устойчивость мицеллы железа, представленной на рис. 18, была изучена при различных значениях рН растворов в диапазоне от 2 до 12. На рис. 19 приведено изменение концентрации коллоидного железа в растворе в зависимости от рН среды. Исходное значение рН раствора составляло  $7,5 \pm 0,2$ .

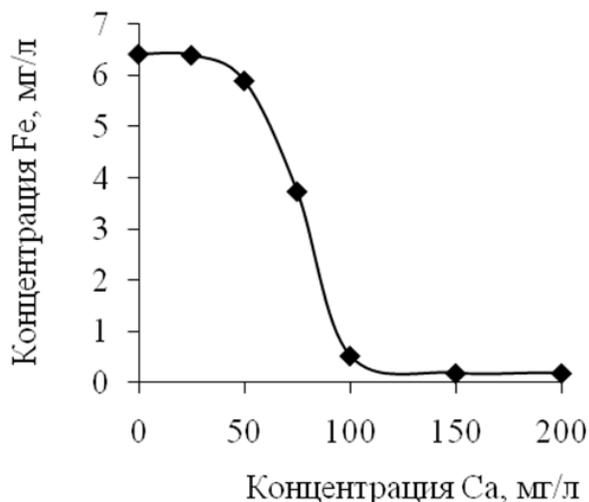


*Рис. 19. Изменение концентрации коллоидного железа в модельном растворе от pH среды*

Из рис. 19 видно, что система устойчива в диапазоне pH равном 6–11. В дальнейших экспериментах для получения устойчивой коллоидной системы значение pH растворов поддерживали равным  $7,5 \pm 0,2$ . При изменении pH раствора до значений pH менее 5, коллоидная система разрушается с образованием осадка. Полученное значение pH раствора, приводящее к коагуляции коллоидов железа, показывает, что при обработке воды до качества питьевой, возможно использование экологически безопасных реагентов, способных временно снизить pH раствора. Практически это может быть реализовано при введении  $\text{CO}_2$  в обрабатываемую воду.

Схема строения мицеллы железа, приведенная на рис. 18 позволяет предположить, что при введении в раствор положительно заряженных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  заряд потенциалопределяющих ионов должен стремиться к нулю за счёт нейтрализации заряда или сжатия ДЭС. В этом случае система становится способной к коагуляции.

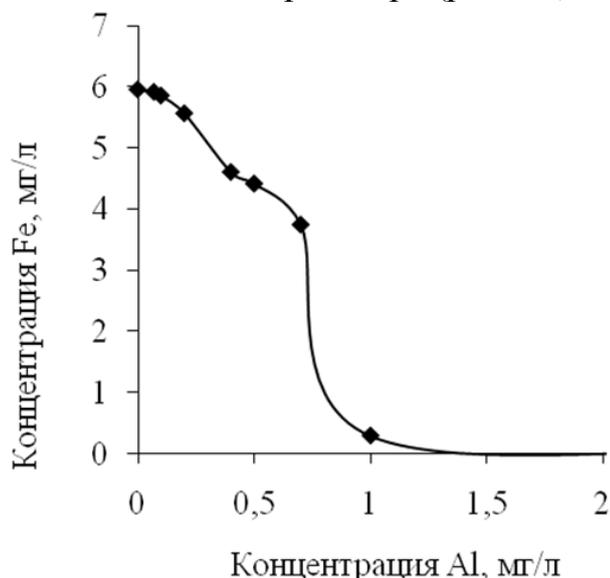
Практические исследования показали, что в природных водах, имеющих жесткость воды более  $5^\circ\text{Ж}$ , что соответствует содержанию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на уровне 100 мг/л, не образуются коллоидных растворов. Поэтому для исследования коагуляционной устойчивости исследуемых растворов под действием электролитов, в качестве коагулирующего иона был выбран ион  $\text{Ca}^{2+}$ . Для определения порога коагуляции при влиянии ионов кальция наблюдали за изменением концентрации ионов железа. Обработанный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». На рис. 20 приведены результаты этого эксперимента.



*Рис. 20. Устойчивость коллоидного раствора железа при введении ионов кальция*

Из рисунка видно, что коагуляция наступает при концентрации ионов кальция 50 мг/л, что соответствует порогу коагуляции  $\gamma_E=1,25$  ммоль/л, а максимальная концентрация электролита, выше которой коагуляция не зависит от концентрации, составляет 100 мг/л.

В соответствии с правилом Шульца-Гарди, коагулирующее действие оказывает противоион, и коагуляционная способность возрастает пропорционально степени его заряда [23]. Для проверки данного положения, выполнены эксперименты по влиянию 3-х зарядных ионов алюминия на устойчивость коллоидного раствора (рис. 21).



*Рис. 21. Устойчивость коллоидного раствора железа при введении ионов алюминия*

Из рис. 21 видно, что коагуляция частиц начинается при концентрации ионов  $Al^{3+}$  равной 0,2 мг/л, что соответствует порогу коагуляции

$\gamma_E = 0,0074$  ммоль/л. Эта величина значительно меньше, чем в случае введения в раствор ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Согласно правилу Шульца-Гарди, соотношение 2-х и 3-х зарядных ионов, приводящих к коагуляции, составляет 11:1. Значения порогов коагуляции, полученные экспериментально, позволили рассчитать это соотношение, которое в нашем случае составило 168:1, что значительно выше теоретического. Это свидетельствует о том, что образование мицеллы происходит по иному механизму, чем описывает теория ДФЛО, в которой рассматривается только электростатическое взаимодействие [17]. При наличии нескольких примесей возможность различных взаимодействий, в том числе и химических, значительно возрастает. Можно предположить, что между вводимыми ионами  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  и противоионами коллоида железа, происходит ионный обмен, который не учитывает теория ДЛФО. Вследствие ионного обмена, возникающего при добавлении электролита в коллоидный раствор, коагулирующая способность значительно уменьшается, что свидетельствует о высокой степени устойчивости коллоидов железа в растворе.

Полученные значения порогов коагуляции имеют практическое значение в технологиях очистки воды. При содержании ионов  $\text{Al}^{3+}$  в природных водах более 0,2 мг/л, было бы невозможно образование устойчивой коллоидной системы. Однако природные воды Западной Сибири не содержат ионов алюминия. В этом случае в технологиях водоочистки можно использовать коагулянты на основе алюминия, для расчета которых могут быть использованы полученные значения порогов коагуляции.

Однако воды сложного состава вызывают сложности не только у технологов, которые занимаются очисткой воды, но и у аналитиков, которые проверяют химический состав воды для определения качества воды и возможности ее использования в питьевых целях. Например, при определении цветности воды – одного из органолептических показателей в соответствии с ГОСТ 31868-2012. В водах с содержанием органических веществ и силикат ионов в концентрациях, не превышающих нормативные значения, после окисления Fe (II) цветность воды, обусловленная присутствием взвешенных частиц  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , в соответствии с РД 52.24.497-2005, характеризуется термином «кажущаяся» цветность. Концентрация Fe (III), а следовательно, и «кажущаяся» цветность воды возрастают со временем, достигая стационарного значения, которое характеризует полное окисление Fe (II). Последующее фильтрование воды на фильтре с размером пор 0,45 мкм, рекомендуемом ГОСТом, приводит к полному удалению  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В этом случае вода имеет «истин-

ную» цветность, которая обусловлена только растворенными органическими веществами.

В воде с концентраций органических веществ более 5 мгО/л и концентрацией ионов кремния более 15 мг/л аналогичный процесс. Но дело в том, что размер коллоидных частиц меньше, чем диаметр пор мембраны. В растворе остается гидроксид железа (III), связанный с органическими веществами и кремнием в виде коллоидных частиц, придающих воде желтую окраску, которая только частично исчезает при использовании мембранных фильтров с размером пор 0,45 мкм. Для воды II типа действительно не может быть установлена «истинная» цветность, которая достигается только после фильтрации через мембранные фильтры с размером пор 0,2 мкм. Таким образом, для подземных вод второго типа по методике, рекомендуемой ГОСТ 31868-2012, можно определить только «кажущуюся» цветность.

Исследования, выполненные на реальных подземных водах I-го и II-го типа по окислению Fe(II) кислородом воздуха показали, что изменение концентрации Fe(II) происходит с одинаковой скоростью независимо от типа воды. Эксперимент по окислению Fe(II) в воде проводили при атмосферном давлении и температуре 283 К. Выбор температуры обусловлен тем, что ее значение в скважинных водах в зависимости от места отбора, составляет 279–284 К. Водородный показатель (рН) воды I-го типа имеет значение  $6,9 \pm 0,2$ , для воды II-го типа –  $6,4 \pm 0,2$ .

На рис. 22 представлены экспериментальные значения концентраций Fe(II), полученные при аэрации воды кислородом воздуха.

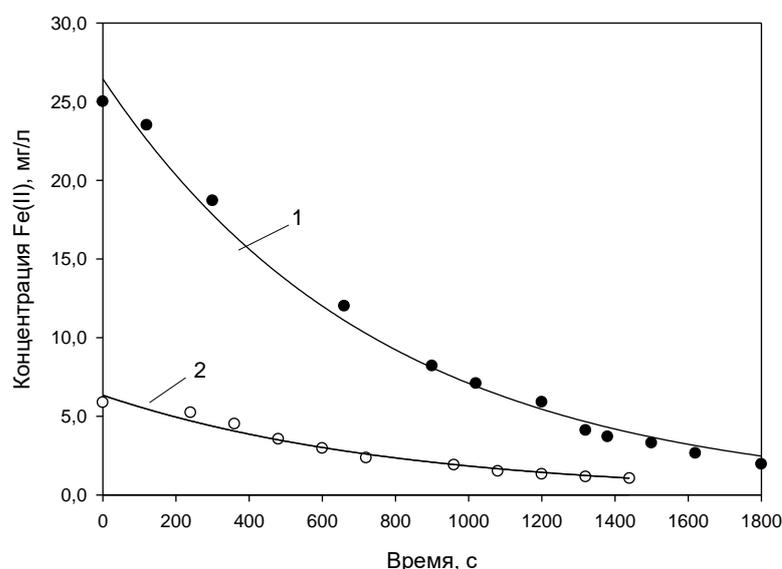


Рис. 22. Изменение концентрации Fe(II) при аэрации (283 К)  
Вода: 1) I-го типа, 2) II-го типа

Приведенные зависимости описываются уравнением:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (65)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и текущая концентрация ионов Fe(II) моль/л,  $k$  – константа скорости,  $c^{-1}$ ,  $t$  – время окисления, с.

Константы скоростей окисления Fe(II) при аэрации, рассчитанные по этому уравнению, равны: для воды I-го типа –  $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , для воды II-го типа –  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , т. е. можно считать, что полученные константы практически одинаковы и, не зависят от типа аэрируемой воды.

После полного окисления Fe(II) исследуемые воды отстаивали в течение 20 мин, фильтровали через бумажный фильтр и анализировали на содержание общего железа по методике ГОСТ 4011. Полученные экспериментальные данные показали, что в воде I-го типа происходит практически полное удаление соединений железа. Так, при исходном его содержании 25,0 мг/л в фильтрате остается не более 0,25 мг/л.

#### 4.3. Способы удаления коллоидных соединений железа

Для получения питьевой воды из воды I-го типа используют, ставшие уже классическими, методы окисления и фильтрацию. В настоящее время очистка воды по схеме аэрация-фильтрация получила название упрощенной аэрации. По этой схеме работает большинство станций водоподготовки (рис. 23). Для более быстрого окисления можно использовать озон, кроме того, он также способствует обеззараживанию воды.

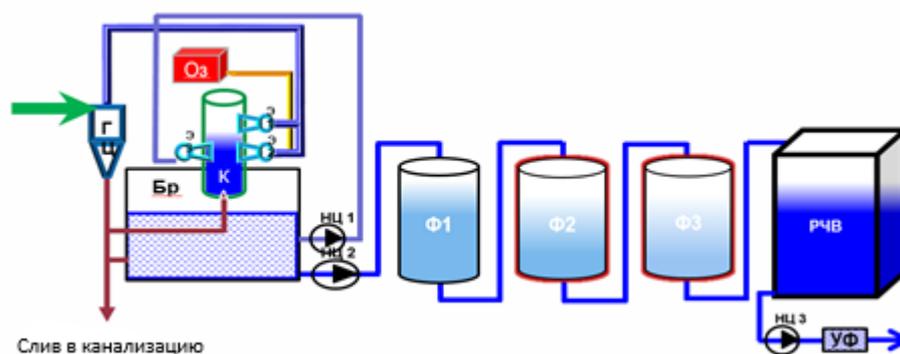


Рис. 23. Водоочистной комплекс для воды I-ого типа:

ГЦ – гидроциклон, Ф1 – Ф3 – фильтры, Оз – Озонатор, НЦ1 – НЦ3 – насосы, КА – Аэрационная колонна, Э1-Э3 – эжекторы, Бр – Бак реактор, РЧВ – резервуар накопитель, УФ – обеззараживатель

Конструктивно водоочистной комплекс состоит бака - реактора с высокопроизводительной системой аэрации и озонирования воды. В системе аэрации используются эжекторы производительностью до  $1,5 \text{ м}^3$ . Озо-

натор, принцип действия которого основан на использовании УФ ламп, излучение которых содержит длину волны около 185 нм, для генерации озона. Система фильтрации. Состоит из фильтров с автоматическими и ручными клапанами управления. Фильтры Ф1 и Ф2 используются для удаления железа и марганца из воды, Фильтр Ф3 служит для умягчения воды. Резервуар чистой воды с системой обеззараживания воды ультрафиолетовой лампой.

Удаление соединений железа из воды II-го типа, при аналогичных условиях обработки, практически не происходит. Вода после фильтрования имеет желтый цвет, не образует осадка и сохраняет эти свойства в течение длительного времени. Для воды II-го типа, учитывая, что размер дисперсий в природных водах II – типа составляет около 400 нм, в безреагентных технологических процессах обработки воды единственной возможностью в настоящее время является увеличение эффективности работы фильтрующих элементов. В случае реагентной обработки воды применяются осадительные методы, т.е. используются различные коагулянты. Схема для воды II – ого типа представлена на рис. 24.

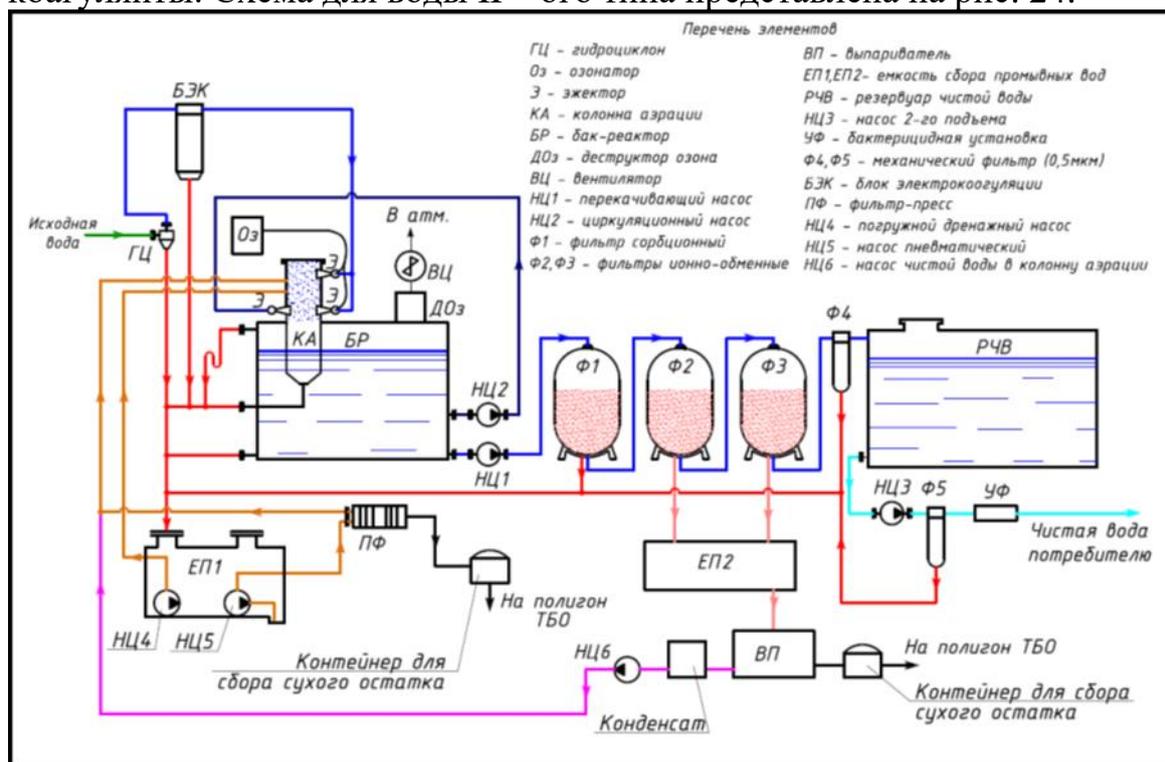


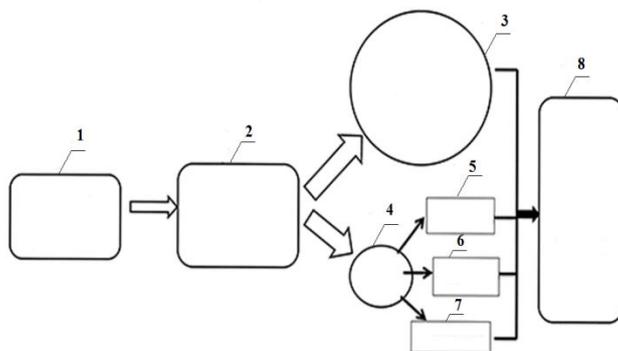
Рис. 24. Водоочистной комплекс для воды II-ого типа:

ГЦ – гидроциклон, Ф1 – Ф5 – фильтры, Оз – Озонатор, НЦ1 – НЦ3 – насосы, КА – Аэрационная колонна, Э1-Э3 – эжекторы, Бр – Бак реактор, РЧВ – резервуар накопитель, УФ - обеззараживатель

Комплекс состоит бака - реактора с высокопроизводительной системой аэрации и озонирования воды. В системе аэрации используются эжек-

торы производительностью до 1,5 м<sup>3</sup>. Система фильтрации. Состоит из фильтров с автоматическими и ручными клапанами управления. Фильтры Ф1 и Ф2 используются для удаления железа и марганца из воды, Фильтр Ф3 служит для умягчения воды, Ф4 – содержит активированный уголь для улучшения органолептических характеристик воды. Состав загрузки подбирается исходя из данных анализа исходной воды. Настройки управляющих клапанов фильтров производятся с учетом состава исходной воды, объема потребления очищенной воды. Резервуар чистой воды с системой обеззараживания воды ультрафиолетовой лампой. Ультрафиолетовое обеззараживание воды осуществляется с использованием ультрафиолетового стерилизатора AquaPro соответствующей производительности.

На основании информации о форме нахождения примесей в воде, о соотношении компонентов в воде, о преимуществах и недостатках методов водоподготовки предложен комплексный подход, который можно представить в виде блок-схемы (рис. 25).



*Рис. 25. Блок-схема комплексного подхода при водоподготовке подземных вод Западной Сибири:*

*1 – определение химического состава источника водоснабжения; 2 – идентификация типа воды; 3 – I тип воды; 4 – II тип воды; 5 – комплекс «Импульс»; 6 – мембранные технологии; 7 – использование CO<sub>2</sub>; 8 – контроль качества воды согласно СанПиН*

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для подземных вод многих регионов России характерно повышенное содержание железа, кремния и органических веществ, присутствие которых в воде способствует образованию коллоидных соединений железа и делает подземную воду непригодной для питьевых целей. Существующие методы очистки воды не могут обеспечить требуемое качество воды. Поэтому, в настоящее время, проблема обеспечения населения качественной питьевой водой является актуальной. Для решения этой проблемы необходимо изучить свойства образующихся коллоидных соединений железа и установить факторы, снижающие их устойчивость. Полученная информация необходима для модернизации технологий водоподготовки, широко используемых в настоящее время.

Анализ литературных данных о физико-химических свойствах коллоидных систем позволит применить известные представления при описании механизма формирования коллоидных соединений железа в природных водах. Исследования свойств коллоидных соединений железа, таких как заряд поверхности, размер частиц, агрегативная устойчивость, являются определяющими при расчете времени коагуляции и выборе фильтрующего материала.

При разработке технологии очистки воды, содержащей коллоидные соединения железа необходимо применять комплексный подход, включающий аналитические исследования (химические состав, форма содержания примесей, заряд частиц), разработку и внедрение эффективных способов удаления примесей для получения питьевой воды, соответствующей нормативным значениям.

## **ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ В АККРЕДИТОВАННОЙ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ЛАБОРАТОРИИ «ЧИСТАЯ ВОДА»**

**Мини - проект 1. «Разработка метода очистки подземной воды от соединений железа на основании результатов по анализу химического состава природных источников Томской области»**

**Задание:** кратко сформулировать актуальность исследования и цель работы; выбрать объекты исследования (20 – 30 источников). Для исследуемых образцов: определить рН; провести количественный анализ на содержание ионов железа (II), общего железа, железа связанного; определить общую жесткость воды, содержание кремния, органических веществ. Исследования проводить методами рН-метрии, фотоколориметрии, титрования. Экспериментальные результаты представить в виде таблиц и графиков. Сформулировать выводы о качестве воды исследуемых образцов, сравнивая со значениями ПДК. Проанализировав полученные результаты и существующие методы обезжелезивания, предложить-разработать блок-схему очистки воды от соединений железа. Аргументировать каждую ступень очистки. Сделать устный отчет (доклад) о проделанной работе в формате презентации.

**Роль руководителя работы:** обсудить выбор объектов исследования (при необходимости предложить объекты для исследования, например: вода из различных родников города Томска и Томской области: родник в Михайловской роще города Томска, родник в поселке Светлом города Томска, родник «Звездный ключ» в окрестностях села Батурино Томского района и т.д.); напомнить и обсудить основные понятия метода фотоколориметрии: «закон Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность, калибровочный график, расчет концентрации с учетом разбавления»; метода титрования: кислотно-основное титрование, закон эквивалентов, общая жесткость воды; напомнить технику безопасности и порядок работы на фотоколориметре и рН-метре; выдать студентам необходимую химическую посуду, реактивы и оборудование для проведения эксперимента; обсудить форму представления результатов работы (отчет и доклад).

**Роль студента:** студент или группа студентов проводят исследования образцов воды.

Предварительно студентам необходимо провести литературный обзор и сформулировать актуальность и цель работы, повторить мето-

дики проведения рН-метрии, фотоколориметрии, титрования. На базе лаборатории НПЛ «Чистая вода» студенты выполняет эксперименты (рН-метрию, фотоколориметрию, титрование) со всеми образцами. Полученные данные студенты заносят в общую таблицу результатов.

После анализа полученных данных студент или группа студентов составляет блок-схему очистки, составляют последовательность ступеней очистки, обосновывая свой выбор и очередность ступеней очистки.

При выполнении работы студенты консультируются друг с другом с целью уточнить неясные моменты, выработать стратегию действий. В результате происходит закрепление теоретических знаний, формируется умение сопоставлять полученные результаты с теорией, делать выводы, представлять полученные результаты перед аудиторией и нести за них ответственность.

Таким образом, данный мини-проект - это исследовательская работа, основанная на комплексе физико-химических методов исследования. Проект предполагает, как индивидуальную, так и командную работу, каждый студент получает навык проведения эксперимента от начала до конца, который включает умение применять теоретический материал на практике, самостоятельно получать и анализировать экспериментальные данные, представлять полученные результаты в виде обоснованных выводов.

**Представление работы:** презентация состоит из 8 слайдов. На первой слайде указывается название мини-проекта, авторы проекта и в рамках какого модуля (практики) выполняется данный проект. На второй слайде теоретическая часть (кратко излагается теоретический материал, который был использован при выполнении проекта). На третьем слайде цель и задачи проекта. На четвертом слайде представляется методическая часть: химическая посуда, оборудование, методы анализа, которые использовались при выполнении проекта. На пятом и шестом слайдах представляется экспериментальная часть: таблица с результатами. На седьмом слайде блок-схема системы очистки с описанием каждого этапа водоподготовки. На восьмом слайде – заключение или вывод по работе.

**Мини - проект 2. «Разработка метода очистки подземной воды от солей жесткости на основании результатов по анализу химического состава природных источников Тосмкой области»**

**Задание:** кратко сформулировать актуальность исследования и цель работы; выбрать объекты исследования (20 – 30 источников). Для исследуемых образцов: определить рН; определить общую жесткость воды, содержание гидрокарбонат ионов, проводимость, концентрацию кальция и магния. Исследования проводить методами рН-метрии, титрования. Экспериментальные результаты представить в виде таблиц и графиков. Сформулировать выводы о качестве воды исследуемых образцов, сравнивая со значениями ПДК. Проанализировав полученные результаты и существующие методы удаления солей жесткости, предложить-разработать блок-схему очистки воды от солей жесткости. Аргументировать каждую ступень очистки. Сделать устный отчет (доклад) о проделанной работе в формате презентации.

**Мини - проект 3. «Разработка метода очистки подземной воды от органических соединений на основании результатов по анализу химического состава природных источников Тосмкой области»**

**Задание:** кратко сформулировать актуальность исследования и цель работы; выбрать объекты исследования (20 – 30 источников). Для исследуемых образцов: определить рН; содержание органических веществ (разными методами: перманганатная окисляемость, ХПК, общее содержание углерода). Исследования проводить методами рН-метрии, фотоколориметрии, титрования. Экспериментальные результаты представить в виде таблиц и графиков. Сформулировать выводы о качестве воды исследуемых образцов, сравнивая со значениями ПДК. Проанализировав полученные результаты и существующие методы удаления органических веществ, предложить-разработать блок-схему очистки воды. Аргументировать каждую ступень очистки. Сделать устный отчет (доклад) о проделанной работе в формате презентации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хубларян М.Г. Современные водные проблемы России и пути их решения / М.Г. Хубларян // Водные проблемы на рубеже веков. – М.: Наука. – 1999. – С. 5–10.
2. Зекцер И.С. Нет более драгоценного полезного ископаемого, чем вода / И.С. Зекцер // Наука в России. – 2002. – №2(128). – С. 6–11.
3. Технический справочник по обработке воды. В 2 т. Т.1. – СПб.: Новый журнал, 2007. – 817 с.
4. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
5. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружений. В 3 т. Т.2. Очистка и кондиционирование природных вод / под. ред. М.Г. Журбы – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 496 с.
6. Алекин О.А. Общая гидрохимия. – Ленинград, Гидрометеорологическое изд-во, 1948. – 208 с.
7. Бабенков Е.М. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
8. Водоподготовка: Справочник. / под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
9. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Винниченко В.Н., Аврочкин Е.М. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы. – Эколайн, 2000. – 87 с.
10. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
11. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1983. – 526 с.
12. Николадзе Г.И. Обработка подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения / Г.И. Николадзе // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – №5. – С. 2–4.
13. Кичигин В.И. моделирование процессов очистки воды. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 230 с.
14. Фоминых А.М. Методика технологического моделирования и расчета скорых фильтров и контактных осветителей / А.М. Фоминых // Известия вузов: Строительство и архитектура. – 1982. – №11. – С. 109–116.
15. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П., Обезжелезивание и деманганация подземных вод: Учебное пособие. Хабаровск: ДВГУПС, 1998. – 100 с.

16. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
18. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах – М.: Наука, 1978. – 368 с.
19. Думанский А.В. Коллоидная химия: избранные труды. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1990. – 344 с.
20. Песков Н.П. Курс коллоидной химии. – М.: Госхимиздат, 1940. – 275 с.
21. Берестенева З.Я. Электрические свойства коллоидных систем. – Л.: Химия, 1970. – 245 с.
22. Драгинский В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, А.П. Алексеев, С.В. Гетманцев. – М: Науч. изд, 2005. – 576 с.
23. Шелудко А. Коллоидная химия. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
24. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. М.: Наука, 1973. – 200 с.
25. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. М.: Высшая школа, 1974. – 256 с.
26. Кульский А.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды – Киев: Наукова думка, 1980. – 1206 с.
27. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
28. Перельгин Ю.П., Рашевская И.В. Расчет относительной доли ионов металла перешедших в нерастворимый гидроксид в зависимости от рН раствора / Ю.П. Перельгин, И.В. Рашевская // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 2. – С. 11–13.
29. Самойлович В.И. Физическая химия барьерного разряда / В.И. Самойлович, К.В. Гибалов, В.К. Козлов. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
30. Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications // Plasma Chem. Plasma Proc. – 2003. – Vol. 23. – No. 1. – P. 1–46.
31. Орлов В.А. Озонирование воды. – М.; Стройиздат, 1984. – 88 с.
32. Лунин В.В. Физическая химия озона / В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: Изд-во МГУ, 1998, – 480 с.
33. Okazaki K., Nozaki T. Ultra short pulsed barrier discharges and their applications / K. Okazaki, T. Nozaki // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74. – No. 3. – P. 447–452.
34. Яворовский Н.А. Очистка воды с применением электроразрядной обработки / Н.А. Яворовский, В.Д. Соколов, Ю.Л. Сколубович,

- И.С. Ли // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №1. – С. 12–14.
35. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 440 с.
36. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – Взамен СанПин 2.1.4.559-96; Введ. 1.01.2002. – М.: Минздрав России, 2002. – 103 с.
37. Пикаев А.К. Современное состояние применений ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. II. Сточные воды и другие жидкие отходы (обзор) / А.К. Пикаев // Химия высоких энергий. – 2000. – Т.34. – №2. – С. 83–103.
38. Меринова Л.Р. Влияние ионизирующего излучения на химический состав водных растворов / Л.Р. Меринова, А.В. Степанов, Л.Н. Шиян // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «МЕНДЕЛЕЕВ-2012», Санкт-Петербург, Россия, 2012, 3-6 апреля. – С. 259–261.
39. Merinova L.R. Investigation of the Laws of Ionizing Radiation Effect on the Stability of the Colloidal Solutions of Iron / L.R. Merinova, L.N. Shiyan, G.E. Remnev, A.V. Stepanov, M.I. Kaikanov, D.A. Voyno // Proceeding of IFOST 2012 The 7<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology IFOST 2012, Tomsk, Russia, 2012, 17-21 September. – P. 46–49
40. Храменков С.В. Активированные окислительные процессы в системах подготовки питьевой воды / С.В. Храменков, К.Е. Хренов, Е.В. Шушкевич, М.Н. Козлов, С.В. Костюченко, С.В. Волков, Д.А. Левченко, П.С. Париллов // Вода: химия и экология. – 2012. – № 5. – С. 28-32.
41. Очков В.Ф. Магнитная обработка воды: история и современное состояние / В.Ф. Очков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2006. – № 2. – С. 31–33.
42. Волкотруб Л.П. Питьевая вода Томска. Гигиенический аспект / Л.П. Волкотруб, И.М. Егоров. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 196 с.
43. Савичев О.Г. Реки Томской области: состояние, использование и охрана / О.Г. Савичев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 202 с.
44. Назаров А.Д., Шварцев С.Л. Подземные воды и их использование / А.Д. Назаров, С.Л. Шварцев // Природные ресурсы Томской области. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ие, 1991. – С. 114–136.

45. О состоянии водных ресурсов Российской Федерации в 2002 году // Государственный доклад. – М.: НИА-Природа, 2003. – 166 с.
46. Варшал Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кощеева, И.С. Сироткина, Т.К. Велюханова, Л.Н. Инцкирвели, Н.С. Замокина // Геохимия. – 1979. – №4. – С. 598–608.
47. Лапин И.А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах / И.А. Лапин, В.Н. Красюков // Водные ресурсы. – 1986. – №1. – С. 134–145.
48. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 425 с.
49. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод / А.И. Труфанов. – М.: Наука, 1982. – 131 с.
50. Яворовский Н.А. Особенности химического состава подземных источников Томской области / Н.А. Яворовский, Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Т.К. Пушникова. – Томск: Изд. дом «Цхай и К», 2005. – 648 с.
51. Сериков Л.В. Окисление различных форм соединений железа в скважинных водах / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина // Высокорастворимые системы: массоперенос, реакции и процессы: Матер. нем.-рус. семинара 15-17 октября. – Томск, 2005. – 107 с.
52. Serikov L.V. Iron oxidation in different types of groundwater of Western Siberia / L.V. Serikov, E.A. Tropina, L.N. Shiyan, F.H. Frimmel, G. Meterveli, M. Delay // Journal for Soils and Sediments. – 2009. – V. 9. – № 2. – P. 103–110.
53. Сериков Л.В. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 54–58.
54. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г., Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 27–31.
55. Иванов М. Обескремнивание воды / М. Иванов // Аква-терм. – 2000. – № 3. – С. 12–14.
56. Perminova I.V. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation / I.V. Perminova, F.H.

- Frimmel, A.V. Kudryavtsev, N.A. Kulikova, G. Abbt-Braun, S. Hesse, V.S. Petrosyan // Environ. Sci. Technol. – 2003. – № 37. – P. 2477–2485.
57. Сериков Л.В. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. П.А. Хряпов, Г.Г. Метревели, М. Делай // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–33.
  58. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Самбур В.П. Устойчивость водных дисперсий микропорошков карбида титана в растворах электролитов / Б.М. Еременко, М.Л. Малышева, В.П. Самбур // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51. – № 1. – С. 25–35.
  59. Малахова А.Н. Коллоидная химия / А.Н. Малахова. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
  60. Усьяров О.Г., Серебровская М.В. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах / О.Г. Усьяров, М.В. Серебровская. – М: Наука, 1972. – 52 с.
  61. Сартакова О.Ю., Горелова О.М. Чистая вода: традиции и новации: Учебное пособие. – Барнаул: Изд-во Алт ГТУ, 2002. – 178 с.
  62. Шварц А.А. Экологическая гидрогеология: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996. – 34 с.
  63. Мазаев В.Т. Коммунальная гигиена / В.Т. Мазаева, А.А. Королев, Т.Г. Шлепнина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 304 с.

**НОРМЫ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ РОССИИ, ЕВРОПЕЙСКОГО  
СОЮЗА (ЕС), ВСЕМИРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ (ВОЗ),  
НАЦИОНАЛЬНЫХ НОРМ США**

Питьевая вода – это вода, отвечающая по качеству в естественном состоянии или после обработки (очистка, обеззараживание, добавление недостающих веществ) установленным нормативным требованиям и предназначенная для питьевых и бытовых нужд человека, либо для производства пищевой продукции. Основными международными документами, рекомендации или требования которых принимаются в качестве базовых при разработке национальных документов в большинстве стран мира, являются «Руководство по контролю качества питьевой воды», разработанное Всемирной организацией здравоохранения (Руководство ВОЗ) и Директива по питьевой воде Европейского Сообщества (Директива ЕС). Кроме того, ряд стран использует в качестве базовых требований нормативы Агентства по охране окружающей среды США (U.S.EPA). В России контроль качества питьевой воды осуществляется в соответствии с Санитарными правилами и нормами СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества» [36]. Питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу, иметь благоприятные органолептические свойства. При оценке качества питьевой воды используют принцип – приоритетность микробиологических критериев безопасности перед химическими, так как популяционный риск биологического загрязнения во много раз больше химического. В табл. I.1 приведено сравнение нормативов качества питьевой воды России, Европейского Союза (ЕС), Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), национальных норм США [8].

Таблица I.1

Нормативы качества питьевой воды России, Европейского Союза, Всемирной организации здравоохранения, национальных норм

Наименование	Единицы измерения	ПДК <sup>1</sup>			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
<b>Органолептические показатели</b>					
Запах (при 20 и 60°C),	балл	– <sup>2</sup>	–	Приемлемый для потребителя (без аномальных изменений)	2
Вкус и привкус, балл	балл	–	–		2
Цветность	град. (платино-кобальтовой шкалы)	15	–		20 (35) <sup>3</sup>
Мутность	ЕМФ или мг/л (по каолину)	5	–	Не >1,0 ЕМФ	2,6 (3,5) 1,5 (2,0)
<b>Обобщенные показатели</b>					
Водородный показатель (рН)	Единицы рН	6,5–8,5	–	6,5–9,5	6,0–9,0
Общая минерализация (солесодержание)	мг/л	1000	500	1500	1000 (1500)
Жесткость общая	мг-экв/л	–	–	1,2	7,0 (10,0)(°Ж) <sup>4</sup>
Окисляемость перманганатная (ПО)	мгО <sub>2</sub> /л	–	–	5,0	5,0

<sup>1</sup> ПДК – предельно допустимая концентрация вредных веществ в питьевой воде – максимальные концентрации, при которых вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния на здоровье человека при воздействии в течение всей его жизни;

<sup>2</sup> «–» параметр не нормируется;

<sup>3</sup> – величина, указанная в скобках, может быть установлена по постановлению главного государственного санитарного врача по соответствующей территории для конкретной системы водоснабжения на основании оценки санитарно-эпидемиологической обстановки в населенном пункте и применяемой технологии водоподготовки;

<sup>4</sup> «°Ж» – единица жесткости, соответствующая концентрации ионов кальция ( $Ca^{2+}$ ) и магния ( $Mg^{2+}$ ), численно равной ½ его моля, выраженной в мг/л.

Продолжение таблицы I.1

Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
Электропроводность (при 20°C)	мкС/см	–	–	–	–
Температура	°С	–	–	25	–
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)	мВ	–	–	–	–
Кислотность	мг-экв./л	–	–	–	–
Щелочность	мг $\text{HCO}_3^-$ /л	–	–	30	–
Степень насыщения кислородом	%	–	–	–	–
Нефтепродукты (суммарно)	мг/л	–	–	–	0,10
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	–	–	–	0,5
Фенол	мг/л	–	–	–	0,01
Фенольный индекс		–	–	–	0,25
<b>Микробиологические и паразитологические показатели</b>					
Термотолерантные колиформные бактерии	число бактерий в 100 мл	–	энтеровирусы	отсутствие	отсутствие
Общие колиформные бактерии	число бактерий в 100 мл	–	отсутствие	Отсутствие (для воды в емкостях – 0/250 мл)	отсутствие

Продолжение таблицы I.1

Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
Общее микробное число	число образующих колоний бактерий в 1 мл (подсчет колоний при 22°C)	–	–	Энтерококки – отсутствие в 100 мл без аномальных изменений	≤ 50
Колифаги,	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	–	отсутствие	–	отсутствие
Споры сульфатредуцирующих клостридий (Clostridium perfringens (включая споры))	число спор в 20 мл	–	–	Отсутствие в 100 мл (только для поверхностных вод)	отсутствие
Цисты лямблий	число цист. в 50 л		отсутствие	–	отсутствие
<b>Неорганические вещества</b>					
Алюминий (Al)	мг/л	0,2	0,2	0,2	0,5
Азот аммонийный (NH <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	мг/л	1,5	–	0,5	–
Барий (Ba)	мг/л	0,7	2,0	0,1	0,1
Бериллий (Be)	мг/л	–	0,004	–	0,0002
Бор (B)	мг/л	0,3	–	1,0	0,5
Ванадий (V)	мг/л	–	–	–	0,1
Висмут (Bi)	мг/л	–	–	–	0,1

Продолжение таблицы I.1

Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
Железо (Fe)	мг/л	0,3	0,3	0,2	0,3 (1,0)
Кадмий (Cd)	мг/л	0,003	0,005	0,005	0,001
Калий (K)	мг/л	–	–	12,0	–
Кальций (Ca)	мг/л	–	–	100,0	–
Кобальт (Co)	мг/л	–	–	–	0,1
Кремний (Si)	мг/л	–	–	–	10,0
Литий (Li)	мг/л	–	–	–	0,03
Магний (Mg)	мг/л	–	–	50,0	–
Марганец (Mn)	мг/л	0,5 (0,1)	0,05	0,05	0,1 (0,5)
Медь (Cu)	мг/л	2,0 (1,0)	1,0...1,3	2,0	1,0
Молибден (Mo)	мг/л	0,07	–	–	0,25
Мышьяк (As)	мг/л	0,01	0,05	0,01	0,05
Натрий (Na)	мг/л	200,0	–	200,0	200,0
Никель (Ni)	мг/л	0,02	–	0,02	0,1
Нитраты (NO <sub>3</sub> )	мг/л	50,0	44,0	50,0	45,0
Нитриты (NO <sub>2</sub> )	мг/л	3,0	3,3	0,5	3,0
Ртуть (Hg)	мг/л	0,001	0,002	0,001	0,0005
Свинец (Pb)	мг/л	0,01	0,015	0,01	0,03
Селен (Se)	мг/л	0,01	0,05	0,01	0,01
Серебро (Ag)	мг/л	–	0,1	0,01	0,05

Продолжение таблицы I.1

Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	мг/л	0,05	–	УО <sup>1</sup>	0,03
Сурьма (Sb)	мг/л	0,005	0,006	0,005	0,05
Таллий (Tl)	мг/л	–	0,002	–	0,0001
Фосфор (P)	мг/л	–	–	–	0,0001
Сурьма (Sb)	мг/л	0,005	0,006	0,005	0,05
Фториды (F <sup>-</sup> )	мг/л	1,5	2,0 (4,0)	1,5	1,5
Хлориды (Cl <sup>-</sup> )	мг/л	250,0	250,0	250,0	350,0
Хром (Cr <sup>3+</sup> )	мг/л	–	0,1	–	0,5
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	мг/л	0,05		0,05	0,05
Цианиды (CN <sup>-</sup> )	мг/л	0,07	0,2	0,05	0,035
Цинк (Zn)	мг/л	3,0	5,0	5,0	5,0
ГХЦГ (линдан, 1,2,3, 4,5,6-гексахлорциклогексан, гексахлоран)	мг/л	0,002	0,0002	–	0,002
ДДТ (сумма изомеров), (2,2,2-трихлор-1,1'-бис-(п-хлорфенил)этан), 1,1'-(2,2,2-трихлорэтилиден) бис (4-хлорбензол)	мг/л	0,002	–	–	0,002 (0,1)
2,4-Д, (2,4-дихлорфено-ксиуксусная кислота)	мг/л	0,03	0,07	–	0,03 (0,5)

<sup>1</sup> УО - (Undetectable Organoleptically) – не должен обнаруживаться органолептически (на вкус и запах)

Продолжение таблицы I.1

Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
Хлор: остаточный свободный остаточный вязанный	мг/л	0,6–1,0 (5,0)	–	–	В пределах 0,3-0,5 0,8-1,2
Наименование	Единицы измерения	ПДК			
		ВОЗ	U.S.EPA	ЕС	СанПиН
<b>Вещества, поступающие или образующиеся в воде в процессе ее обработки</b>					
Хлороформ (при хлорировании воды), (три-хлорметан)	мг/л	0,2	–	–	0,2 (0,06)
Озон остаточный	мг/л	–	–	–	0,3
Формальдегид (при озонировании воды)	мг/л	–	–	–	0,05
Полиакриламид		–	–	отсутствие	2,0
Акриламид		0,0005	0,0001		0,01
Активированная кремнекислота (по Si)		–	–	–	10,0
Полифосфаты (по PO <sub>4</sub> )		–	–	–	3,5
<b>Радиационная безопасность воды</b>					
Радиоактивность: третий	Бк/л	–	–	100	–
общая индикаторная доза	мЗв/г	–	–	0,10	–
общая α-радиоактивность	Бк/л	0,1	–	–	0,1
общая β-радиоактивность	Бк/л	0,1	–	–	1,0

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

**САНИТАРНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ**

Вода, не имея никакой питательной ценности обеспечивает все жизненные процессы в организме – пищеварение, обмен веществ, синтез тканей и т.п. Большинство химических реакций в организме происходит в водной фазе, это реакции гидролиза, гидратации, гидроксильные реакции (реакции присоединения к субстрату одного из двух атомов молекулярного кислорода с образованием гидроксильной группы). Человек за сутки с пищей и напитками в среднем потребляет 2-3 л воды. Влияние некачественной воды на здоровье человека может быть лишь при определенных условиях, когда вода содержит возбудители инфекционных заболеваний, химические вещества в концентрациях, опасных для здоровья человека и обладает необычными органолептическими свойствами. Гигиенические критерии качества питьевой воды базируются на триаде требований, предъявляемых к качеству воды:

- безопасность в эпидемическом и радиационном отношении;
- безвредность по химическому составу;
- благоприятные органолептические свойства.

Пределы безопасности и безвредности питьевой воды устанавливаются на основании медицинских, гигиенических исследований. Гигиенические нормативы или ПДК — это предельно допустимые концентрации, при которых вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния (при воздействии на организм в течение всей жизни). Среди нормативов качества воды устанавливаются лимитирующие показатели вредности – органолептические, санитарно-токсикологические. Лимитирующий показатель вредности – это признак, характеризующийся наименьшей безвредной концентрацией вещества в воде. Органолептические показатели вредности устанавливаются с учетом физических свойств воды (вкус, запах, прозрачность и т.д.), санитарно-токсикологические – с учетом токсичности и возможности накопления в организме человека нормируемых элементов и соединений.

Вещества, растворенные в воде, так же разделены по классам опасности. В основу классификации положены показатели, характеризующие различную степень опасности для человека, в зависимости от токсичности.

- 1 класс – чрезвычайно опасные; 2 класс – высоко опасные;
- 3 класс – опасные; 4 класс – умеренно опасные.

При обнаружении в питьевой воде нескольких химических веществ, относящихся к 1 и 2 классам опасности и нормируемых по санитарно-токсикологическому признаку вредности, сумма отношений обнаруженных концентраций каждого из них в воде к величине его ПДК не должна быть больше 1. Расчёт ведётся по формуле:

$$\frac{C_{\text{факт.}}^1}{C_{\text{доп.}}^1} + \frac{C_{\text{факт.}}^2}{C_{\text{доп.}}^2} + \dots + \frac{C_{\text{факт.}}^n}{C_{\text{доп.}}^n} \leq 1$$

Где  $C^1, C^2, C^n$  – концентрации индивидуальных химических веществ 1 и 2 класса опасности: факт. – фактическая, доп. – допустимая.

В табл. II.1. приведены санитарно-токсикологическая характеристика химических компонентов питьевой воды.

Таблица II.1.

*Санитарно-токсикологическая характеристика химических компонентов питьевой воды [36, 61, 62, 63]*

Наименование показателя	Характеристика
<b>Мутность (Взвешенные вещества)</b>	Гигиеническое значение взвешенных веществ, не ограничивается их влиянием на органолептические свойства воды. Вирусы, имеющие диаметр порядка 10 мкм, под влиянием электростатических сил сорбируются на мелких глинистых частичках, и вместе с ними, переносятся током воды. Глинистые частички так же сорбируют ионы растворенных веществ, вступая в ряде случаев с ними в ионообменные реакции. При поступлении в организм с взвешенными частичками вирусы начинают играть роль инфекционного агента, десорбируются и вступают во взаимодействие с внутренней средой организма.
<b>Водородный показатель (рН)</b>	Колебания рН воды сами по себе даже за пределами диапазона требований стандарта не могут причинить вреда здоровью в силу наличия буферного резерва воды и соответствующих механизмов гомеостаза в организме. Основанием для регламентации рН является зависимость растворимости «главных ионов» воды от рН. Для всего живого в воде (за исключением некоторых кислотоустойчивых бактерий), минимально возможная величина рН=5. Дождь, имеющий рН < 5,5, считается кислотным дождем.

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Активный хлор</b>	<p><b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b></p> <p>В природной воде содержание активного хлора не допускается. В питьевой воде его содержание установлено в пересчете на хлор на уровне 0,3-0,5 мг/л в свободном виде и на уровне 0,8-1,2 мг/л в связанном виде. В данном случае приведен диапазон концентраций активного хлора, т.к. при меньших его концентрациях возможна неблагоприятная ситуация по микробиологическим показателям, а при больших – превышение непосредственно по активному хлору. Активный хлор в указанных концентрациях присутствует в питьевой воде непродолжительное время (не более нескольких десятков минут) и нацело удаляется даже при кратковременном кипячении воды. Интерес к контролю содержания хлора в воде, особенно в питьевой воде, возрос после осознания того факта, что хлорирование воды приводит к образованию заметных количеств хлоруглеводородов, вредных для здоровья населения. Особую опасность представляет хлорирование питьевой воды, загрязненной фенолом. ПДК для фенолов в питьевой воде при отсутствии хлорирования питьевой воды установлено 0,1 мг/л, а в условиях хлорирования (при этом образуются гораздо более токсичные и имеющие резкий характерный запах хлорфенолы) – 0,001 мг/л. Аналогичные химические реакции могут протекать с участием органических соединений природного или техногенного происхождения, приводя к различным токсичным хлорорганическим соединениям — ксенобиотикам.</p>
<b>Аммиак и ионы аммония</b>	<p><b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>Наличие иона аммония в концентрациях, превышающих ПДК, указывает на свежее загрязнение и близость источника загрязнения (коммунальные очистные сооружения, отстойники промышленных отходов, животноводческие фермы, азотных удобрений, поселения и др.). Однако иногда, особенно в глубоких подземных водах, возможно присутствие аммиака, образовавшегося за счет восстановления нитратов при отсутствии кислорода. В этом случае аммиак не указывает на недоброкачество.</p>

## Продолжение таблицы П.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Аммиак и ионы аммония (продолжение)</b>	воды. Не является показателем эпидемически опасного загрязнения повышенное содержание аммиака в болотистых и торфяных водах (аммиак растительного происхождения).
	<p><b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>Алюминий — один из самых распространенных элементов (8 % массы земной коры). Несмотря на множество источников поступления алюминия в организм (запыленный воздух, дезодоранты, пищевые продукты, лекарственные препараты, питьевая вода), токсическое действие его в течение длительного времени недооценивалось. С середины 60-х годов взгляды на патогенность алюминия для человека коренным образом изменились. Многие клинические и экспериментальные исследования свидетельствуют о нейротоксичности алюминия, его способности накапливаться в нервной ткани. Однако это наблюдается при определенных условиях. Дело в том, что избыточному накоплению алюминия в организме препятствует механизм его выведения. В обычных условиях с мочой может выделиться 10-15 мг элемента в сутки. При избыточном поступлении алюминия у людей, не имеющих патологии почек, выделение может достигать 200-500 мг в сутки. При нарушении выделительной функции почек в результате различных заболеваний алюминий может накапливаться в печени и, что особенно важно, в жизненно важных областях головного мозга, приводя к тяжелым расстройствам функции центральной нервной системы (болезнь Альцгеймера – слабоумие, и болезнь Паркинсона). Высокие концентрации алюминия в природной воде встречаются нечасто и зависят от многих факторов (рН, наличие и концентрация комплексообразователей, окислительно-восстановительный потенциал системы, загрязнение промышленными сточными водами). Его концентрации в подземных водах колеблются от 0 до 242,2 мг/л, в поверхностных водах – от 0 до 10 мг/л. В значительной части.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Алюминий (продолжение)</b>	источников водоснабжения алюминий содержится в концентрациях от десятых долей миллиграмма до нескольких миллиграммов в 1 л. Гигиеническое нормирование алюминия в питьевой воде связано с применением его соединений в качестве коагулянта при водоподготовке. Вместе с тем следует отметить, что алюминий в организме человека крайне необходим в качестве минерального вещества, влияющего на активность некоторых ферментов.
<b>Барий</b>	<b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b> Растворимые соединения бария хорошо всасываются и способны к накоплению в организме. Барий высокотоксичное вещество, способное вызывать даже в низких дозах отдаленные неблагоприятные последствия – гонадотоксический, эмбрио-токсический и мутагенный эффекты. При поступлении в организм барий может кумулироваться в костной ткани, что усугубляет его опасность для здоровья.
<b>Бериллий</b>	<b>Класс опасности – 1; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b> Бериллий известен как высокотоксичный и кумулятивный клеточный яд. Доказаны его цитотоксический, сенсibiliзирующий, эмбрио-токсический и канцерогенный эффекты. Указанные нарушения выявлены в основном при ингаляционном поступлении вещества. Бериллий плохо всасывается при поступлении с водой, так как в кислом содержимом желудка образуются его нерастворимые соединения. Поскольку бериллий обладает способностью проникать во все органы, клетки и органеллы, повреждая клеточные мембраны, он способен вызывать широкий спектр отдаленных эффектов неблагоприятного действия.

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Бор</b>	<p><b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b> В высоких концентрациях бор обнаруживают в сильно минерализованных подземных водах и морской воде. Известны биогеохимические провинции, для которых характерно повышенное содержание бора в почве, растениях, воде поверхностных источников водоснабжения (степные районы Омской, Новосибирской областей, Алтайского края). На этих территориях питьевая вода является основным источником поступления бора в организм человека. В экспериментальных и в природных условиях при поступлении в организм высоких концентраций бора с питьевой водой наблюдались серьезные расстройства функций половой сферы у представителей обоих полов, а также выраженный эмбриотоксический эффект. Бор хорошо всасывается в желудочно-кишечном тракте, но выводится медленно. С учетом высокой опасности присутствия биологически эффективных концентраций бора в питьевой воде, он включен в программу анализа питьевой воды.</p>
<b>Железо</b>	<p><b>Класс опасности -3; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b> Железо входит в состав важнейших в биологическом отношении органических соединений – гемоглобина крови и ряда ферментов. Около 70% железа, соержащегося в организме человека, входит в состав гемоглобина. Основным физиологическим назначением железа является участие в процессе кроветворения. Повышенное содержание железа в воде создает благоприятные условия для развития железобактерий, особенно в подогретой воде. Эти микроорганизмы образуют ветвящиеся колоннии, которые осложняют работу гидротехнических сооружений. Продукты жизнедеятельности железобактерий являются канцерогенами. Железообрастания внутри труб – идеальная среда для развития кишечной палочки, гнилостных бактерий, различных других микроорганизмов. Все это ухудшает химические и бактериологические показатели воды.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Жесткость общая</b>	<p>Допустимая величина общей жесткости для питьевой воды составляет не более 7 °Ж. В ряде исследований установлена обратная корреляционная связь между жесткостью воды и частотой инфаркта миокарда. Считается, что патогенетическим агентом может быть не сами соли жесткости, а коррелирующие с ними какие-либо другие микроэлементы. Что касается других проявлений вредного влияния жестких вод, то статистическими исследованиями установлено и экспериментально подтверждено их влияние на частоту возникновения мочекаменной болезни. В этом случае речь идет не о прямой детерминированности степени жесткости воды и заболеваний мочекаменной болезнью. Решающую роль играют другие сопутствующие факторы, в частности состояние минерального обмена конкретного человека, потребляющего жесткую воду. Высокое содержание в питьевой воде солей кальция и магния является фактором риска мочекаменной болезни. Однако, и мягкая питьевая вода, с низким содержанием жизненно важных для организма двухвалентных катионов (Ca и Mg) является существенным экологическим фактором риска сердечно-сосудистой патологии и других широко распространенных Ca-Mg-зависимых региональных заболеваний. Уровень Ca в клетке является универсальным фактором регуляции всех клеточных функций независимо от типа клеток. Недостаток Ca в воде сказывается на увеличении всасывания и токсического действия тяжелых металлов (Cd, Hg, Pb, Al и др.). Тяжелые металлы конкурируют с Ca в клетке, так как используют его метаболические пути для проникновения в организм и замещают ионы Ca в важнейших регуляторных белках, нарушая таким образом их нормальную работу.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Кадмий</b>	<p><b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>В природных средах он встречается, как правило, в невысоких концентрациях, не вызывающих биологических эффектов. Токсичность низких доз кадмия, поступающих с водой (порядка десятков микрограммов на 1 л), проявляется в тяжелом поражении почек и связанной с этим гипертонической болезнью. Имеются указания о гонадотоксическом действии кадмия. Опасность загрязнения окружающей среды и пищевых продуктов кадмием возникла лишь с конца XIX в., когда начался техногенный процесс, особенно проявившейся во второй половине XX в. в связи развитием электронной промышленности и производства люминофоров. Кадмий используется в атомной и ракетной технике, производстве щелочных аккумуляторов, входит в состав полимеров (в качестве стабилизатора), специальных сплавов и антикоррозионных покрытий, применяемых в пищевой промышленности и водопроводной практике. В Японии, в бассейне р. Джинцу, в начале 80-х годов наблюдались массовые поражения населения кадмием (болезнь итай-итай), связанные с использованием сточных вод, содержащих кадмий, для полива рисовых чеков. Содержание кадмия в рисе, потреблявшемся заболевшими, достигало 600-1000 мкг/кг.</p>
<b>Марганец</b>	<p><b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b></p> <p>Микробиологи относят марганец к эссенциальным микроэлементам, поскольку он входит в состав многих ферментов, гормонов и витаминов, влияющих на процессы роста, размножения, кроветворения и формирование иммунитета. Всасывание марганца, поступающего в организм с питьевой водой, незначительно вследствие гидролиза катионов марганца и образования малорастворимых солей. По данным ВОЗ, содержание марганца в питьевой воде до 0,5 мг/л не приводит к нарушению здоровья человека. Однако присутствие марганца в таких концентрациях может быть неприятным для водопотребителей, поскольку вода имеет металлический привкус и окрашивает ткани при стирке.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Медь</b>	<b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b> Медь придает воде неприятный вяжущий привкус в низких концентрациях, что и лимитирует ее содержание в питьевой воде.
<b>Никель</b>	<b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b> Жизненная необходимость (эссенциальность) никеля была показана в 70-х годах, однако никель-дефицитные патологические состояния у человека не описаны. При избыточном поступлении никеля в организм человека, нарушаются тонкие биохимические процессы на клеточном и субклеточном уровнях. При длительном контакте с аэрозолями никеля у рабочих развивается рак легкого и желудка; при поступлении никеля через желудочно-кишечный тракт канцерогенный эффект не описан. Загрязнения пищевых продуктов никелем в результате миграции из никелированного оборудования или посуды практически не наблюдается. Поэтому повышенная концентрация никеля возможна лишь в пищевых продуктах, загрязненных богатой никелем питьевой или оросительной водой.
<b>Нитрат-ион и нитрит-ионы</b>	<b>Класс опасности: нитрат-ион - 3, нитрит-ион – 2; Лимитирующий показатель вредности: нитрат-ион – санитарно-токсикологический, нитрит-ион – органолептический.</b> Питьевая вода и продукты питания, содержащие повышенное количество нитратов, могут вызывать заболевания, и в первую очередь у младенцев (так называемая метгемоглобинемия). Вследствие этого расстраивается транспортировка кислорода с клетками крови и возникает синдром «голубого младенца» (гипоксия). Считается, что основным источником поступления нитратов в организм человека являются растительные продукты питания. Однако следует учитывать, что нитраты воды в 1,5 раза токсичнее нитратов, содержащихся в овощах. При повышенном содержании нитратов в воде ее роль в нагрузке организма нитратами является ведущей.

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Нитрат-ион и нитрит-ионы (продолжение)</b>	<p>Канцерогенно-опасный уровень нитратов в воде пока не установлен, но специалисты ВОЗ считают, что признанный в мире норматив содержания нитратов в воде, безопасный в отношении метгемоглобинемии (10 мг/л по азоту или 45 мг/л по <math>NO_3^-</math>). В последнее время большое внимание уделено канцерогенной опасности, связанной с присутствием нитратов и нитритов. Сами эти соединения канцерогенного действия не оказывают, ноучеными была экспериментально показана возможность образования канцерогенных – нитрозосоединений из нитрита натрия и вторичных легконитрозируемых аминов в желудочном соке человека. Дальнейшие исследования показали способность нитратов и нитритов снижать резистентность организма к воздействию других мутагенных агентов.</p>
<b>Ртуть</b>	<p><b>Класс опасности – 1; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>В обычных условиях с питьевой водой поступает не более 15 % поглощенной организмом ртути. В основе патогенеза хронической ртутной интоксикации малыми дозами лежит высокое сродство ртути с сульфгидрильными группами многих ферментов. Неорганические соединения ртути, в первую очередь катионы Hg реагируют с SH-группами белков («тиоловые яды»), а также с карбоксильными и аминными группами тканевых белков, образуя прочные комплексные соединения – металлопротеиды. В результате возникают глубокие нарушения функций центральной нервной системы, особенно высших ее отделов. Для неорганических соединений ртути характерны поражения почек и печени. Из органических соединений ртути наибольшее значение играет метилртуть, которая хорошо растворима в липидных тканях и быстро проникает в жизненно важные органы, и в том числе в мозг. В результате возникают изменения в вегетативной нервной системе, периферических нервных образованиях, в сердце, сосудах, кроветворных органах, печени и др., нарушения в иммунобиологическом состоянии организма. Соединения ртути обладают также эмбриотоксическим действием (приводят к поражению плода у беременных).</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Радиоактивные вещества</b>	Радиоактивные вещества Особым видом химического загрязнения питьевой воды является присутствие в ней радиоактивных веществ. Хотя влияние природных радионуклидов, присутствующих в питьевой воде, на коллективную дозу облучения населения очень мало, локально имеют место случаи и значительного облучения за счет радона (одного из газообразных продуктов распада урана), содержащегося в некоторых месторождениях пресных подземных вод. Количество радионуклидов техногенного происхождения в питьевой воде обычно весьма ограничено благодаря проведению технологических циклов и постоянному контролю за источниками радионуклидов. Однако около 250 радиоактивных изотопов попадают в окружающую среду в результате работы ядерных установок. Эти радиоактивные частицы вместе с водой, пылью, пищей и воздухом попадают в организмы животных, людей, вызывая онкологические заболевания, врожденные уродства, снижение функции иммунной системы, и увеличивают общую заболеваемость населения. Учитывая широкое использование расщепляющихся материалов в различных отраслях современного производства, нельзя надеяться только на контроль радиоактивного загрязнения на самом производстве; необходим радиационный контроль и за водой источника питьевого водоснабжения.
<b>Общая минерализация (Сухой остаток)</b>	Большое значение имеет уровень сухого остатка для вкусового восприятия питьевой воды. Для условий центра европейской части России вода хорошего качества (по вкусу) характеризуется величиной сухого остатка от 300 до 900 мг/л. На территориях с высокоминерализованными природными водами население благоприятно воспринимает воду с верхним пределом сухого остатка выше 1000 мг/л. Вода с низким уровнем сухого остатка также может быть неприемлемой из-за ее безвкусы.

Наименование показателя	Характеристика
<b>Сульфаты</b>	<p><b>Класс опасности – 4; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b></p> <p>Сульфаты в питьевой воде не оказывают токсического эффекта для человека, однако ухудшают вкус воды: ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250-400 мг/л. Сульфаты могут вызывать отложение осадков в трубопроводах при смешении двух вод с разным минеральным составом, например, сульфатных и кальциевых (в осадок выпадает CaSO<sub>4</sub>).</p>
<b>Нефтепродукты</b>	<p>Нефтепродукты могут выпадать в донные осадки, находиться в толще воды в виде эмульсии, быть растворенными в воде, образовывать на поверхности пленку. Наиболее выраженным неблагоприятным эффектом присутствия нефтепродуктов в водном объекте – изменение органолептических свойств воды: появление специфического запаха и радужных пятен на поверхности. Поэтому в природоохранной деятельности и санитарной охране водных объектов получил распространение как один из показателей загрязнения воды термин «нефтепродукты». Показатель «нефтепродукты» — один из обязательных для контроля, так называемых обобщенных показателей качества питьевой воды. Токсические свойства углеводородов, определяющих состав нефтепродуктов, не могут проявиться при потреблении питьевой воды, поскольку токсические концентрации гораздо выше, чем концентрации, при которых человек отказывается от потребления такой воды. Однако практическое значение этого показателя остается весомым, так как обычные приемы водоподготовки не могут полностью устранить «керосиновый» запах воды, загрязненной нефтепродуктами.</p>

Наименование показателя	Характеристика
<b>Селен</b>	<p><b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>Селен – необходимый микроэлемент для организма человека. Он участвует во многих биохимических процессах, в том числе в синтезе специфических белков. Однако при высоком содержании селена в питьевой воде в организме человека нарушаются формирование эмали зубов и кальциевый обмен, страдают функции печени. Селен часто присутствует в подземных водах, но фоновые концентрации его, как правило, не превышают допустимых. Известны геохимические провинции (Тува, Южный Урал), где в воде обнаруживали концентрации селена до 0,4 мг/л.</p>
<b>Свинец</b>	<p><b>Класс опасности – 2; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>Соединения свинца — яды, действующие на все живое, вызывающие изменения в нервной системе, крови и сосудах, подавляющие многие ферментативные процессы. Дети более восприимчивы к воздействию соединений свинца, чем взрослые. Соединения свинца обладают эмбриотоксическим и тератогенным действием, приводят к энцефалопатии и поражениям печени, угнетают иммунитет. Органические соединения свинца (тетраметилсвинец, тетраэтилсвинец) — сильные нервные яды, летучие жидкости. Являются активными ингибиторами обменных процессов. Для всех соединений свинца характерно кумулятивное действие. Известны случаи тяжелых отравлений свинцом при употреблении водопроводной воды в странах Западной Европы. Высокие концентрации свинца в воде (0,6-2,0 мг/л) были обусловлены применением свинцовых труб и резервуаров в системах водопровода. В нашей стране использование свинца в водопроводной практике запрещено. В настоящее время, ни в производственных, ни в бытовых условиях не наблюдается тяжелых свинцовых отравлений, сопровождающихся кишечной коликой и истощением. Однако, обладая крайне высокой способностью к кумуляции в костях, свинец способен вызывать нарушения эритропоэза, поражать нервную систему, почки, приводить к раннему атеросклерозу.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Свинец (продолжение)</b>	При концентрации в питьевой воде 0,1 мг/л организмом кумулируется 50 % поглощенного свинца и его содержание в крови составляет 0,025 мг/л. Такое содержание свинца в крови считается предельным, так как при его небольшом превышении нарушается процесс образования эритроцитов. Особенно важен контроль за содержанием свинца в пищевом сырье и воде, используемых в индустрии детского питания. Дело в том, что детским организмом свинец усваивается в 3-4 раза интенсивнее, чем взрослым. Содержание свинца в подземных водах, как правило, не превышает современного норматива, однако в районах залежей полиметаллических руд, особенно в мягких водах и водах с низким значением рН, могут создаваться опасные концентрации свинца. В незагрязненных озерных и речных водах природное содержание свинца не превышает 0,01 мг/л, однако может повышаться при поступлении промышленных сточных вод.
<b>СПАВ</b>	Синтетические поверхностно-активные вещества получили широкое распространение, как в быту, так и в промышленности. В большом количестве, по завершении технологического процесса, их сбрасывают со сточными водами. Несмотря на отбор для производства только способных к биоразложению (так называемых «мягких») СПАВ, сточные воды и после очистки содержат эти соединения в значительных количествах. Поверхностные источники водоснабжения оказались повсеместно ими загрязнены. Главное потребительское свойство этих соединений – поверхностная активность – позволяет им мигрировать через горные породы, являющиеся водоупорами, что приводит к загрязнению СПАВ подземных горизонтов, считающихся надежно защищенными. Будучи сами малотоксичными, СПАВ способствуют проникновению через биологические мембраны малорастворимых, высокотоксичных (металлоорганических), либо канцерогенных (ПАУ, производные бензола) соединений.

Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>СПАВ (продолжение)</b>	Однако ведущий признак неблагоприятного действия СПАВ на питьевую воду – это изменение органолептических свойств, в первую очередь пенообразование, придание воде привкуса. Наличие СПАВ в воде водного объекта приводит к интенсивному развитию микрофлоры, что изменяет способность водоема к самоочищению от органических соединений.
<b>Стронций</b>	<b>Класс опасности – 2 , Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b> В местностях, где для питьевых целей используют воду глубоких подземных горизонтов с повышенным содержанием стронция, при массовых медицинских обследованиях детей были выявлены нарушения развития костной ткани, проявляющиеся в задержке развития зубов, позднем зарастании родничка и т. П. Такая патология является отражением конкурентных отношений стронция и кальция при распределении их в организме. Аналогичные данные были получены в санитарно-токсикологическом эксперименте. По результатам натурных и экспериментальных данных медицинских обследований детских коллективов был обоснован норматив содержания стабильного стронция в питьевой воде. Необходимость норматива по стронцию в нашей стране обусловлена тем, что подземные воды, обогащенные стронцием, распространены на территории ряда областей европейской части России, в Прикаспии и в Якутии. Особенно высокие концентрации, выше 7 мг/л, обнаружены в подземных водах Смоленской, Тверской, Астраханской и Московской областей, Среднем Поволжье. Содержание стронция в речной воде, как правило, составляет десятые доли миллиграмма в 1 л и лишь на некоторых территориях возрастает до нескольких единиц.

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Тригалометаны</b>	<p>В питьевой воде городов некоторых стран обнаруживаются так называемые галогенсодержащие соединения (ГСС), попадающие в источники водоснабжения с промышленными сточными водами некоторых производств. Однако основная причина появления таких веществ в питьевой воде оказалась связанной с процессами обеззараживания питьевой воды, и прежде всего с ее хлорированием. В процессе хлорирования воды образуются сотни галогенсодержащих соединений, качественный и количественный состав которых зависит от исходного содержания в воде предшественников – гуминовых и фульвокислот, хинонов, фенолов и др. Основываясь на данных о максимальной концентрации галогенсодержащих соединений определявшихся в воде, частоте их обнаружения в питьевой воде и воде источников, степени бластомогенной и мутагенной активности и др., составлен список наиболее значимых с гигиенических позиций ГСС, включающий 24 вещества. Из их числа в группу таких соединений вошли: хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорбромметан, дибромхлорметан, трихлорэтилен, тетрахлор-этилен, бромформ, дихлорметан, 1,1-дихлорэтилен. ГСС обладают высокой биологической активностью, их воздействие проявляется позднее в образовании злокачественных опухолей, генетических болезнях и т.п. В эпидемиологических наблюдениях за контингентами потребителей водопроводной воды, содержащей ГСС, выявлена повышенная заболеваемость опухолями. Однако этот факт трудно отнести лишь за счет ГСС, так как в той же воде присутствовали и другие вещества, известные как канцерогены.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Тригалометаны</b> <b>(продолжение)</b>	Кроме того, обследованное население испытывало влияние и загрязненного канцерогенами атмосферного воздуха. В экспериментальных отечественных и зарубежных исследованиях на животных канцерогенный эффект отмечался при дозах ГСС в десятки и сотни тысяч раз выше концентраций, которые реально обнаруживаются в питьевой воде. В подобной ситуации окончательный вывод об опасности содержания ГСС в питьевой воде сделать не представляется возможным. Однако следует прислушаться к мнению некоторых ученых, что длительное действие даже следовых количеств канцерогенов, содержащихся в питьевой воде, может усилить все возможные неблагоприятные эффекты этих соединений.
<b>Фторид-ион</b>	Фтор в виде фторидов может содержаться в природных и грунтовых водах, что обусловлено его присутствием в составе некоторых почвообразующих (материнских) пород и минералов. Известно влияние избытка фтора в питьевой воде на развитие заболевания флюороза, одним из признаков которого является пятнистость эмали зубов. Появляясь в период формирования постоянных зубов, пятнистость эмали остается на всю жизнь. Кроме того, избыток фтора в организме осаждают кальций, что приводит к нарушениям кальциевого и фосфорного обмена. Избыточное поступление фтора вызывает нарушения окостенения скелета у детей, изменения в мышце сердца и в деятельности нервной системы. Недостаток фтора в рационе способствует развитию кариеса зубов – основной причины потери зубов в юношеском и зрелом возрасте. Причин кариеса зубов много – недостаток кальция в рационе, ослабление иммунного статуса организма, плохой уход за зубами и пр. Однако отмечено, что кариес зубов распространен в регионах, где пользуются водой с низкой концентрацией фтора. Кроме влияния на развитие и функцию зубочелюстной системы очень важна роль фтора в регуляции минерального обмена скелета; при этом в раннем возрасте он способствует процессу минерализации костей, а в пожилом возрасте уменьшает степень возрастной деминерализации костной ткани. Несмотря на присутствие фтора в составе некоторых продуктов питания (чай, море-

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Фторид-ион (продолжение)</b>	<p>продукты), основное его количество, необходимое для жизнедеятельности организма, поступает с питьевой водой. В этом отличие фтора от остальных (порядка двух десятков) эссенциальных (необходимых) для организма человека микроэлементов. Большая пораженность населения кариесом зубов наблюдается при содержании фторид-иона в питьевой воде ниже 0,5 мг/л. Частота кариеса уменьшается при увеличении концентрации до 1 мг/л. Возрастание концентрации до 1,5-2,0 мг/л вызывает крапчатость эмали зубов (первый признак флюороза) у 15-20 % населения. У людей, потребляющих воду с концентрацией фтора более 3-6 мг/л, отмечается не только поражение зубов, но и деформирующие формы флюороза скелета. Принято, что содержание фтора в питьевой воде на уровне 1 мг/л является безопасным (оптимальная концентрация). Таким образом, характерным для фтора является узкий диапазон его биологических доз, что учитывается при гигиеническом нормировании его содержания в питьевой воде. Степень биологической активности фтора зависит не только от его концентрации, но и от формы существования в воде. Наибольшей активностью обладает фторид-ион, фтор же комплексных соединений малодоступен для организма. Это обстоятельство учитывается при гигиенической оценке питьевой воды. Вопрос необходимости фторирования питьевой воды должен решаться в каждом случае с учетом содержания фтора в атмосферном воздухе, пищевом рационе населения и обязательно с учетом пораженности детей кариесом зубов. Прямые исследования влияния фтора воды на онкологическую заболеваемость населения не дали положительного ответа и позволило экспертам Международного агентства по изучению рака (МАИР) сделать вывод о том, что данные, на основании которых предполагается канцерогенная активность фтора воды, недостаточны для категорического заключения и необходимы дополнительные исследования по этому вопросу. По этим причинам определение фтора в питьевой воде, а также грунтовых водах (например, воде колодцев и артезианских скважин) и воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения, является очень важным. Массовое обследование источников водоснабжения.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Фторид-ион (продолжение)</b>	<p>России, проведенное в 50-60-х годах, позволяет сделать вывод, что в 97 % поверхностных и 68 % подземных источников природное содержание фторид-иона не превышает 0,5 мг/л, а содержание фторид-иона свыше 1,5 мг/л наблюдается в 13 % подземных источников. В настоящее время в связи с резко возросшим применением минеральных удобрений (суперфосфат), содержащих значительные примеси фторидов, концентрации фтор-иона в поверхностных источниках возросли. Следует учитывать также возможность локального повышения концентрации фторид-иона в источниках, загрязненных сточными водами алюминиевых, суперфосфатных и криолитовых заводов. Большое количество фтора поступает в организм людей, проживающих в зоне влияния этих предприятий, и с атмосферным воздухом. При оценке обеспеченности организма фтором следует учитывать дополнительное поступление его с фторсодержащими зубными пастами</p>
<b>Хлорид-ион</b>	<p><b>Класс опасности – 4; Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b>          Если в воде присутствует хлорид натрия, то уже при концентрациях свыше 250 мг/л она имеет соленый вкус. В случае присутствия в воде хлоридов кальция и магния соленость возникает при концентрациях свыше 1000 мг/л. Именно по органолептическому показателю — вкусу установлена ПДК для питьевой воды по хлоридам (350 мг/л). Высокие концентрации хлоридов в питьевой воде не оказывают токсических эффектов на людей, хотя соленые воды очень коррозионно-активны по отношению к металлам, пагубно влияют на рост растений, вызывают засоление почв.</p>
<b>Хром</b>	<p><b>Класс опасности – 3; Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b>          Установлено, что хром необходим для животного организма, однако механизм физиологического действия не раскрыт. Неблагоприятные последствия попадания хрома в организм заключаются в поражении почек и печени. Хром способствует возникновению язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Известен аллергизирующий эффект хрома, связанный с высокой его способностью к комплексообразованию. Для хрома доказаны канцерогенный и мутагенный эффекты.</p>

## Продолжение таблицы II.1

Наименование показателя	Характеристика
<b>Цианиды</b>	<p><b>Класс опасности – 2 , Лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический.</b></p> <p>Циан-ион обладает выраженной реакционной способностью, в результате чего его высокие токсичные концентрации в воде источников водоснабжения крайне редки и связаны с аварийными ситуациями на промышленных предприятиях. При хлорировании питьевой воды в условиях нейтральной реакции и при наличии свободного хлора концентрации цианидов снижаются до очень низких значений. Впервые, ПДК цианидов в питьевой воде была дана в американском национальном стандарте питьевой воды (1962 г.) на уровне 0,2 мг/л. Этот же норматив был рекомендован и Международным стандартом питьевой воды в 1968 г. Обоснованием норматива служила эмпирически установленная доля допустимой суточной дозы (ДСД) цианидов, поступающая в организм с водой. В Руководстве ВОЗ (1984 г.) норматив цианидов остается, но с учетом коэффициента запаса (немотивированного) снижается до 0,1 мг/л, а во втором издании (1993 г.) – до 0,07 мг/л. В стандарте США 1977 г. Норматив цианидов исключен как практически нецелесообразный из-за низкого содержания цианидов в используемой питьевой воде.</p>
<b>Цинк</b>	<p><b>Класс опасности – 3, Лимитирующий показатель вредности – органолептический.</b> Содержание цинка в поверхностных и грунтовых водах обычно не превышают 0,01 и 0,05 мг/л соответственно, однако в водопроводной воде может достигать 2 мг/л за счет вымывания цинка из водопроводных труб. Цинк является незаменимым микроэлементом, поскольку входит в состав жизненно необходимых ферментов и витаминов. Цинк содержится в крови (0,5–0,6), мягких тканях (0,7–5,4), костях (10–18), волосах (16–22 мг %), (единица измерения малых концентраций, 1 мг % = 10<sup>-3</sup>) т.е., в основном, в костях и волосах. Цинк находится в организме в динамическом равновесии, которое сдвигается в условиях повышенных концентраций его в окружающей среде. Отрицательное воздействие соединений цинка может выражаться в ослаблении организма, повышенной заболеваемости, астмоподобных явлениях. При нормировании цинка в питьевой воде, учтена его способность изменять органолептические свойства воды, металлический привкус не ощущается при концентрации цинка 5,0 мг/л и ниже.</p>

