

Министерство образования Республики Беларусь
учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

ХИМИЯ ВОДЫ И МИКРОБИОЛОГИЯ

Конспект лекций
для студентов специальности 1–70 04 03
«Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»;
специализация 1–70 04 03 02
«Техническая эксплуатация и реконструкция
систем водоснабжения и водоотведения»

Новополоцк 2015

УДК 628.1.03:543.39(075.8)

Рекомендовано к изданию методической комиссией
инженерно-технологического факультета
в качестве конспекта лекций
(протокол № 5 от 29. 05. 2015)

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Д.П. Комаровский, доцент кафедры
трубопроводного транспорта и гидравлики УО «ПГУ», к. т. н., доцент;
Бреус М.Н., зам. начальника цеха № 008 (водоснабжения и водоотведения)
завода «Полимир» ОАО «Нафтан»

Линник Л.И.

Химия воды и микробиология: конспект лекций для студентов специальности 1–70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»; специализация 1–70 04 03 02 «Техническая эксплуатация и реконструкция систем водоснабжения и водоотведения» / Л. И. Линник – Новополоцк: ПГУ, 2015. – 235 с.

ISBN

Содержит конспект лекций, вопросы для итогового контроля, перечень рекомендуемой литературы.

Предназначен для студентов специальности 1–70 04 03 «Водоснабжение, водоотведение и охрана водных ресурсов»; специализация 1–70 04 03 02 «Техническая эксплуатация и реконструкция систем водоснабжения и водоотведения».

УДК 628.1.03:543.39(075.8)

ISBN 978-985-531-274-2

© Линник Л.И., 2015

© УО «Полоцкий государственный университет», 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

РАЗДЕЛ 1. ВОДА И ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

- 1.1. Физико-химические свойства воды
 - 1.1.1. Химический состав, строение молекулы воды
 - 1.1.2. Водородные взаимодействия
 - 1.1.3. Агрегатные состояния воды
 - 1.1.4. Аномалии воды
 - 1.1.5. Химические свойства воды
- 1.2. Растворимость
- 1.3. Способы выражения состава растворов
 - 1.3.1. Основные понятия и определения
 - 1.3.2. Безразмерные величины, выражающие состав растворов
 - 1.3.3. Концентрации растворов
- 1.4. Общие свойства растворов неэлектролитов

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- 2.1. Скорость химической реакции
- 2.2. Химическое равновесие

РАЗДЕЛ 3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

- 3.1. Растворы электролитов
- 3.2. Физико-химические свойства растворов электролитов
- 3.3. Гетерогенные ионные равновесия
- 3.4. Кислотность среды
 - 3.4.1. Ионное произведение воды. рН
 - 3.4.2. Количественные характеристики кислотности
 - 3.4.3. Методы определения рН раствора
 - 3.4.4. Буферные растворы
- 3.5. Гидролиз солей
 - 3.5.1. Количественные характеристики гидролиза
- 3.6. Иониты
 - 3.6.1. Общая характеристика и классификация ионитов
 - 3.6.2. Физико-химические свойства ионитов
 - 3.6.3. Номенклатура ионитов

РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- 4.1. Окислительно-восстановительные равновесия
 - 4.1.1. Окислители и восстановители
 - 4.1.2. Окислительно-восстановительный потенциал
 - 4.1.3. Окислительно-восстановительные свойства воды
- 4.2. Электролиз
- 4.3. Коррозия
 - 4.3.1. Виды и механизмы коррозии
 - 4.4.2. Факторы, влияющие на коррозию
 - 4.4.3. Методы защиты от коррозии

РАЗДЕЛ 5. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

- 5.1. Дисперсные системы
 - 5.1.1. Общие понятия о дисперсных системах и их классификация
 - 5.1.2. Образование дисперсных систем. Строение коллоидных частиц
 - 5.1.3. Устойчивость коллоидных систем
 - 5.1.4. Разрушение коллоидных систем
- 5.2. Удаление из воды коллоидно-дисперсных примесей
 - 5.2.1. Реагентное коагулирование
 - 5.2.2. Применение флокулянтов
 - 5.2.3. Безреагентные методы коагуляции
- 5.3. Поверхностные явления
 - 5.3.1. Сорбция. Адсорбционное равновесие
 - 5.3.2. Динамика адсорбции
 - 5.3.4. Поверхностное натяжение
 - 5.3.5. Поверхностно-активные вещества

РАЗДЕЛ 6. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ВОД

- 6.1. Природные воды
 - 6.1.1. Особенности химического состава природных вод
 - 6.1.2. Классификация примесей природных вод на основе их фазово-дисперсной характеристики
- 6.2. Санитарно-химический анализ качества природных вод
 - 6.2.1. Физические показатели качества воды
 - 6.2.2. Химические показатели качества воды
- 6.3. Умягчение воды
 - 6.3.1. Термический метод умягчения воды
 - 6.3.2. Реагентные методы умягчения воды
 - 6.3.3. Ионообменный метод
- 6.4. Стабильность и агрессивность воды
 - 6.4.1. Углекислота и ее формы
 - 6.4.2. Вычисление содержания агрессивной углекислоты с помощью таблицы
 - 6.4.3. Показатель стабильности воды
 - 6.4.4. Стабилизация воды

РАЗДЕЛ 7. МИКРОБИОЛОГИЯ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

- 7.1. Общая микробиология
 - 7.1.1. Общие представления о микроорганизмах и их положении в системе живого мира
 - 7.1.2. Прокариоты, строение прокариотической клетки
 - 7.1.3. Эукариоты, структурная организация эукариотической клетки
 - 7.1.4. Другие организмы природных и сточных вод
- 7.2. Питание и способы существования микроорганизмов
 - 7.2.1. Типы питания микроорганизмов
 - 7.2.2. Микроорганизмы и окружающая среда
 - 7.2.3. Влияние различных факторов на жизнедеятельность микроорганизмов

- 7.2.4. Понятие о биоценозе, биотоке, экосистеме
- 7.3. Санитарная микробиология
 - 7.3.1. Патогенные микроорганизмы и инфекции, распространяющиеся через воду
 - 7.3.2. Санитарно-показательные микроорганизмы и требования к ним
 - 7.3.3. Биологический контроль степени обеззараживания питьевых вод
- 7.4. Обеззараживание воды
 - 7.4.1. Хлорирование
 - 7.4.2. Перспективы использования соединений йода и брома в качестве обеззараживающих реагентов
 - 7.4.3. Озонирование воды
 - 7.4.4. Олигодинамия
 - 7.4.5. Обеззараживание ультрафиолетовыми лучами
 - 7.4.6. Обеззараживание воды ультразвуком
- 7.5. Процессы загрязнения и самоочищения водоёмов
 - 7.5.1. Характер и источники загрязнения водоёмов
 - 7.5.2. Роль биогенных элементов в процессах эвтрофикации
 - 7.5.3. Система сапробности и ее применение для оценки степени загрязнения водоемов
 - 7.5.4. Роль различных групп микроорганизмов в самоочищении водоёма
 - 7.5.5. Самоочищение от патогенной микрофлоры

РАЗДЕЛ 8. ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ВОДОПРОВОДНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ

- 8.1. Влияние деятельности гидробионтов на работу очистных сооружений водопровода
 - 8.1.1. Цветение водоёма, его влияние на работу очистных сооружений водопровода и меры борьбы с ним
 - 8.1.2. Влияние гидробионтов на работу гидротехнических сооружений
 - 8.1.3. Микробиологическая коррозия

РАЗДЕЛ 9. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ МИКРООРГАНИЗМОВ

- 9.1. Аэробные процессы очистки сточных вод
 - 9.1.1. Окисление органических веществ в аэробных условиях
 - 9.1.2. Общая направленность аэробных процессов
 - 9.1.3. Микрофлора и микрофауна активного ила
- 9.2. Анаэробные процессы очистки сточных вод
 - 9.2.1. Метановое брожение, характеристика кислотой и щелочной фаз брожения
 - 9.2.2. Оптимальные условия существования микроорганизмов, осуществляющих процесс брожения
 - 9.2.3. Бактериологический и гельминтологический контроль степени обезвреженности осадка

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (ДНЕВНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (ЗАОЧНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

ВОПРОСЫ К ЗАЧЁТУ (ДНЕВНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

ЛИТЕРАТУРА

ПРЕДИСЛОВИЕ

В курсе «Химия воды и микробиология» изучаются фундаментальные законы химии, как основа современной технологии очистки сточных вод и транспортировки воды. Без глубокого изучения химических законов невозможно понимание современных технологических процессов, используемых в промышленности, на транспорте, в строительстве и в защите окружающей среды. Также изучается микробиологическое загрязнение природных вод, виды микроорганизмов, живущих на поверхностях труб и процессы изменения среды из-за их присутствия. Кроме того, рассматривается роль микроорганизмов и направленность физико-химических процессов, протекающих при очистке сточных вод.

РАЗДЕЛ 1. ВОДА И ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

1.1. Физико-химические свойства воды

1.1.1. Химический состав, строение молекулы воды

Огромная роль воды в жизни человека и природы послужила причиной того, что она была одним из первых соединений, привлечших внимание ученых.

Истинный состав воды установил французский физик Лавуазье в 1783г. Классическая формула H_2O была предложена А. Гумбольдтом и Ж. Гей-Люссаком в 1805 году.

Вода – это оксид водорода. В природе существует 3 изотопа водорода: 1_1H – протий, 2_1H – дейтерий, 3_1H – тритий и три изотопа кислорода: ${}^{16}_8O$, ${}^{17}_8O$, ${}^{18}_8O$. Вследствие существования изотопов водорода и кислорода молекулярная масса воды может отличаться от 18.

В природной воде на долю $H_2{}^{16}O$ приходится 99,75 % , на долю $H_2{}^{18}O$ – 0,2 %, $H_2{}^{17}O$ – 0,04 %, ${}^1H{}^2H{}^{16}O$ – 0,0093 %, остальные 5 разновидностей присутствуют в ничтожных количествах.

Тяжёлая вода, окись дейтерия, выражается формулой D_2O . Тяжёлая вода внешне похожа на обычную воду, но по многим физическим свойствам отличается от неё. Точка кипения тяжёлой воды +101,4 °С, точка замерзания +3,8 °С. Тяжёлая вода на 11 % тяжелее обычной воды. Плотность тяжёлой воды при температуре 25 °С равна 1,1. Она хуже (на 5 – 15 %)

растворяет различные соли. В тяжёлой воде скорость протекания некоторых химических реакций иная, чем в обычной воде.

Рассмотрим строение молекулы воды.

Электронное облако молекулы, образовано пятью парами электронов. Как видно на рис. 1.1, у одного атома кислорода и двух атомов водорода (рис. 1.1, *а*) появляются общие электроны, образующие прочную ковалентную связь (рис. 1.1, *б*). Межъядерные расстояния О–Н = 0,096 нм; Н–Н = 0,154 нм. Валентный угол – $104^{\circ}31'$ (рис. 1.1, *в*).

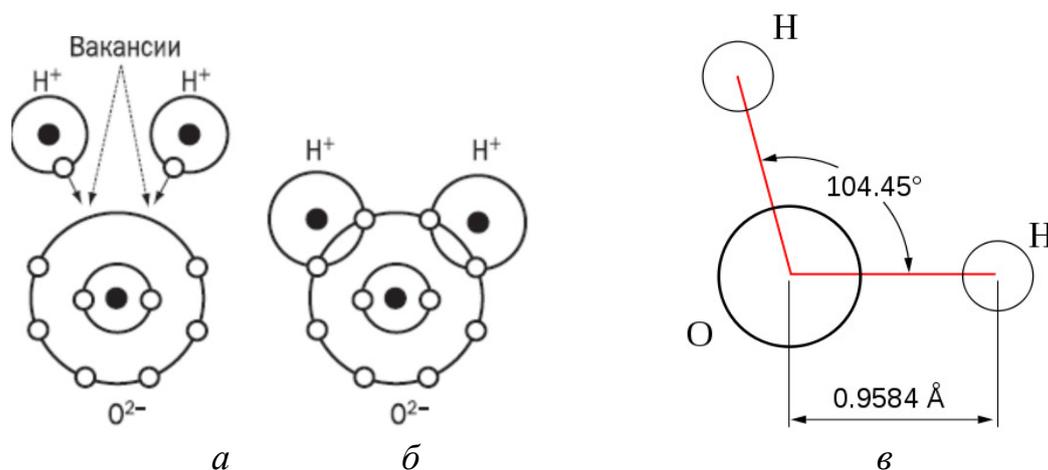


Рис. 1.1. Схема процесса образования из одного атома кислорода и двух атомов водорода:

а, б – молекула воды; *в* – молекула воды и её размеры

Если два протона водорода молекулы воды вращаются в одну сторону, то вода называется параводой, в разные стороны – ортоводой. В обыкновенной воде 3/4 ортоводы. Ряд ученых предполагает, что соотношение орто- и параводы в клетке имеет регуляторное значение.

Схематически электроны распределены так (рис. 1.1, *а, б*), что внутренняя пара окружает ядро кислорода, две внешние пары неравномерно поделены между ядрами кислорода и водорода, тяготее больше к кислороду, а остальные две пары кислород не делит с водородом, и их заряды остаются частично нескомпенсированными. Таким образом, в молекуле воды оказывается четыре полюса зарядов: два отрицательных за счет избытка электронной плотности у кислородных пар электронов и два положительных – вследствие недостатка электронной плотности у несколько оголенных ядер водорода – протонов.

Нескомпенсированные заряды на атоме кислорода можно условно представить расположенными в вершинах частично искаженного тетраэда-

ра (рис. 1.2). Электронное облако молекулы воды имеет вид четырех лепестков, направленных к вершинам неправильного тетраэдра.

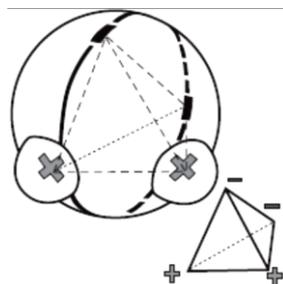


Рис. 1.2. Заряды, расположенные в молекуле воды в виде тетраэдра

Вследствие такой асимметрии распределения электрических зарядов молекула воды обладает ярко выраженными полярными свойствами.

1.1.2. Водородные взаимодействия

Если строение молекулы воды установлено, то структура воды по-прежнему остается загадкой. В действительности одиночные молекулы воды при нормальных температуре и давлении не существуют.

Благодаря большому значению электрического момента диполя между молекулами воды существует взаимодействие, как за счет сил электростатического притяжения, так и за счет образования водородных связей. Каждая молекула H_2O может образовать 4 водородные связи: две из них принадлежат положительно поляризованным атомам водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомам кислорода двух соседних молекул воды, а две оставшиеся водородные связи образованы двумя положительно поляризованными атомами водорода третьей и четвертой молекул воды и отрицательно поляризованным атомом кислорода первой молекулы. Водородные связи изображаются тремя точками (рис. 1.3):

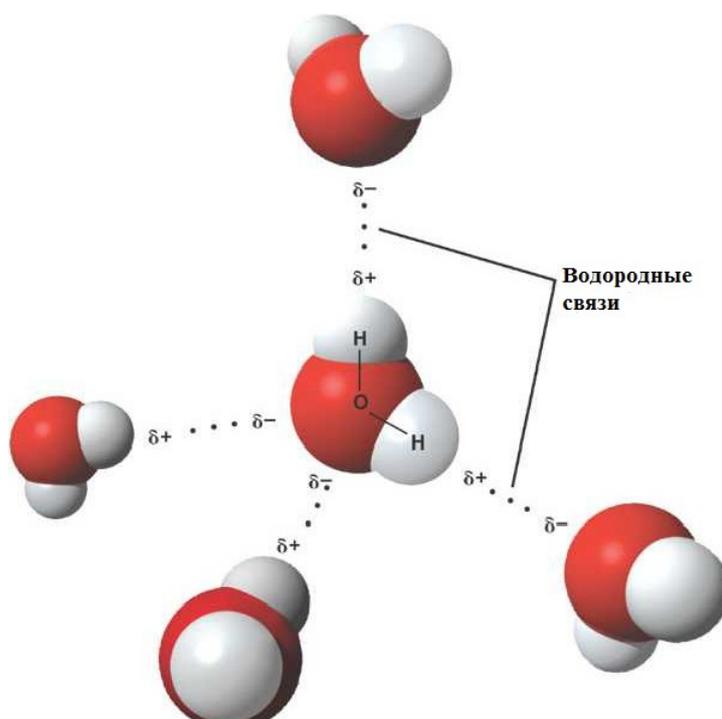


Рис. 1.3. Образование водородных связей между молекулами воды (шаровая модель)

Длина водородной связи $\text{H}\cdots\text{O}$ изменяется в пределах от 0,14 до 0,2 нм, энергия – от 17 до 33 кДж/моль, что в 4 – 10 раз сильнее электростатических взаимодействий, но в 10 – 20 раз слабее ковалентных сил.

Таким образом, молекулы воды не одиночны, а объединены в ассоциации или агрегаты, как за счет сил взаимного притяжения (эти ассоциации непрочные, они постоянно распадаются и снова образуются), так и за счет достаточно стабильных водородных связей.

1.1.3. Агрегатные состояния воды

Вода это единственное из веществ на Земле, находящееся одновременно в трех агрегатных состояниях: твердое (лед), жидкое (основная часть воды на планете), газообразное (пар). Ученые выделяют как минимум 5 различных состояний воды в жидком виде и 14 состояний в замерзшем виде.

Жидкая вода. До сего времени нет единой теории о структуре жидкой воды. Существует два подхода. Первый предполагает, что структура воды однородная, а второй, что вода – это смесь структурных образований, то есть, в жидкой воде сохраняются элементы ажурной структуры кристаллической молекулярной решетки льда, пустоты в которых частично заполнены одиночными молекулами воды.

Лед. При 0 °С жидкая вода превращается в лед. Межъядерное расстояние О–Н в молекулах кристаллической воды составляет 0,099 нм, что несколько больше, чем в жидком и газообразном состоянии. В отличие от жидкой воды, структура льда ажурная, кристаллическая, гексагональная, так как каждая молекула воды образует водородные связи с четырьмя другими молекулами воды, причем с тремя из того же слоя и одной из соседнего, вследствие чего образуются пустоты, размеры которых больше размера молекулы воды.

В результате кристаллизации объем воды возрастает на 11 %. При замерзании в замкнутом пространстве увеличение объема приводит к избыточному давлению до 2500 атм. Внезапное выделение колоссальной энергии может быть причиной больших разрушений.

При плавлении льда часть водородных связей разрушается, и в пустотах размещаются отдельные молекулы воды, вследствие чего повышается плотность упаковки молекул. Поэтому при плавлении льда объем получающейся воды меньше объема расплавившегося льда, но плотность жидкой воды больше плотности льда.

В зависимости от температуры и давления, при которых происходит формирование кристаллической молекулярной решетки, различают 14 видов льда. Замерзает жидкая вода при 0 °С (273,15 К), плотность льда при 0° С составляет 0,9168 г/см³. При повышении давления температура плавления льда снижается. Если заморозить воду, находившуюся под высоким давлением, то образуется модифицированный лед повышенной плотности, плотнее жидкой воды.

Газообразное состояние воды. Это водяной пар. Для перевода воды из жидкого в газообразное состояние необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия. Такая работа характеризуется теплотой испарения. У воды максимальная теплота испарения по сравнению с другими жидкостями. Работа по переводу воды из твердого в жидкое состояние – теплота плавления тоже максимальна. При охлаждении водяного пара и при замерзании воды выделяются эквивалентные количества теплоты.

Водяной пар состоит в основном из одиночных, но в нем встречаются и ассоциированные молекулы (ди- и тримеры).

1.1.4. Аномалии воды

Исследуя воду и, особенно ее водные растворы, ученые раз за разом убеждались, что вода обладает ненормальными – аномальными свойствами, присущими только ей.

“Ненормальные” температуры плавления (0 °С) и кипения (+100 °С) воды.

Например, можно сравнить воду с аналогичными водородными соединениями подгруппы кислорода периодической системы элементов Д.И. Менделеева (рис. 1.4).

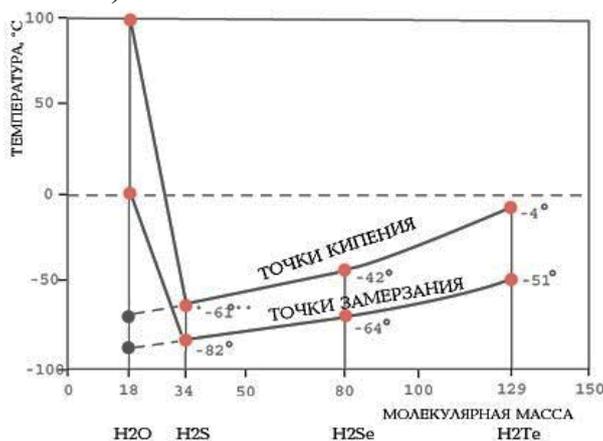


Рис. 1.4. Зависимость температур заморзания и кипения некоторых соединений водорода от молекулярной массы

Исходя из температур кипения и заморзания гидридов серы H₂S, селена H₂Se и теллура H₂Te, вода (гидрид кислорода) должна была бы кипеть при температуре минус 80 °С и заморзаться при минус 100 °С. В действительности вода кипит при +100 °С и заморзается при 0 °С.

Способность при заморзании увеличивать, а не уменьшать свой объем, т.е. уменьшать плотность.

При переходе любой жидкости в твердое состояние молекулы располагаются теснее, а само вещество, уменьшаясь в объеме, становится плотнее. Да, для любой из необозримо разных жидкостей, но не воды. Вода и здесь представляет исключение.

При охлаждении вода сначала ведет себя как и другие жидкости: постепенно уплотняясь, уменьшает свой объем. Такое явление можно наблюдать до +3,98 °С. Затем, при дальнейшем снижении температуры до 0 °С, вся вода заморзается и расширяется в объеме. В результате удельный вес льда становится меньше воды и лед плавает. Если бы лед не всплывал, а тонул, то все водоемы (реки, озера, моря) промерзли бы до дна, испарение бы резко сократилось, все пресноводные животные и растения погибли бы. Жизнь на Земле стала бы невозможной.

Вода – единственная жидкость на Земле, которая в твердом состоянии не тонет за счет того, что его объем на 10 % больше объема замёрзшей воды.

Огромное поверхностное натяжение воды

Благодаря тому, что круглые шарики воды очень упруги, идет дождь, выпадает роса.

Молекулы воды связаны силой поверхностного натяжения, которая позволяет им подниматься вверх по капиллярам, преодолевая силу земного притяжения. Без этого свойства воды жизнь на Земле была бы также невозможна.

Уникальная теплоёмкость воды.

Для превращения в пар 1 г воды требуется 537 калории тепла. Конденсируясь, пар возвращает эти 537 калорий в окружающую среду. Теплоемкость воды в 10 раз больше теплоемкости стали и в 30 раз больше ртути. Вода сохраняет тепло на Земле.

С поверхности морей, океанов, суши испаряется за год 520000 кубических километров воды, которые, конденсируясь, отдают много тепла холодным и полярным регионам.

Не обладай вода такой уникальной способностью поглощать и отдавать тепло, климат Земли оказался бы непригодным для существования человека. В высоких широтах тогда царил бы нестерпимый холод, а в низких – солнце испепелило бы все живое.

Благодаря наземному Мировому океану атмосфера представляет собой надежное теплое одеяло, укрывающее тело планеты и защищающее его от космического холода. Подземный океан снабжает Землю теплом из внутренних источников планеты.

Наличие «температурной ямы».

Легче всего вода нагревается и быстрее всего охлаждается в своеобразной “температурной яме”, соответствующей +37 °С, температуре человеческого тела.

Именно при температуре 36,6 – 37 °С сложнейшие реакции обмена веществ в организме человека наиболее интенсивны. Значит, при этой температуре организм человека находится в наивыгоднейшем энергетическом состоянии. Вода в организме человека составляет 70 – 90 % от веса тела. Не обладай вода такой теплоемкостью, как сейчас, обмен веществ в теплокровных и холоднокровных организмах был бы невозможен.

Аномально высокая способность воды поглощать газы.

Ни одна жидкость не поглощает газы с такой жадностью, как вода. Но она их также легко отдает.

Дождь растворяет в себе все ядовитые газы атмосферы. Вода – ее мощный природный фильтр, очищающий атмосферу от всех вредных и ядовитых газов.

Восприимчивость к воздействию магнитного поля.

Вода, подвергнутая магнитной обработке, меняет растворимость солей и скорость химических реакций.

Магнитная вода не только не дает накипи в котлах, но и срывает ранее образовавшиеся отложения, повышает прочность бетона, ускоряет его застывание, увеличивает процент выхода обогащенной руды.

Наличие у воды «памяти».

Альтернативная официальной медицине гомеопатия утверждает, что разбавленный раствор лекарственного препарата может оказывать лечебный эффект на организм, даже если коэффициент разбавления настолько велик, что в растворе уже не осталось ничего, кроме молекул воды. Сторонники гомеопатии объясняют этот парадокс концепцией под названием «память воды», согласно которой вода на молекулярном уровне обладает «памятью» о веществе, некогда в ней растворенном и сохраняет свойства раствора первоначальной концентрации после того, как в нём не остается ни одной молекулы ингредиента.

Аномальное поведение воды, связанной с клеточными мембранами живых организмов.

В живых клетках обычная вода, будучи связанной с мембранами, неизвестным образом превращается в воду со структурой льда. И она уже не во власти незыблемых законов физики – все её свойства коренным образом меняются. Диэлектрическая проницаемость, например, уменьшается в десять раз, а теплопроводность возрастает в семьдесят раз и т.п.

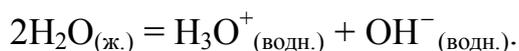
Сжимаемость воды.

Считается, что вода не сжимается. Однако на глубине 10 км плотность морской воды на 4 % больше. Расчеты показывают, что если бы вода была совершенно несжимаема, уровень океана поднялся бы на 30 м. В отличие от ковалентных водородные связи при сильном сжатии (давлении) не разрушаются.

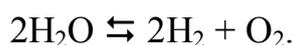
1.1.5. Химические свойства воды

Прежде всего, необходимо помнить, что: когда мы говорим о природной воде, все суждения должны быть отнесены не к воде как таковой, а к водным растворам разных, фактически всех, элементов Земли. До сих пор получить химически чистую воду не удалось. Например, в одном из опытов немецкий химик В.Ф. Кольрауш подвергал воду 42 циклам дистилляции подряд, причем вода находилась в сосуде, с которым ученый работал до этого опыта в течение 10 лет. Следовательно, можно было предположить, что из стенок сосуда в выпариваемую воду ничего не перейдет. Степень чистоты воды, полученной в опыте Кольрауша и определенной по электропроводимости, оказалась в 100 раз больше, чем у монодистиллированной (один цикл дистилляции) воды. Но все-таки эту воду нельзя назвать абсолютно чистой: в дистиллированной воде сразу же растворяются газы земной атмосферы и, вероятно, все-таки частицы стенок сосуда.

В воде есть и «собственные» примеси: при обычной температуре из каждого миллиарда молекул воды образуется два иона – H^+ (*ион водорода*) и OH^- (*гидроксид-ион*). Ион H^+ немедленно присоединяется к молекуле воды, образуя *ион гидроксония* H_3O^+ :



Вода – термически устойчива. Выдерживает нагревание до 1000 °С и только при температуре выше 1000 °С частично разлагается на водород и кислород:



Даже при 2000° С распадается лишь 2% воды.

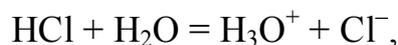
Вода – катализатор многих химических реакций. Иногда для начала реакции необходимы ее следы. Например, для реакции фтористого водорода со стеклом, хлора – с металлом.

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

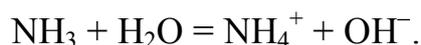
1. Кислотно-основные реакции.

Вода обладает амфотерными свойствами. Это означает, что она может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания.

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

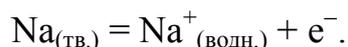


а с другой стороны – донором протона:



2. Окисление и восстановление.

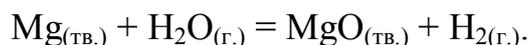
Вода обладает способностью выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Она окисляет металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений выше олова. Например, в реакции между натрием и водой происходит следующий окислительный процесс:



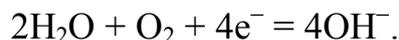
В этой реакции вода играет роль восстановителя:



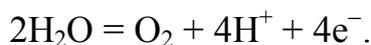
Другим примером подобной реакции является взаимодействие между магнием и водяным паром:



Вода действует как окислитель в процессах коррозии. Например, один из процессов, протекающих при ржавлении железа, заключается в следующем:



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



Этот процесс электронного переноса имеет также большое значение в восстановлении органических фосфатных соединений при фотосинтезе. Цикл лимонной кислоты и фотосинтез представляют собой сложные процессы, включающие ряд последовательно протекающих химических реакций. В обоих случаях процессы электронного переноса, происходящие в них, еще не полностью выяснены.

3. Гидратация.

Молекулы воды способны сольватировать как катионы, так и анионы. Этот процесс называется гидратацией. Гидратная вода в кристаллах солей называется кристаллизационной водой.



4. Гидролиз.

Гидролиз представляет собой реакцию какого-либо иона или молекулы с водой. Примером реакций этого типа может быть реакция между хлороводородом и водой с образованием соляной кислоты. Другой пример-гидролиз хлорида железа(III):



Гидролиз органических соединений также широко распространен.



Вода взаимодействует с оксидами металлов и неметаллов, образуя гидраты основного и кислотного характера – основания и кислоты. Она является наилучшим растворителем для большинства веществ с полярной структурой молекул.

Молекулы некоторых веществ проникают в пустоты структуры ассоциатов воды и образуют так называемые соединения включения или клатраты: $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и другие. При повышении температуры они легко разлагаются.

1.2. Растворимость

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями.

Раствор – гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе другого в виде молекул, атомов или ионов.

Растворы бывают газообразные, жидкие и твердые. Практически наиболее важны жидкие растворы.

Условно компоненты раствора делятся на *растворенные вещества* и *растворитель*. Если раствор образуется при смешивании компонентов одинакового агрегатного состояния, растворителем считается компонент, которого в растворе больше. В остальных случаях растворителем является тот компонент, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора.

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется растворимостью.

Мерой растворимости вещества при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе.

Раствор называется *насыщенным*, если он находится в равновесии с растворимым веществом, т. е. в насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества.

Раствор, содержащий вещества больше, чем это определяется его растворимостью, – *пересыщенный*.

Раствор, содержащий вещества меньше, чем это определяется его растворимостью, – *ненасыщенный*.

Концентрированный раствор – это раствор, содержащий более 20 % растворенного вещества. Насыщенный раствор не всегда является концентрированным.

Растворимость твердых веществ чаще выражают величиной, называемой *коэффициентом растворимости* (s), который показывает массу безводного вещества, насыщающую 100 г растворителя при данной температуре.

Растворимость вещества зависит от следующих факторов:

- природы растворяемого вещества и растворителя;
- их агрегатного состояния, наличия в растворе посторонних веществ;
- температуры;
- в случае газообразного растворяемого вещества – и от давления.

Согласно правилу «*подобное растворяется в подобном*», ионные соединения и молекулярные с полярным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные вещества – в неполярных раствори-

телях. Ацетон, спирт неограниченно растворяются в воде. Жидкие углеводороды бензин, октан – неполярные. Они не растворяются в воде. Эфир, этилацетат – ограниченно растворяются в воде. При их растворении образуется двухслойный раствор, каждый из слоев является насыщенным в отношении противоположного слоя жидкости. Так в растворе этилацетат – вода существует два слоя: верхний слой – насыщенный раствор воды в этилацетате, а нижний – насыщенный слой этилацетата в воде. При повышении или снижении температуры может резко измениться растворимость жидкостей. Повышенная температура, при которой происходит неограниченное растворение одной жидкости в другой, называется верхней критической точкой растворения, пониженная температура – нижней критической точкой растворения. Никотин имеет две критические точки растворения – нижнюю и верхнюю.

При повышении температуры *растворимость газов* обычно уменьшается. Растворимость твердых веществ меняется по-разному, что определяется знаком теплового эффекта процесса растворения: растворение большинства твердых веществ – процесс эндотермический, поэтому с повышением температуры растворимость их увеличивается.

Влияние давления на растворимость газов в жидкостях выражает *закон Генри*: растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:

$$x = k p \quad (1.1),$$

где x – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе;

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой (коэффициентом) Генри;

p – парциальное давление, Па.

Закон Генри справедлив для случая сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и отсутствия химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителя.

Если над раствором находится смесь газов, то растворимость каждого прямо пропорциональна парциальному давлению над раствором (закон Генри-Дальтона).

Полярные газы (NH_3 , HF , HCl и др.) в воде растворяются лучше, чем неполярные (H_2 , CH_4 , N_2). При 25°C в 1 литре воды растворяется около 400 литров хлороводорода, примерно 700 литров аммиака, но всего лишь

0,02 литра водорода. В дистиллированной воде растворимость газов больше, чем в природной, содержащей различные вещества в растворённом состоянии: коллоидном, молекулярном, ионном.

Растворимость твердых веществ варьирует в широких пределах. Она зависит от природы растворенного вещества и температуры, при которой идет растворение. Так, растворимость HgS – $3 \cdot 10^{-19}$ грамма, а AgNO_3 – 2750 граммов в одном литре воды. Давление практически не влияет на растворимость твердых веществ. Лучше растворяются вещества, образующие с водой гидраты – ассоциаты молекул воды с частицами растворяемого вещества.

Действие температуры на растворимость твердых веществ различно: при увеличении температуры от 0 до 100 °С растворимость нитрата калия KNO_3 возрастает в 18,5 раз, а хлорида натрия NaCl – всего на 10 %. Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь), CaO (негашеная известь) уменьшается при увеличении температуры.

При растворении разрушается кристаллическая решетка твердого вещества. Разрушение требует энергии. Если в процессе гидратации молекул (образования) выделяется энергия, которой достаточно для разрушения кристаллической решетки, то с увеличением температуры, растворимость веществ не очень изменяется. Если энергии недостаточно, то с увеличением температуры, растворимость увеличивается, если же в результате гидратации выделяется больше энергии, чем необходимо для разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества, то растворимость уменьшается с увеличением температуры. Если в результате растворения веществ гидраты не образуются, то нагревание, как правило, приводит к увеличению растворимости.

Присутствие посторонних веществ, как правило, уменьшает растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется *высаливанием*. Растворимость малорастворимых электролитов уменьшается при введении в насыщенный раствор одноименных ионов.

1.3. Способы выражения состава растворов

1.3.1. Основные понятия и определения

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных элементарных единиц (атомов, молекул, электронов и т.д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа ^{12}C .

Количество частиц в 1 моль любого вещества постоянно и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро (N_A).

Масса 1 моль вещества называется *молярной массой*.

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к его количеству:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \quad (1.2),$$

где $M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль;

$m(X)$ – масса вещества X , г;

$n(X)$ – химическое количества вещества X , моль.

Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе, однако первая величина имеет размерность г/моль (или кг/моль), а вторая – безразмерная величина.

Эквивалентом называется некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвободить или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

В общем случае, эквивалент любого вещества X может быть записан, как $\frac{1}{z}X$, где z – *число эквивалентности*, равное тому количеству ионов водорода в кислотно-основных реакциях или электронов в окислительно-восстановительных реакциях, которое эквивалентно частице X .

Для кислот, оснований и солей z равно соответственно основности, кислотности или количеству элементарных зарядов катионов или анионов, а для элемента – степени окисления, проявляемой им в данном соединении. Следовательно, *эквивалент* – условная химическая частица в z раз меньшая, чем соответствующая формульная единица вещества.

Масса 1 моля эквивалента вещества называется молярной массой эквивалента и представляет собой отношение массы вещества к количеству эквивалента вещества:

$$M\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{n\left(\frac{1}{z}X\right)} \quad (1.3),$$

Где $M\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная масса эквивалента вещества X , г/моль-экв;

$m(X)$ – масса вещества X , г;

$n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество эквивалента вещества X , моль-экв.

Взаимосвязь между молярной массой вещества и молярной массой эквивалента выражается соотношением:

$$M\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{M(X)}{z} \quad (1.4).$$

Например, молярные массы эквивалентов H_2SO_4 , $Cr(OH)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, углерода в CO_2 равны соответственно:

$$M(1/2 H_2SO_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль-экв};$$

$$M(1/3 Cr(OH)_3) = 103/3 = 34,3 \text{ г/моль-экв};$$

$$M(1/6 Al_2(SO_4)_3) = 342/6 = 57 \text{ г/моль-экв};$$

$$M(1/4 C) = 12/4 = 3 \text{ г/моль-экв}.$$

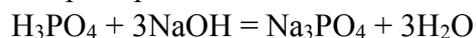
Закон эквивалентов: химические количества эквивалентов веществ, вступивших в реакцию и продуктов реакции равны между собой.

Например, в условной реакции $A + 2B = 3C$

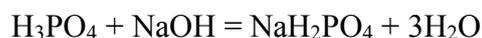


При использовании понятия «эквивалент» всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции оно относится.

Например:



$M(1/3 H_3PO_4) = 98/3 = 32,7 \text{ г/моль-экв}$, т.к. в молекуле H_3PO_4 замещается 3 атома Н.



$M(1/1 H_3PO_4) = 98/1 = 98 \text{ г/моль-экв}$, т.к. в молекуле H_3PO_4 замещается 1 атом Н.

На практике чаще всего состав растворов выражают с помощью:

- безразмерных величин (доли) – массовая, молярная и объемная доли;
- величин, имеющих размерности (концентрации) – молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалента, моляльность и массовая концентрация вещества.

1.3.2. Безразмерные величины, выражающие состав растворов

Массовая доля растворенного вещества – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$w = \frac{m(\text{вещ})}{m(\text{р-ра})} \quad (1.6).$$

Массовая доля выражается в процентах или долях от единицы. Например, если массовая доля H_2SO_4 равна 0,3 или 30 %, это означает, что масса H_2SO_4 составляет 0,3 или 30 %, общей массы раствора.

Мольная доля i -го компонента раствора – отношение количества вещества данного компонента к сумме химических количеств всех веществ раствора, например для раствора, состоящего из двух компонентов:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + \dots} \quad (1.7),$$

где n_i , n_j и т.д. – химические количества компонентов, составляющих раствор, моль.

Мольная доля также выражается в процентах или долях от единицы.

Объемная доля компонента раствора – отношение объема данного компонента к объему раствора (используется только для растворов жидкостей). Для бинарного раствора

$$\varphi = \frac{V(\text{вещ})}{V(\text{р-ра})} \quad (1.8).$$

Объемная доля также выражается в процентах и долях от единицы.

1.3.3. Концентрации растворов

Молярная концентрация вещества в растворе (молярность) – отношение химического количества вещества к объему раствора:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m}{M(X) \cdot V} \quad (1.9),$$

где $C(X)$ – молярная концентрация вещества X , моль/дм³;

V – объем раствора, дм³;

$n(X)$ – химическое количество вещества X , моль;

m – масса вещества X , г;

$M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль.

Возможны два варианта записи значения величины молярной концентрации:

1). $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³;

2). $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ М (читается 0,1 молярный раствор или децимолярный раствор).

Значение молярной концентрации показывает, сколько моль вещества содержится в 1 дм³ раствора. Например, $C(\text{NaCl}) = 0,35$ М – это значит, что в 1 дм³ раствора содержится 0,35 моль NaCl, что составляет 20,475 г ($0,35 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 20,475 \text{ г}$)

Молярная концентрация эквивалента вещества X в растворе (нормальность, нормальная или эквивалентная концентрация) – отношение количества эквивалента вещества X к объему раствора:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V} = \frac{m}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V} \quad (1.10),$$

где $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная концентрация эквивалента вещества X , моль-экв/дм³;

V – объем раствора, дм³;

$n\left(\frac{1}{z}X\right)$ – количество эквивалента вещества X , моль-экв;

m – масса вещества X , г;

$M\left(\frac{1}{z}X\right)$ – молярная масса эквивалента вещества X , г/моль-экв;

z – число эквивалентности вещества X .

Единицы измерения молярной концентрации эквивалента вещества – моль/ дм³.

Возможны два варианта записи:

1). $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³;

2). $C(1/2H_2SO_4) = 0,1н$ (читается 0,1 нормальный раствор или децинормальный раствор).

Значение молярной концентрации эквивалента показывает, сколько моль вещества-эквивалента содержится в 1 дм³ раствора. Например, $C(1/2Na_2CO_3) = 0,35 н$ – это значит, что в 1 дм³ раствора содержится 0,35 моль-экв Na_2CO_3 , что составляет 19,6 г ($0,35 \text{ моль-экв} \cdot 53 \text{ г/моль-экв} = 19,6 \text{ г}$)

Взаимосвязь между молярной концентрацией эквивалента и молярной концентрацией:

$$C(\frac{1}{z}X) = zC(X) \quad (1.11).$$

Моляльная концентрация вещества (моляльность) (моль/кг) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$C_m(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-ля})} \quad (1.12),$$

где C_m – моляльная концентрация вещества X, моль/кг;

$n(X)$ – химическое количество вещества X, моль;

$m(\text{р-ля})$ – масса растворителя, кг.

Титр раствора (г/см³) – отношение массы растворенного вещества X к объему раствора:

$$T(X) = m(X)/V(\text{р-ра}) \quad (1.13),$$

где T – титр раствора, г/см³;

$m(X)$ – масса вещества X, г;

$V(\text{р-ра})$ – объем раствора, см³.

1.4. Общие свойства растворов неэлектролитов

Свойства разбавленных растворов неэлектролитов, относящихся к нелетучим веществам, описываются следующими законами.

Первый закон Рауля: относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p^o - p)/p^o = x_2 \quad (1.14)$$

или

$$p = p^{\circ} x_1 \quad (1.15),$$

где p° – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре, Па;

p – давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па;

x_1 и x_2 – соответственно молярная доля растворителя и растворенного вещества.

Из первого закона Рауля вытекает, что растворы нелетучих веществ должны кипеть при более высокой температуре и отвердевать при более низкой по сравнению с чистым растворителем.

Второй закон Рауля: повышение температуры кипения или понижения температуры отвердевания разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m \quad (1.16),$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K C_m \quad (1.17),$$

где E и K – эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя, зависящие только от природы растворителя, и показывающие на сколько градусов повысится температура кипения (понижится температура кристаллизации) при растворении в 1 кг растворителя 1 моля неэлектролита ($K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$; $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,516 \text{ кг}\cdot^{\circ}\text{C}/\text{моль}$;

C_m – молярная концентрация неэлектролита, моль/кг.

Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой (т. е. проницаемой только для растворителя) мембраной, то растворитель проникает в раствор, преодолевая избыточное давление, до достижения равновесного его значения – *осмотического давления*.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, оно пропорционально молярной концентрации раствора C и абсолютной температуре T :

$$p_{\text{осм}} = CRT \quad (1.18),$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ кПа}/\text{моль}\cdot\text{дм}^3$;

C – молярная концентрация неэлектролита, моль/дм³;

T – температура, К;

$p_{осм}$ – осмотическое давление, кПа.

Подставляя в выражение

$$C = n/V,$$

где n – количество растворенного вещества, моль;

V – объем раствора, дм³;

получаем уравнение, аналогичное уравнению газового состояния:

$$p_{осм}V = nRT \quad (1.19).$$

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем, равный объему раствора.

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций, или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

Гомогенная система состоит из одной фазы, *гетерогенная* – из нескольких фаз. *Фазой* называется часть системы, отличающаяся по своим физическим или химическим свойствам от других частей системы и отделенная от них поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Скорость гомогенной реакции количественно можно характеризовать изменением концентрации (обычно молярной) любого участника реакции в единицу времени (как правило, выражаемого в секундах).

Средняя скорость реакции $\langle \mathcal{V} \rangle$ в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением:

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} \quad (2.1),$$

где C_1 и C_2 – начальная и конечная концентрация вещества соответственно.

Знак «–» в правой части означает следующее. По мере протекания реакции концентрация реагентов уменьшается, следовательно $C_2 < C_1$, а так как скорость реакции всегда положительна, то перед дробью следует поставить знак «–».

Основные факторы, влияющие на скорость химической реакции, – природа реагирующих веществ, их концентрация, давление (если в реакции участвуют газы), температура, катализатор, площадь поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*: скорость элементарной химической реакции при данной температуре прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон открыт К.М. Гульдбергом и П. Вааге в 1864 – 1867 гг.

Элементарные, или простые, реакции – это реакции, протекающие в одну стадию.

Например, для реакции $aA + bB = cC$:

$$\mathcal{G} = kC^a(A) \cdot C^b(B) \quad (2.2),$$

где $C(A)$ и $C(B)$ – молярные концентрации реагирующих веществ А и В;

k – константа скорости данной реакции, равная \mathcal{G} , если $C(A) = C(B) = 1$ моль/дм³, и зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

В случае сложных реакций закон действующих масс применим к каждой отдельной стадии.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение входят только концентрации газообразных и растворенных веществ.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (2.3),$$

где T_1 и T_2 – температура;

v_{T_1} и v_{T_2} – скорость реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно;

γ – температурный коэффициент, показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °, принимает значения от 2 до 4.

С помощью правила Вант-Гоффа возможно лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры осуществимо в рамках теории активации Аррениуса.

Химическая реакция может происходить только при столкновении активных частиц. *Активными* называются частицы, которые обладают определенной, характерной для данной реакции энергией, необходимой для преодоления сил отталкивания, возникающих между электронными оболочками частиц.

Активные частицы при столкновении могут образовать промежуточную неустойчивую группировку, находящуюся в состоянии перераспределения связей, называемую *активированным комплексом*, при дальнейшем превращении которого образуются продукты реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции в теории активации отражается следующим уравнением для константы скорости реакции:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.4),$$

где A – постоянный множитель, не зависящий от температуры и концентрации, учитывающий число столкновений и ориентацию молекул в пространстве;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

E_a – энергия активации, Дж;

e – основание натурального логарифма.

Энергия активации равна разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. Энергия активации является характеристикой каждой реакции и определяет влияние на скорость химической реакции природы реагирующих веществ. Для большинства химических реакций энергия активации меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах реагирующих веществ (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Энергетическая схема хода реакции $A + B = C + D$

Активированный комплекс одинаков как для прямой, так и для обратной реакции.

С ростом температуры резко возрастает число активных молекул и, следовательно, скорость химической реакции.

Из уравнения следует: к значительному возрастанию скорости реакции приводит даже небольшое снижение энергии активации; влияние температуры на скорость, как правило, тем сильнее, чем больше E_a реакции. E_a зависит от природы вещества.

Уменьшить значение E_a можно при помощи катализаторов. Катализаторы – это вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточном химическом взаимодействии с реагентами реакции, но после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой химический состав (рис. 2.2). Положительные катализаторы ускоряют реакцию, отрицательные катализаторы, или ингибиторы, замедляют реакцию.

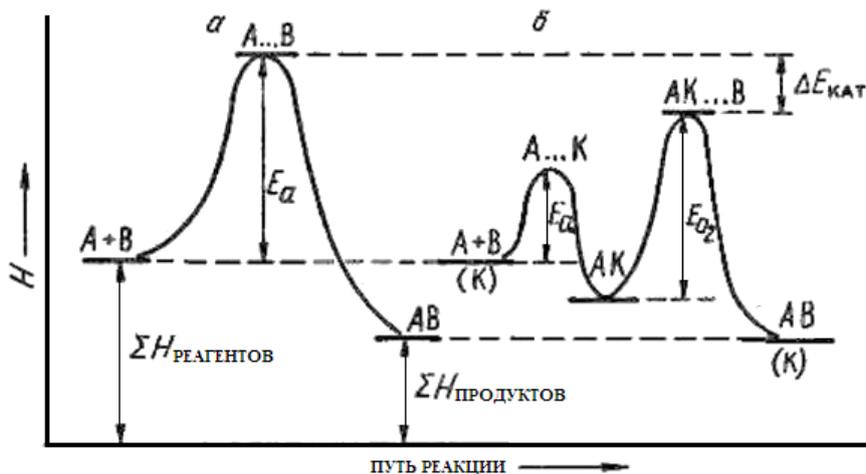


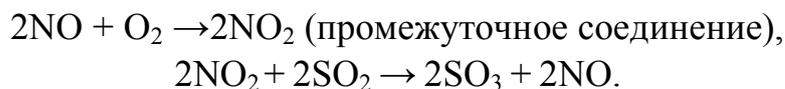
Рис. 2.2. Энергетическая схема хода реакции $A + B = C + D$ без катализатора (а) и с участием катализатора (б)

Катализом называется явление изменения скорости химической реакции в присутствии особых веществ – катализаторов в результате изменения пути протекания реакции.

Различают два типа катализа: *гомогенный* и *гетерогенный*.

В случае гетерогенного катализа образование промежуточного реакционноспособного соединения происходит на поверхности катализатора в результате адсорбции на ней одного или нескольких участников реакции. Активность катализатора зависит от площади и свойств его поверхности. Чем больше поверхность, тем эффективнее адсорбция и соответственно катализ.

Примером гомогенного катализа является нитрозный способ получения серной кислоты (катализатор NO):



Окисления диоксида серы SO_2 в триоксид SO_3 при контактном способе получения серной кислоты на поверхности катализатора V_2O_5 .

2.2. Химическое равновесие

Химически необратимые реакции при данных условиях идут практически до конца, до полного расходования одного из реагирующих веществ. *Химически обратимые реакции* протекают одновременно при данных условиях как в прямом, так и в обратном направлении:

Большинство химических реакций являются обратимыми.



Если прямая и обратная реакции протекают в гомогенной системе, то уравнения скорости этих реакций соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} \vec{y} &= \cdot \cdot \cdot , \\ \vec{y} &= \cdot \cdot \cdot . \end{aligned}$$

С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, обратной – увеличивается.

Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется *состоянием химического равновесия*. Химическое равновесие является динамическим, т. е. его установление не означает прекращения реакции.

В состоянии химического равновесия концентрации всех веществ постоянны. Неизменность концентраций веществ во времени может наблюдаться также в случае очень медленно протекающих реакций. Но такое состояние не является истинным химическим равновесием.

Положение химического равновесия – это достигнутое при равновесии соотношение концентраций реагирующих веществ; оно неизменно для данного состояния химического равновесия.

Из соотношения $\vec{y} = \vec{y}$ следует

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot &= \vec{k} \cdot , \\ \vec{k} &= \frac{\vec{k}}{[A]^a [B]^b} = \dots \end{aligned} \quad (2.5),$$

где K_C – константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции;

[...] – равновесные концентрации соответствующих участников реакции, моль/дм³.

Уравнение представляет собой математическое выражение закона действующих масс применительно к обратимым процессам. Оно означает,

что при установившемся равновесии произведение концентраций продуктов реакции, деленное на произведение концентраций исходных веществ, для данной реакции при данной температуре представляет собой постоянную величину, называемую *константой равновесия*.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение K_C входят только равновесные концентрации газообразных и растворенных веществ.

Химическое равновесие между газообразными веществами при небольших давлениях можно выразить также с помощью парциальных давлений p , участвующих в реакции веществ.

Связь между K_P и K_C для обратимой реакции между газами выражается соотношением

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \quad (2.6),$$

где Δn – разность между количеством образовавшихся газообразных продуктов и количеством исходных газообразных веществ.

Предполагается, что газы находятся при невысоких давлениях и следуют законам идеального газа.

Если в ходе реакции число молей газообразных веществ не меняется $K_P = K_C$.

Значение K зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Если прямая реакция эндотермическая (протекает с поглощением тепла), константа равновесия увеличивается с ростом температуры; если прямая реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла), константа равновесия уменьшается.

Введение катализатора в систему не влияет на K : одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакции.

Изменение условий (температура, давление, концентрация), при которых система находится в состоянии химического равновесия, вызывает нарушение равновесия в результате неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакции. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие соответствующее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется *сдвигом* или *смещением положения равновесия*.

Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется *принципом Ле-Шателье*: если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии истинного химического равновесия, то положение равновесия сместится в направлении того процесса, протекание которого ослабляет эффект произведенного воздействия.

Влияние концентрации реагирующих веществ. Если в равновесную систему вводится какое-либо из участвующих в реакции веществ, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество расходуется. Если из равновесной системы выводится какое-либо вещество, то равновесие смещается в сторону той реакции, при протекании которой данное вещество образуется.

Влияние температуры. При нагревании системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции; при охлаждении – в сторону экзотермической реакции.

Влияние давления. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема реагирующих веществ. Давление влияет на равновесие реакций с участием газообразных веществ.

РАЗДЕЛ 3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Растворы электролитов

Взаимодействие с растворителем растворенного вещества может вызвать распад вещества на ионы. Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией* или *ионизацией* веществ в растворах. Вещества, способные распадаться на ионы, называются электролитами.

Возможность и степень распада растворенного вещества на ионы определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярным типом связи в полярных растворителях. Вода относится к наиболее сильноионизирующим растворителям.

По *степени диссоциации* a в растворах электролиты подразделяют на сильные и слабые:

$$a = C_u/C_o \quad (3.1),$$

где C_u – концентрация частиц, распавшихся на ионы, моль/дм³;

C_o – общая концентрация растворенных частиц, моль/дм³.

Сильные электролиты в водных растворах распадаются на ионы полностью, например:



Их истинная степень диссоциации не зависит от концентрации раствора. К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃ и др.), гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Слабые электролиты в растворах диссоциируют обратимо:



Влияние различных факторов на величину степени диссоциации можно рассмотреть, применив принцип Ле-Шателье:

- введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации, а при уменьшении концентрации одного из ионов диссоциация слабого электролита усиливается;
- так как диссоциация протекает с поглощением теплоты, то при повышении температуры диссоциация слабого электролита усиливается.

Для описания реальных свойств растворов сильных электролитов, на которые значительное влияние оказывает электростатическое взаимодействие между ионами, усиливающееся с увеличением концентрации раствора, вводится понятие *эффективной (кажущейся) концентрации*, или *активности* a , которая связана с истинной концентрацией соотношением

$$a = Cf \tag{3.2},$$

где f – коэффициент активности.

Величина f рассматривается как *кажущаяся степень диссоциации* сильных электролитов. Она отражает все имеющее место в данной системе взаимодействия силовых полей. Чем слабее межйонное взаимодействие в растворе, тем ближе значение f к единице. В сильно разбавленных растворах $f = 1$, $a = C$.

Если в растворе находится смесь сильных электролитов, то электростатическое действие ионов друг на друга характеризуется *ионной силой раствора*, которая равна:

$$I = \sum_{i=1}^n \quad (3.3),$$

где C_i – истинные концентрации ионов электролитов, моль/дм³;

z_i – заряды ионов;

I – ионная сила раствора, моль/дм³.

П. Дебай и Э. Хюккель предложили ряд расчетных уравнений для вычисления приближенных значений индивидуальных коэффициентов активности ионных частиц.

1. В разбавленных растворах при ионной силе $I < 0,01$ моль/дм³ коэффициенты активности i -го иона рассчитывают по предельному закону Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_i = - \quad \quad \quad \frac{2}{i} \sqrt{I} \quad (3.4).$$

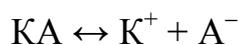
2. При значениях ионной силы $I < 0,1$ моль/дм³ используется расширенное уравнение Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_i = - \quad \quad \quad \frac{2}{i} \frac{\sqrt{I}}{1 + \quad \quad \quad} \quad (3.5).$$

3. При значениях ионной силы $I > 0,1$ моль/дм³ для расчета используется приближенное уравнение Дэвиса:

$$\lg f_i = - \quad \left(\quad \quad \quad \right) \quad (3.6).$$

Диссоциация слабых электролитов – обратимый процесс. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА



на основании закона действующих масс справедливо соотношение

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.7),$$

где [...] – равновесные концентрации соответствующих участников реакции, моль/дм³.

Константу равновесия K в данном случае называют *константой диссоциации (константой ионизации)*.

Согласно *закону разбавления Оствальда*, константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением:

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (3.8),$$

где C – исходная молярная концентрация электролита.

Если $\alpha < 1$, то

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3.9).$$

Иными словами, *закон разбавления Оствальда* гласит: с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Закон разбавления Оствальда справедлив для разбавленных растворов слабых электролитов и не выполняются для сильных электролитов.

Более точное описание диссоциации слабых электролитов возможно на основе использования значения активности:

$$K = \frac{a(H^+) \cdot a(A^-)}{a(HA)} \quad (3.10).$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры: с увеличением температуры константа диссоциации увеличивается.

Константы диссоциации кислот K_K , оснований K_O , а также pK (десятичный логарифм константы диссоциации, взятый с обратным знаком) кислот pK_K , оснований pK_O , соответственно равные

$$K_K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.11),$$

$$K_O = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (3.12),$$

$$pK_K = -\lg K_K \quad (3.13),$$

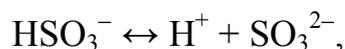
$$pK_O = -\lg K_O \quad (3.14).$$

Величины констант диссоциации служат количественной мерой их силы, их значения при определённой температуре приводятся в справочниках по аналитической химии. Чем больше константа диссоциации данной кислоты или основания и меньше их pK , тем они сильнее.

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, каждая ступень характеризуется своим значением константы диссоциации, например:



$$K_{K_1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \dots;$$



$$K_{K_2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = \dots.$$

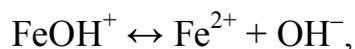
Первый ион H^+ отрывается от молекулы легче, чем последующие, поэтому $K_{K_1} \gg K_{K_2}$.

В связи со ступенчатой диссоциацией многоосновные кислоты способны образовывать *кислые соли*.

Слабые основания многозарядных металлов также диссоциируют ступенчато:



$$K_{O_1} = \frac{[FeOH^+][OH^-]}{[Fe(OH)_2]}.$$



$$K_{O_2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]}{[\text{FeOH}^+]}$$

$$K_{O_1} \gg K_{O_2}$$

Этим объясняется их способность образовывать *основные соли*.

Суммарное значение константы диссоциации равно произведению констант диссоциации по каждой ступени:

$$\Sigma$$

3.2. Физико-химические свойства растворов электролитов

Для растворов электролитов характерно очень большое количество частиц, так как электролиты диссоциируют в растворах на ионы. Следовательно, в уравнения, отражающие зависимость свойств растворов от концентрации растворенных веществ, необходимо ввести поправочный множитель – изотонический коэффициент, что было предложено Вант-Гоффом:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad (3.15),$$

где α – степень диссоциации;

k – число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Значение изотонического коэффициента показывает, во сколько раз увеличивается число частиц при растворении электролита.

Следовательно, зависимость свойств растворов электролитов (давления насыщенного пара, температур кипения и замерзания, осмотического давления) от концентрации растворов выразится следующими уравнениями:

$$(p^o - p)/p^o = ix_2 \quad (3.16),$$

$$\Delta = \dots \quad (3.17),$$

$$\Delta = \dots \quad (3.18),$$

$$P_{осм} = \dots \quad (3.18).$$

3.3. Гетерогенные ионные равновесия

Трудно растворимые вещества всегда над осадком имеют насыщенный раствор. Между осадком и раствором происходит обмен ионами:



Существует динамическое равновесие между растворенным и нерастворенным веществом, то есть, в единицу времени из раствора в осадок переходит столько же вещества, сколько его из осадка переходит в раствор. Таким образом, концентрация растворенного вещества в растворе остается неизменной.

Константа равновесия реакции диссоциации A_xB_y определяется выражением:

$$K = \frac{[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y}{[A_xB_y]} \quad (3.19),$$

где [...] – равновесные концентрации соответствующих участников реакции, моль/дм³.

То есть, константа численно равна отношению произведения концентраций ионов в растворе к концентрации осадка. Так как концентрация осадка – величина постоянная, то мы можем объединить ее с константой равновесия, при этом получим величину, называемую произведением растворимости (ПР):

$$[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = \dots = \dots \quad (3.20).$$

Произведение растворимости характеризует растворимость трудно растворимых твердых веществ.

Зная величину ПР можно говорить о насыщенности раствора:

1. Если $C^x(A^{y+}) \cdot \dots < \dots$, то раствор ненасыщенный;
2. Если $C^x(A^{y+}) \cdot \dots > \dots$, то раствор пересыщенный;
3. Если $C^x(A^{y+}) \cdot \dots = \dots$, то раствор насыщенный.

3.4. Кислотность среды

3.4.1. Ионное произведение воды

рН

Вода – очень слабый амфотерный электролит. Диссоциация воды – эндотермический процесс, то есть, идет с поглощением теплоты (13,7 ккал/моль):



Константа диссоциации воды определяется по формуле:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.21).$$

Константа диссоциации воды при 25° С равна $1,86 \cdot 10^{-16}$. Так как диссоциация воды – процесс эндотермический, то при повышении температуры диссоциация воды увеличивается и значение K_d растет.

Так как количество молекул воды, распавшихся на ионы ничтожно, то концентрацию молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать постоянной. Объединив концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ с константой диссоциации, получим:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d [\text{H}_2\text{O}] = K_w \quad (3.22).$$

Величину K_w называют ионным произведением воды. Ионное произведение воды при 25 °С равно $1 \cdot 10^{-14}$.

При данных условиях ионное произведение воды является величиной постоянной для любых концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ изменяется только с изменением температуры.

В нейтральной среде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad (3.23).$$

Для характеристики среды пользуются водородным показателем рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (3.24),$$

следовательно, кислотность нейтральной среды равна 7, так как $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$, рН кислой среды меньше 7, рН щелочной среды больше

7. Эти значения рН справедливы для температуры 25° С. При снижении температуры значение рН увеличивается, а при повышении температуры – уменьшается. При нагревании диссоциация воды возрастает, что приводит к повышению ионного произведения воды и наоборот.

Кроме рН для характеристики кислотности среды иногда пользуются гидроксильным показателем рОН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации гидроксид-ионов:

$$pOH = - \lg [OH^-] \quad (3.25).$$

рОН кислой среды больше 7, а щелочной среды меньше 7.

$$pH + pOH = 14 \quad (3.26).$$

3.4.2. Количественные характеристики кислотности

Для количественной характеристики кислотности раствора пользуются двумя способами:

- 1) для выражения *активной кислотности* раствора служит концентрация ионов водорода, или водородный показатель рН;
- 2) для выражения *общей кислотности* раствора служит его нормальность, равная числу моль-эквивалентов кислоты в литре раствора.

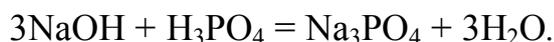
Рассмотрим, в чем заключается различие между общей и активной кислотностями.

В некоторых реакциях, например, при взаимодействии растворов с индикаторами принимают участие только свободные ионы водорода, имеющиеся в растворе в данных условиях. Концентрация ионов водорода и водородный показатель характеризуют именно эту величину и выражают *активную кислотность раствора*.

В других реакциях может принимать участие весь содержащийся в кислоте водород, способный отделяться в виде ионов водорода Н⁺.

При титровании раствора кислоты щелочью ионы гидроксила связывают, прежде всего, свободные ионы водорода. По мере уменьшения концентрации этих ионов происходит диссоциация новых молекул кислоты. В результате в реакцию может вступить весь содержащийся в кислоте водород, а не только находившийся в виде свободных ионов в исходном растворе.

Примером может служить процесс нейтрализации фосфорной кислоты гидроксидом натрия



Ортофосфорная кислота многоосновна, относится к электролитам средней силы, степень диссоциации ее $\alpha = 27\%$. Следовательно, из 100 молекул только 27 распадаются на ионы, причем распад молекул на ионы происходит ступенчато:



Лучше всего диссоциация протекает по первой ступени. Но если в растворе этой кислоты увеличивать концентрацию гидроксильных ионов OH^- , например, добавляя гидроксид натрия, то можно целиком сместить равновесие вправо, т. е. достичь полной диссоциации ортофосфорной кислоты. Смещение равновесия вызывается тем, что ионы гидроксила связывают ионы водорода в малодиссоциированную молекулу воды:



Общая кислотность называется *аналитической* или *титруемой кислотностью*.

Активная кислотность представляет собой лишь часть общей кислотности и не может быть больше ее.

Соотношение между активной и общей кислотностью зависит только от степени диссоциации кислоты в данном растворе. Чем меньше степень диссоциации, тем меньшую долю общей кислотности составляет активная кислотность. Наоборот, при высокой степени диссоциации разница между ними незначительна, и в пределе, когда степень диссоциации равна единице ($\alpha = 1$), активная кислотность равна общей. Это имеет место в разбавленных растворах сильных кислот.

Если же сопоставить сильную и слабую кислоты, например однонормальные растворы азотной и уксусной кислот, то общая кислотность их будет одинакова (нормальность равна единице), но активная кислотность различается весьма сильно. Для азотной кислоты HNO_3 активная кислот-

ность примерно равна 1 моль/дм³, а для уксусной СН₃СООН – 0,0034 моль/дм³.

Для раствора слабой кислоты концентрация ионов водорода равна корню квадратному из произведения константы ее диссоциации на концентрацию

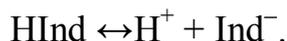
$$[\text{H}^+] = \quad (3.27).$$

3.4.3. Методы определения pH раствора

Для определения реакции среды пользуются *кислотно-основными индикаторами*, которые изменяют свою окраску в зависимости от активной кислотности или щелочности.

Все кислотно-основные индикаторы являются очень слабыми кислотами или слабыми основаниями.

Если индикатор кислота, то диссоциация его на ионы идет по схеме



Константа диссоциации очень мала (например, у фенолфталеина $K = 1 \cdot 10^{-10}$).

Изменение концентрации водородных или гидроксильных ионов сильно влияет на степень диссоциации индикатора.

Если индикатор – кислота, то при повышении концентрации ионов водорода его диссоциация подавляется, а с повышением концентрации гидроксильных ионов диссоциация возрастает. Если индикатор является основанием, то зависимость его диссоциации от концентрации ионов H^+ и OH^- будет обратной.

Принято называть кислотной формой индикатора ту, цвет которой преобладает в кислых средах, и основной – ту, цвет которой преобладает в щелочных средах.

В качестве индикаторов применяются такие соединения, у которых окраска недиссоциированных молекул отличается от окраски ионов. Индикаторы, имеющие характерную окраску только в одной среде и остающиеся в другой среде бесцветными, называются *одноцветными*, например, фенолфталеин. Индикаторы, имеющие различную окраску в кислой, щелочной и нейтральной средах, называются *трёхцветными*, например, метилоранж.

Таблица 3.1

Кислотно-основные индикаторы

Среда \ Индикатор	Кислая	Щелочная	Нейтральная	Интервал рН перехода окраски
Фенолфталеин	бесцветный	малиновый	бесцветный	8,2 – 10,0
Метилоранж	красный	жёлтый	оранжевый	3,1 – 4,0
Лакмус	красный	синий	фиолетовый	5,0 – 8,0

Для приближенного определения значения рН область перехода одного индикатора слишком узка, поэтому применяют смесь индикаторов с зонами перехода, последовательно охватывающими широкую область рН от сильнокислых до сильнощелочных сред. Такую смесь называют *универсальным индикатором* (рис. 3.1.). При помощи его определяют, к какому интервалу значений рН относится кислотность данного раствора.



Рис. 3.1. Универсальная индикаторная бумага

Потенциометрический метод определения рН основан на измерении ЭДС элемента при помощи иономера (рН-метра) (рис. 3.2.), в котором один из электродов обратим относительно водорода, а второй является электродом сравнения. К самым надежным и точным индикаторным электродам относится стеклянный электрод. Он применим в средах с рН от 2 до 11. Его потенциал не зависит от присутствия в растворе окислителей или восстановителей.



Рис. 3.2. pH-метр

3.4.4. Буферные растворы

При добавлении к воде даже в небольших концентрациях сильных кислот или сильных оснований происходит резкое изменение рН раствора. Например, если к 1 л воды добавить 0,01 моль HCl, то концентрация водородных ионов (активная кислотность) в растворе будет равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, а рН 2. Следовательно, рН раствора уменьшится с 7 до 2.

Так же резко изменяет концентрацию водородных ионов и добавка к воде сильных щелочей. Например, 0,01 моль NaOH, добавленный к 1 дм³ воды, повышает рН с 7 до 12.

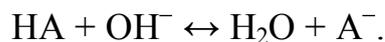
Подобные же изменения рН наблюдаются при добавлении сильных кислот и оснований к растворам солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями.

Совершенно иначе будет изменяться рН раствора при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи к смеси слабой кислоты с ее солью. В этой системе ионы водорода, принадлежащие сильной кислоте, связываются в молекулу малодиссоциирующей кислоты



Количество прореагировавшего аниона слабой кислоты пополняется из молекул соли.

При добавлении сильной щелочи ионы гидроксидов будут связываться с ионами водорода или слабой кислоты по уравнению



В системе ионы водорода пополняются из оставшихся недиссоциированными молекул слабой кислоты.

В результате рН раствора не будет резко меняться.

Рассмотрим раствор, содержащий смесь CH_3COOH и CH_3COOK в концентрациях, равных 0,1 М. При добавлении к нему 0,01 моль HCl рН снижается с 4,73 до 4,64, т. е. всего на 0,09.

Итак, присутствие в растворе смеси слабой кислоты с ее солью как бы регулирует концентрацию ионов H^+ и OH^- в нем, уменьшая влияние факторов, изменяющих рН раствора. Подобные смеси получили название *регуляторов* или *буферных смесей*.

Свойства буферных растворов.

1. Концентрация водородных ионов в буферных растворах не зависит от разбавления. Этим свойством буферных растворов пользуются в тех случаях, когда желают получить смесь с постоянным значением рН.

2. Концентрация водородных ионов буферных растворов мало изменяется от (прибавления кислот и оснований).

Но при добавлении кислоты и основания следует помнить, что количество их не должно превышать половины концентрации соли или кислоты, образующих буфер. В противном случае емкость буфера будет превышена и рН может измениться. Емкостью буферной смеси называют число моль сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Максимальная буферная емкость соответствует равному содержанию обоих компонентов, кислоты и соли.

Чаще всего буферные смеси готовятся:

- а) из слабых кислот и их солей (CH_3COOH и CH_3COONa);
- б) из слабых оснований и их солей (NH_4OH и NH_4Cl);
- в) из кислых солей многоосновных кислот (NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4).

Каждому численному значению отношения концентраций обоих химических веществ, образующих данную буферную смесь, отвечает определенное значение рН, создаваемое смесью. В справочниках по аналитической химии приводятся таблицы состава буферных смесей для заданных значений рН.

Буферные смеси играют большую роль в процессах, протекающих в живых организмах и в неживой природе. Примером природного буферного раствора является кровь млекопитающих, так как в ней всегда содержится свободная угольная кислота и углекислый натрий. Благодаря этому буферу рН крови у млекопитающих имеет постоянное значение в пределах 7,4 – 7,7. Буферность почв имеет большое значение для сельского хозяйства, так как растения, потребляя внесенные в почву искусственные удобрения, из-

меняют концентрацию водородных ионов питающего их почвенного раствора в невыгодную для себя сторону. Нарушение буферности почвы вызывает гибель полезных микроорганизмов в почве.

Буферные растворы имеют громадное значение при работе очистных сооружений бытовых стоков, так как комплекс микроорганизмов, минерализующих органическое вещество, лучше развивается при нейтральной реакции среды. Всякое отклонение в кислую или щелочную сторону тормозит процесс жизнедеятельности микрофлоры, а следствием этого является ухудшение работы очистных сооружений.

Буферные смеси имеют большое значение при химической очистке воды от взвесей методом коагулирования. Чем выше буферная емкость коагулируемой воды, тем успешнее протекает ее очистка гидролизующимся коагулянтом. Буферная емкость природных вод водоемов обуславливает их нейтрализующие свойства.

Буферные смеси широко используются в объемном анализе, например, с помощью аммиачного буфера ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) определяют содержание в воде ионов кальция и магния (трилометрический метод). С помощью буферных смесей определяют также рН раствора – колориметрически (по окраске) и потенциометрически (измерением ЭДС).

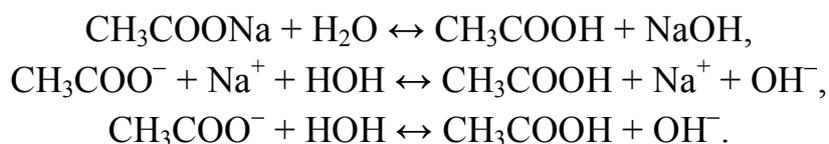
3.5. Гидролиз солей

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуются слабые электролиты.

Гидролизу подвергаются только растворимые соли, кроме солей образованных сильными кислотами и сильными основаниями. При гидролизе может нарушаться равновесие диссоциации воды и изменяться реакция среды.

Типичные реакции гидролиза:

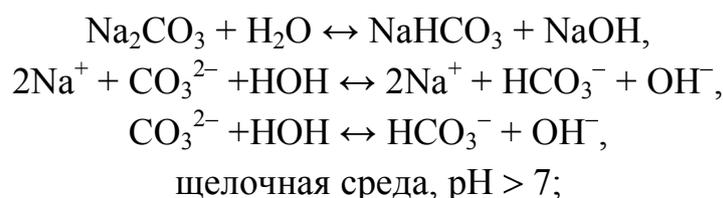
1). Гидролиз солей, образованных сильными одноосновными основаниями (образуют металлы, расположенные в группе IA таблицы Менделеева) и слабыми одноосновными кислотами (CH_3COOH , HCN , HF , HNO_2 , HClO и др.):



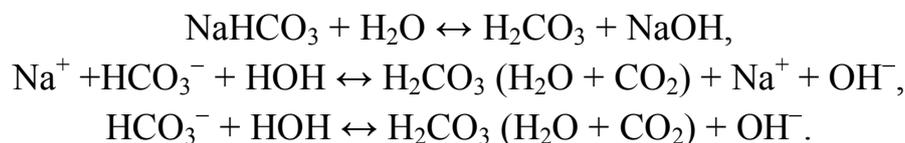
Так как в среде появляются свободные гидроксильные группы OH^- , то среда в результате гидролиза данной соли приобретает щелочной характер, ее $\text{pH} > 7$.

2). Гидролиз солей, образованных многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями происходит последовательно, ступенчато:

а) первая ступень гидролиза



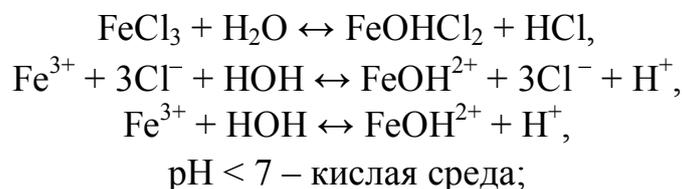
б) вторая ступень гидролиза



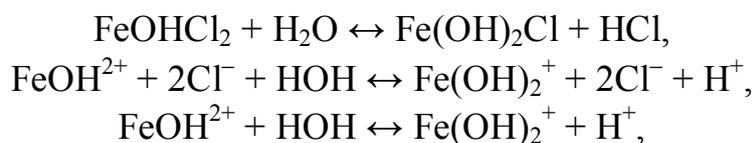
Гидролиз идет преимущественно по первой ступени. Но сместить равновесие в сторону образования конечных продуктов второй ступени можно, связывая гидроксид-ион вводом кислоты или нагреванием раствора.

3). Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HCrO_4) проходит ступенчато:

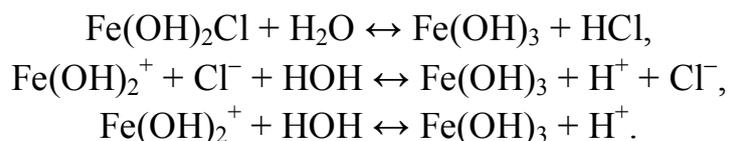
а) первая ступень гидролиза



б) вторая ступень гидролиза

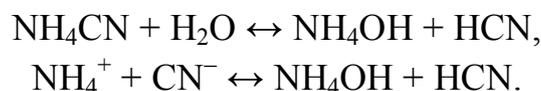


в) третья ступень гидролиза



Реакция преимущественно идет по первой ступени. Равновесие можно сместить в сторону образования конечных продуктов третьей ступени, увеличив температуру или связав ионы водорода вводом щелочи.

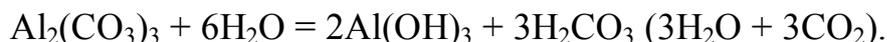
4). *Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой*, гидролизуют одновременно и по катиону и по аниону:



Реакция среды определяется абсолютной силой кислоты и основания, то есть, величиной константы диссоциации кислоты и основания. Если константа диссоциации щелочи больше, чем кислоты, то среда будет щелочной, если константа диссоциации кислоты больше, чем щелочи, то среда – кислая.

Реакция раствора соли NH_4CN – слабощелочная ($\text{pH} > 7$), т.к. $K_K(\text{NH}_4\text{OH}) > K_K(\text{HCN})$.

5). Гидролиз *солей, образованных очень слабыми основаниями и очень слабыми кислотами* идет до конца и необратимо. Поэтому такие соли в растворе не существуют:



Гидролиз солей можно повысить, растворяя в воде соли противоположных типов, например, FeSO_4 и Na_2CO_3 . Первая соль образована слабым основанием и сильной кислотой, а вторая – сильным основанием и слабой кислотой.

3.5.1. Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз характеризуется степенью гидролиза (h), то есть, отношением числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему количеству молекул растворенной соли.

$$h = \frac{C_2}{C_0} \quad (3.28),$$

где C_2 – концентрация гидролизованной части соли, моль/дм³;

C_0 – общая концентрация растворенной соли, моль/дм³.

Влияние различных факторов на величину степени гидролиза можно рассмотреть, применив принцип Ле-Шателье:

- подщелачивание раствора соли, гидролизующей с образованием щелочной среды, приводит к подавлению гидролиза, а подкисление раствора такой соли, наоборот, усиливает гидролиз;
- подщелачивание раствора соли, гидролизующей с образованием кислой среды, приводит к усилению гидролиза, а подкисление раствора такой соли, ослабляет гидролиз;
- так как гидролиз протекает с поглощением теплоты, то повышение температуры способствует усилению гидролиза.

Способность соли подвергаться гидролизу характеризует величина *константы гидролиза* (K_2).

Для гидролиза по аниону

$$K_2 = \frac{r}{K_K} \quad (3.29),$$

где K_K – константа кислотности (константа диссоциации кислоты);

K_w – ионное произведение воды.

Для гидролиза по катиону

$$K_2 = \frac{r}{K_O} \quad (3.30),$$

где K_O – константа основности (константа диссоциации основания).

Для гидролиза по катиону и аниону

$$K_2 = \frac{r}{K_K \cdot \dots} \quad (3.31).$$

Каждая ступень гидролиза многозарядных ионов характеризуется своим значением K_2 .

Так константы гидролиза двухзарядного аниона по отдельным ступеням следующие:

$$K_{z_1} = \frac{K_{K_2}}{K_{K_1}} \quad (3.32),$$

$$K_{z_2} = \frac{K_{K_1}}{K_{K_2}} \quad (3.33),$$

$$K_{z_1} \gg K_{z_2},$$

где K_{K_1} и K_{K_2} – константы диссоциации кислоты по 1-й и 2-й ступени.

Суммарное значение константы гидролиза равно произведению констант гидролиза по каждой ступени:

$$\sum K_{z_i} = K_{K_1} \cdot K_{K_2} \cdot \dots \cdot K_{K_n} \quad (3.34).$$

Из полученных соотношений следует: чем слабее кислота (основание), образующая (образующие) соль, тем сильнее соль подвергается гидролизу, K_2 ее больше.

Гидролиз – процесс эндотермический, поэтому при повышении температуры K_2 увеличивается.

Для гидролиза по катиону или по аниону зависимость между K_2 и α

$$K_2 \approx C \alpha^2 \quad (3.35).$$

т.е. разбавление соли усиливает степень гидролиза.

Для гидролиза, протекающего одновременно по катиону и аниону, концентрация раствора соли практически не влияет на степень гидролиза:

3.6. Иониты

Иониты – это твёрдые вещества, обладающие свойством обменивать содержащиеся в них ионы на другие ионы, присутствующие в растворе.

В качестве ионитов могут быть использованы природные неорганические полимерные соединения типа полимерных силикатов (цеолитов),

оксидированные или сульфированные угли и др. В настоящее время наибольшее распространение получили иониты на основе синтетических смол.

В ионообменных процессах с помощью ионитов осуществляется избирательное поглощение одного или нескольких компонентов из растворов.

3.6.1. Общая характеристика и классификация ионитов

Макромолекула синтетического ионита состоит из гибких полимерных углеводородных цепей, скрепленных (сшитых) поперечными связями – углеводородными мостиками. Макромолекула представляет собою трехмерную сетку, в отдельных узлах которой зафиксированы заряженные функциональные группы, связанные с ионами с зарядами противоположного знака – противоионами.

На рис. 3.3 изображен фрагмент схемы анионита, где со звеном П линейной цепи полимерной основы или со звеном Q сшивающей эти цепи сшивки (мостик) связан катион Φ^+ функциональной группы. Анион A^- может замещаться любым другим анионом.

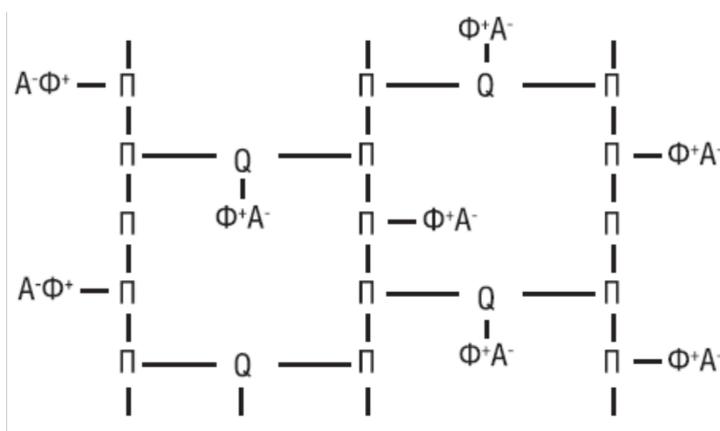


Рис. 3.3. Фрагмент схемы ионита

При диссоциации функциональных групп образуются, по меньшей мере, два иона: один из которых (катион или анион в зависимости от типа ионита) химически связан со структурой полимера и поэтому неподвижен, а другой, противоположный по знаку заряда, может переходить в раствор. Первый тип ионов называют фиксированными, а второй – противоионами.

Иониты разделяют на катиониты, вступающие в реакции катионного обмена



и аниониты, вступающие в реакции обмена с анионами



Промежуточное положение занимают амфолиты, которые содержат как кислотные, так и основные ионогенные группы, и, в зависимости от условий процесса, могут вести себя либо как катиониты, либо как аниониты.

В зависимости от противоиона, которым насыщена ионообменная смола, различают Н-форму, Na-форму, Ca-форму и т.п. для катионитов и соответственно OH-форму, Cl-форму для анионитов.

В практике очистки воды часто используются Н- и Na-катионирование, на Na- и Н-катионитах.

В соответствии со степенью ионизации в растворе катиониты делятся на сильно- и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты способны к обмену ионов в щелочной, нейтральной и кислой средах. В качестве фиксированных ионов они обычно содержат сульфогруппу $-\text{SO}_3^-$. Слабокислотные катиониты способны к обмену катионов только в щелочной или нейтральной среде ($\text{pH} \geq 7$). В качестве фиксированных ионов они содержат слабо диссоциирующие кислотные группировки, например кобоксильную группу $-\text{COO}^-$.

Аналогичным образом аниониты делятся на сильноосновные и слабоосновные. Сильноосновные аниониты способны к ионному обмену как в кислотной, так и в щелочной среде. Эти аниониты наиболее часто содержат в качестве фиксированных ионов четвертичную аммониевую группу $-\text{NR}_3^+$. Слабоосновные аниониты способны к обмену анионами только в кислой среде. Активными группами в них являются первичные, вторичные или третичные аммониевые группы: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$ и $-\text{NR}_2\text{H}^+$.

По структуре полимерного каркаса иониты делятся на две группы: *гелевые* (непористые) и *макропористые*. Гелевые иониты проявляют ионообменные свойства только в набухшем состоянии, в этих условиях их объем увеличивается в 1,5 – 3 раза. При малой набухаемости, зависящей от количества содержащихся мостиков («сшивок»), иониты не проявляют ионообменные свойства по отношению к ионам больших размеров.

Сетка обычного гелевого ионита неоднородна (рис. 3.4, *a*). Неоднородность сетки – недостаток, выявляющийся при сорбции больших, особенно высокомолекулярных органических, ионов и соединений. Они «запутываются» в более мелких ячейках («порах») сетки и загораживают проходы в более крупные ячейки, препятствуя сорбции других, даже более мелких, ионов и молекул. Десорбция крупных ионов из ионита затруднена. Это как раз тот случай, когда говорят об «отравлении» ионита, особенно анионита, органическими примесями воды («органикой»).

При особых условиях синтеза гелевых ионитов получают изопористые иониты (рис. 3.4, *б*) (равномерное распределение мостиков по всей массе ионита) или иониты с повышенной проницаемостью (сильно набухающие).

В последние годы больше производят макропористые иониты (рис. 3.4, *в*), мало набухающие, но, вследствие изначально развитой поверхности пор, очень активные в сорбционных и обменных реакциях. Макропористые иониты отличаются также повышенной жесткостью и прочностью. Ионнообмен в макропористых ионитах проходит быстрее, чем в гелевых.

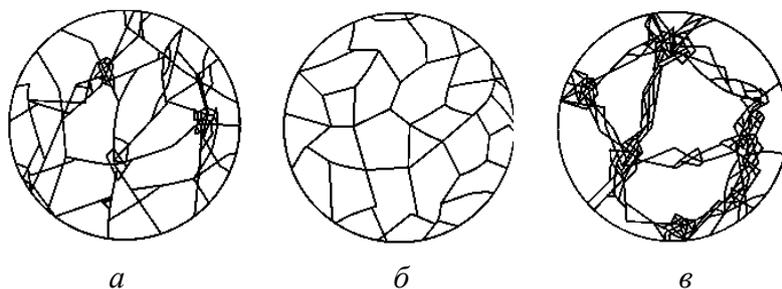


Рис. 3.4. Схема структуры сеток у различных видов полимерных ионитов (реальный масштаб не учитывается):

- a* – обычный неоднородносетчатый («гетеропористый») ионит;
- б* – однородносетчатый («изопористый») ионит;
- в* – явнопористый («макропористый») ионит

Процесс ионного обмена приближенно можно представить в виде составляющих:

- перенос ионов раствора к поверхности гранулы ионита;
- диффузия ионов внутри гранулы;
- протекание реакции ионного обмена;
- диффузия вытесняемого из гранулы противоиона изнутри к поверхности гранулы;

- перенос противоиона от поверхности гранулы ионита в объем раствора.

Общая скорость всего ионообменного процесса определяется наиболее медленной из последовательных стадий, обычно – диффузией ионов внутри зерна.

3.6.2. Физико-химические свойства ионитов

Сорбционную способность ионитов оценивают *полной, равновесной и рабочей* обменной емкостью. Полная обменная емкость выражается общим числом ионогенных групп в единице объема или массы ионита (моль-экв/кг или моль-экв/дм³) и является характеристикой ионита.

Реакция ионного обмена является обратимой и протекает до достижения равновесного состояния. Количество ионов, вступивших в реакцию обмена при достижении равновесия, называют равновесной обменной емкостью и выражают в тех же единицах. Равновесная емкость зависит от условий проведения процесса (концентрации, температуры, pH) и всегда меньше полной емкости.

Рабочие процессы ионного обмена протекают в неравновесных условиях. Эффективность использования ионита характеризуется рабочей обменной емкостью, значение которой зависит от технологического режима проведения процесса (относительных скоростей движения фаз, времени контакта и др.). Чем ближе значение рабочей емкости к равновесной, тем эффективнее используются свойства ионита.

Одно из важных свойств ионитов – *селективность*, то есть способность избирательно сорбировать из растворов некоторые ионы или группы ионов. Селективность ионитов определяется типом ионогенных групп, количеством сшивок, размером пор ионита и составом раствора, находящегося в контакте с ионитом.

Селективность ионитов, как правило, возрастает с увеличением заряда ионов, а в ряду ионов одинакового заряда – с увеличением радиуса негидратированного иона. Так, ионы Fe³⁺ сорбируются сильнее ионов Mg²⁺, а Mg²⁺ – сильнее ионов Na⁺. Селективность называют еще «средством иона к иониту».

Для сульфокатионитов (сильнокислотных катионитов) характерен следующий лиотропный ряд. Средство к иониту катионов, стоящих в этом ряду, возрастает слева направо (подразумевается, что концентрации ионов равны):

$\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Ti}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$ (по Ю.А. Кокотову).

В частности, для водоподготовки это означает, что – при одинаковой концентрации в растворе – иониты лучше поглощают ионы железа, причем Fe^{3+} лучше, чем Fe^{2+} , несколько хуже Ca^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} и еще меньше ионы калия и натрия. Отсюда вытекают два следствия для технологии водоподготовки: если ионит предназначен для умягчения или деминерализации воды, то в исходной воде должно быть как можно меньше железа и марганца; при умягчении воды и при регенерации ионита раствором натрия хлорида вынужденно приходится тратить реагента намного больше, чем требуется по стехиометрическому соотношению. Когда концентрации различных ионов неодинаковы, ионитом – по закону действующих масс – поглощаются ионы, присутствующие в наибольшей концентрации. Поэтому, к примеру, несмотря на меньшее сродство к катиониту иона натрия по сравнению с ионами кальция и магния, удастся регенерировать катионит – вытеснить из него ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , создавая большой избыток ионов натрия – для регенерации используется концентрированный раствор хлорида натрия.

Обратный ряд селективности (при рН 7) для карбоксильных (слабокислотных) катионитов в (Na^+ -форме):



Селективность сильноосновных анионитов уменьшается в последовательности:



Для слабоосновных анионитов в OH^- -форме следующий ряд:



Сильноосновные аниониты проявляют пониженную избирательность к иону гидроксида OH^- , то есть другие ионы вытесняются гидроксидом из

ионита при создании в воде концентрации иона OH^- больше концентрации упомянутых ионов в ионите.

Приведенные выше ряды селективности ионитов характерны для суммарного содержания ионов в воде не более 1000 – 1500 мг/л. При больших концентрациях, например при 10 %-ной, ряды «обращаются»: сильнокислотный катионит более избирателен к иону натрия, а не кальция и т.п. То же характерно и для анионитов.

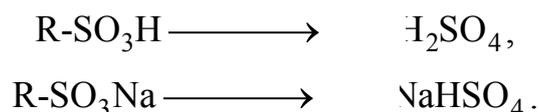
Следует отметить, что ионообменные смолы общего назначения не обладают селективными свойствами. В реакцию ионного обмена будут вступать все катионы или анионы, содержащиеся в растворе, независимо от того, требуется это по технологическим соображениям или нет. Поэтому часть обменной ёмкости ионита (иногда – бóльшая часть) будет расходоваться впустую.

Для избирательной очистки сточных вод от определённых ионов применяются специальные ионообменные смолы, способные к образованию комплексных соединений с извлекаемыми ионами. Эти смолы значительно дороже универсальных и используются в том случае, когда извлекаемые ионы представляют собой ценный химический продукт.

Химическая стойкость ионитов оценивается по их растворимости в воде и водных растворах реагентов. В кислотных и щелочных регенерационных растворах органические иониты обладают удовлетворительной стойкостью.

Окислители – кислород, хлор, озон, перекись водорода – разрушительно действуют на иониты, причем железо и другие тяжелые металлы служат в этих окислительных процессах катализаторами. В результате окисления ослабевают связи между группами в матрице, и возникают разрывы сетки полимера ионита. По мере уменьшения степени сшивки ионит становится мягче и может превратиться в гель.

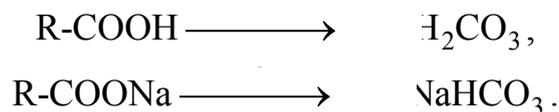
В водных растворах *термическому разрушению* подвергаются полярные связи функционально активных групп. У сульфокатионитов происходит отщепление сульфогрупп:



где R – условное обозначение не участвующего в ионном обмене каркаса ионита.

Из уравнений следует: если катионит в водородной форме, то под действием повышенной температуры воды в среду, окружающую зерно, поступает серная кислота или гидросульфат натрия.

Когда катионит карбоксильный, происходит отщепление карбоксильных групп:



Сильноосновные аниониты также могут термически разлагаться с образованием низко- и высокомолекулярных спиртов и третичных аминов.

Как для катионитов, так и для анионитов отщепление функционально активных групп, выполняющих роль фиксированных в матрице ионов, означает постепенную потерю ионообменных свойств. Так, в процессе деградации анионитов происходит снижение основности ионита: монофункциональный сильноосновный анионит становится полифункциональным среднеосновным, затем – слабоосновным. Поэтому в технических условиях на поставку ионитов всегда указывается верхний предел допустимой температуры.

Катиониты, как правило, более термостойки, чем аниониты, а солевые формы ионитов более стойки, чем их водородные и гидроксильные формы (разность температур начала разложения доходит до 50 °С).

3.6.3. Номенклатура ионитов

Общепринятая система обозначения марок ионитов отсутствует. Обозначения ионитов зарубежных фирм не отражают специфику марок, большая часть обозначений – торговая марка.

Российские марки ионитов имеют обозначения, частично сообщающие химический состав ионитов.

КУ-2-8 – катионит универсальный (сульфокатионит сильнокислотный); 2 – порядковый номер разработанной марки; 8 – число процентов сшивающего агента – дивинилбензола.

Если после цифр стоят буквы Г или П, это обозначает гранульную или пористую модификацию.

Иногда для маркировки используется сырьевая основа ионита.

ЭДЭ – ионит на основе этиленполиамина и эпилхлоргидрина.

АВ-17-8 – анионит высокоосновный, 17-я разработка, 8 – число процентов ДВБ.

Если после цифры ДВБ стоят буквы Ч, ПЧ, ХЧ, это обозначает особую чистоту ионита (разрешено для обработки питьевой воды и в пищевой промышленности): Ч – чистый, ПЧ – пищевой чистоты, ХЧ – химической чистоты.

КБ – ионит буферный (слабокислотный карбоксильный).

РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

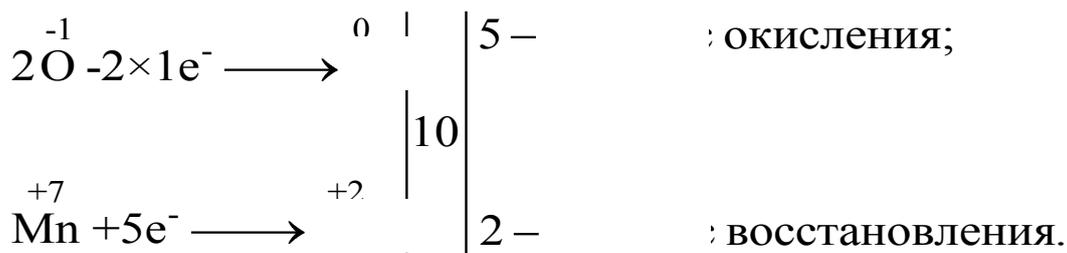
4.1. Окислительно-восстановительные равновесия

4.1.1. Окислители и восстановители

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, при которых валентные электроны ионов, атомов или молекул от одного вещества переходят или оттягиваются к частицам другого вещества. Одновременно протекают два процесса – окисление и восстановление. Ионы, атомы или молекулы, отдающие электроны (доноры электронов), называются *восстановителями*, сами они окисляются. Частицы, принимающие электроны (рецепторы электронов) называются *окислителями*, сами они восстанавливаются. Частица, к которой смещены (переходят) электроны, получает отрицательный заряд или снижает свою степень окисления. Частица, от которой оттянуты (переходят) электроны, получает положительный заряд или повышает свою степень окисления. Заряд атома, который возникает при перераспределении электронов, называется степенью окисления. Степень окисления может быть положительной, отрицательной и нулевой.

У простых веществ H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 и т.д., образованных одинаковыми атомами, степень окисления атомов равна нулю, так как отсутствует смещение электронов.





В качестве окислителей и восстановителей могут выступать как простые и сложные вещества, так и ионы, содержащие в своем составе элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции.

Проявление окислительно-восстановительных свойств атомов различных элементов зависит от многих факторов, важнейшие из которых – положение элемента в периодической системе, его степень окисления в веществе, характер свойств, проявляемых другими участниками реакции. Металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями, а в своих соединениях проявляют только положительные степени окисления.

Неметаллы (исключая фтор) в свободном виде способны проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной положительной степени окисления, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей, например HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , KMnO_4 .

Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, выступают в рассматриваемых процессах только в качестве восстановителей, например H_2S , NH_3 .

Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные (при взаимодействии с более сильными окислителями), например HNO_2 , H_3PO_3 , H_2O_2 , соединения Fe^{+2} , Cr^{+5} , Mn^{+4} , I_2 , Cl_2 , нитриты, сульфиты и др.

4.1.2. Окислительно-восстановительный потенциал

Возможность и направленность протекания окислительно-восстановительных реакций определяется окислительно-восстановительным потенциалом.

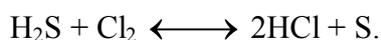
Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы потенциалом водородного электрода, численное значение которого условно принято равным нулю.

Сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал данной системы. Для того чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных систем по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются: концентрация ионов, равная 1 моль/дм³, давление газообразных веществ 101,325 кПа и температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название *стандартных электродных потенциалов* и обозначаются через E° . Они часто называются также *окислительно-восстановительными* или *редокс-потенциалами*. Знак конкретного E° соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду. Значения E° для различных окислительно-восстановительных систем приводятся в справочниках по аналитической химии.

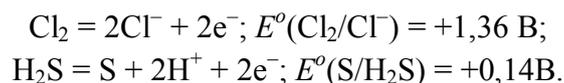
Окислительно-восстановительная реакция может протекать только в том случае, если разность потенциалов больше нуля, если разность потенциалов больше 0,4 В то реакция протекает необратимо, при этом система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Пример.

Определить возможность протекания реакции



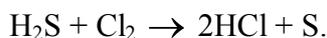
Для этого сравним значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов следующих полуреакций



Найдём разность потенциалов:

$$\Delta E^\circ = 1,36 - 0,14 = 1,22 \text{ В},$$

т.е. реакция возможна, кроме того, в стандартных условиях она протекает необратимо. Окислителем в данной реакции является хлор, имеющий большой окислительно-восстановительный потенциал, т.е. реакция протекает справа налево



В реальности концентрации реагирующих веществ редко соответствуют стандартным условиям. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от концентрации окисленной и восстановленной формы выражает уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}} \quad (4.1),$$

где E° – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

n – число электронов, участвующих окислительно-восстановительной полуреакции;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

T – температура, К;

$C_{\text{окисл}}$, $C_{\text{восст}}$ – молярные концентрации окисленной и восстановленной формы соответственно, моль/дм³.

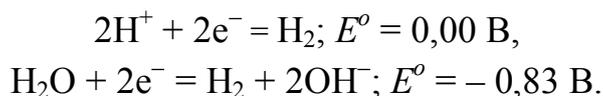
При 298 К и замене натурального логарифма на десятичный получим

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисл}}}{C_{\text{восст}}} \quad (4.2).$$

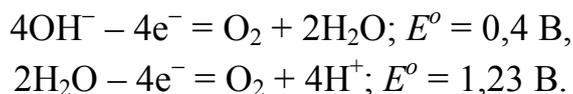
4.1.3. Окислительно-восстановительные свойства воды

Особое значение имеют два типа процессов, протекающих в водных растворах.

1. Восстановление ионов водорода H^+ или молекул воды (вода окислитель)



2. Окисление ионов гидроксила или молекул воды (вода восстановитель)



Общее уравнение электродного потенциала для водородного электрода имеет вид

$$E_h = E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C(\text{H}^+)^2}{C(\text{H}_2)}.$$

Учитывая, что $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ и $C(\text{H}_2) = 1$ моль/дм³, получаем

$$E_h = 0,059 \text{ рН}.$$

Т.к. $\lg C(\text{H}^+) = -\text{рН}$, то

$$E_h = -0,059 \text{ рН} \quad (4.3).$$

что при рН 7 соответствует $E_h = -0,41 \text{ В}$.

Если вода выступает как восстановитель, то в зависимости от рН среды окислительно-восстановительный потенциал этой системы определяется соотношением $E_h = 1,23 - 0,059\text{рН}$.

Хотя термодинамическая устойчивость окислителей и восстановителей в водном растворе такова, что потенциалы их пар должны находиться в пределах от $-0,059$ рН до $(1,23 - 0,059 \text{ рН}) \text{ В}$, реальный интервал примерно вдвое больше из-за кинетических факторов. Это обстоятельство значительно увеличивает многообразие химии водных растворов.

Окислительно-восстановительный потенциал вместе с рН, температурой и содержанием солей в воде характеризует состояние стабильности воды. Этот потенциал необходимо учитывать при определении стабильности железа в воде. Значение окислительно-восстановительного потенциала в природных водах колеблется в основном от $-0,5$ до $+0,7 \text{ В}$, но в некоторых глубоких зонах может достигать значений $-0,6 \text{ В}$ (сероводородные горячие воды) и $+1,2 \text{ В}$ (перегретые воды современного вулканизма).

Подземные воды классифицируются:

- $E_h > (0,1 - 1,15)$ В – окислительная среда – в воде присутствуют растворённый O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} и др;
- E_h от 0,00 В до +0,1 В – переходная окислительно-восстановительная среда, характеризуется неустойчивым гидрохимическим режимом и переменным содержанием O_2 и H_2S , а также слабым окислением и слабым восстановлением разных металлов;
- $E_h < 0,0$ В – восстановительная среда – в воде присутствуют H_2S и Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} и др.

Зная pH и значение окислительно-восстановительного потенциала, можно по диаграмме Пурбэ (рис. 4.1) установить условия существования соединений Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeCO_3$, FeS , $(FeOH)^{2+}$.

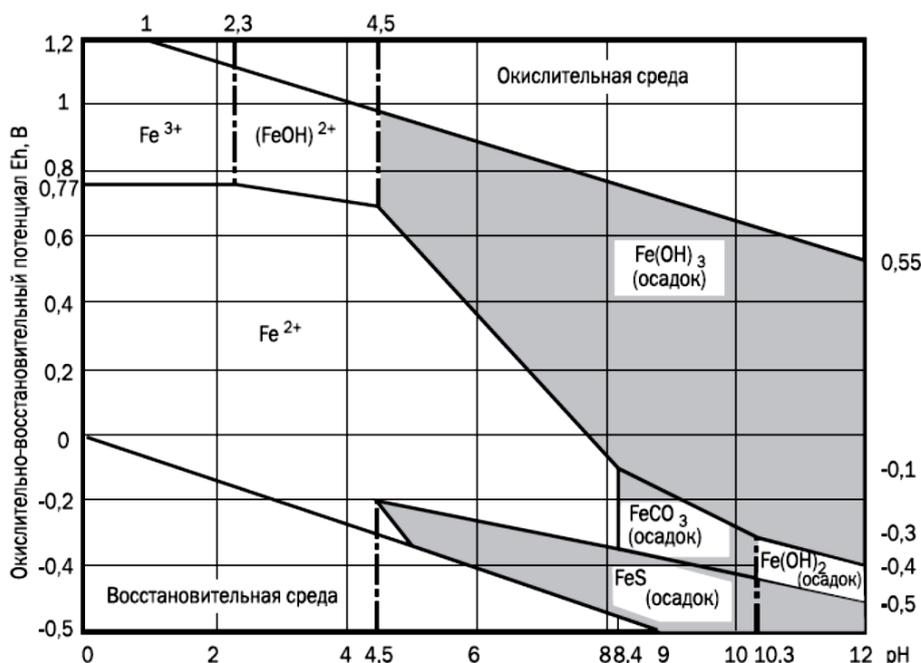


Рис. 4.1. Диаграмма Пурбэ устойчивости железа в подземных водах

4.2. Электролиз

Электролиз лежит в основе электрохимических методов очистки воды (электрокоагуляция, электрофлотации, электродиализа и различных комбинированных методов).

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Процесс электролиза протекает на поверхности электродов, находя-

щихся в электропроводном растворе, – электролите.

Для протекания электролиза необходимы:

- раствор электролита – загрязнённая вода, в которой всегда присутствуют ионы в той или иной концентрации, обеспечивающие электропроводность воды;
- электроды, погружённые в раствор электролита;
- внешний источник тока;
- токоподводы – металлические проводники, соединяющие электроды с источником тока.

Под действием напряжения, приложенного к электродам, находящиеся в воде заряженные ионы двигаются по двум противоположным направлениям: положительные ионы (катионы) к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду (рис. 4.2). Анионы отдают свои электроны, а катионы – получают. При этом количества отданных и полученных электронов равны. В цепи протекает постоянный электрический ток.

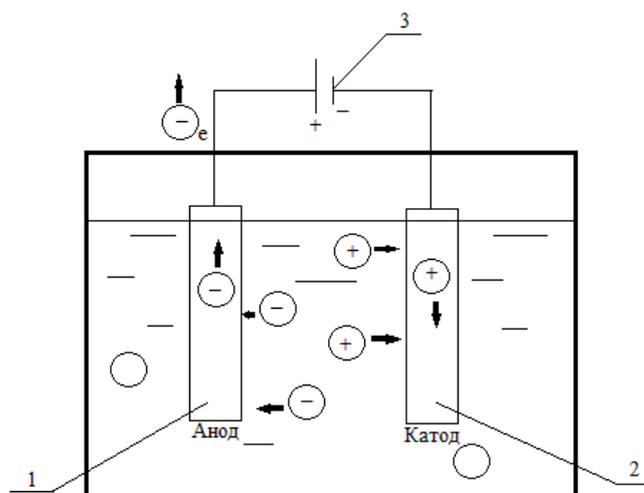


Рис. 4.2. Схема процесса электролиза:
1 – анод; 2 – катод; 3 – источник тока

Таким образом, при электролизе протекают окислительно-восстановительные реакции – на аноде происходит окисление, а на катоде – восстановление.

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются:

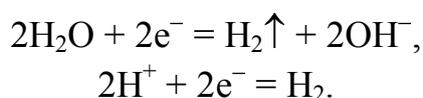
- состав электролита;
- материал электродов;
- режим электролиза (температура, напряжение, плотность тока и др.).

Для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах при электролизе водных растворов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

Для процессов на катоде:

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода, в порядке уменьшения значения E° .

2. Катионы металлов с малым электродным потенциалом (от Li^+ до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды (в кислой среде – ионы H^+):



3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия, восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

Для процессов на аноде:

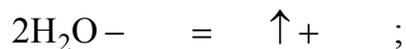
Процесс на аноде зависит от материала анода и от природы аниона:

1. Если анод нерастворимый, т.е. инертный (графит, уголь, платина), то:

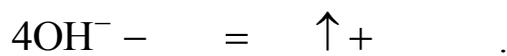
а) при использовании солей бескислородных кислот (кроме фторидов) идет процесс окисления анионов в порядке возрастания их E° :



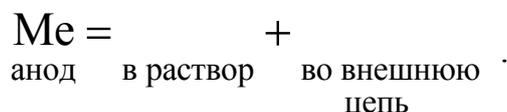
б) при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот и фторидов (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , MnO_4^- , F^- и др.), на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды:



в) в щелочных растворах на аноде окисляются гидроксид-ионы OH^- :



2. При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, серебра, никеля и др.) не зависимо от природы аниона всегда идет окисление металла анода:



При проведении электролиза одновременно с электродными реакциями в объёме раствора происходят изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала системы, а также фазово-дисперсные превращения примесей воды.

4.3. Коррозия

4.3.1. Виды и механизмы коррозии

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения материала под действием факторов окружающей среды, сопровождающийся выделением энергии и рассеиванием вещества.

Коррозия металлов имеет много видов, поэтому очень редко приходится сталкиваться только с одним фактором, вызывающим коррозию. Как правило, на ее возникновение влияют многие параметры, накладывающиеся друг на друга. Условно их можно разделить на два вида:

- общая равномерная коррозия, охватывающая всю поверхность металла и приводящая к его истончению;
- локальные коррозионные разрушения, к которым относятся язвенная (питтинговая) коррозия, межкристаллитная коррозия, подшламовая, щелевая, коррозия в трещинах, микробиологическая.

Проблемы, порожденные коррозией, с одной стороны, приводят к разрушению металла, а с другой – к образованию осадка, нарушающего теплообмен.

Коррозия подразделяется на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия обусловлена химическими реакциями между металлами и компонентами газовой фазы или контактирующего раствора. Так, многие металлы способны реагировать с кислородом, находящемся в воздухе, с образованием оксида металла.

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с раствором электролита. Применительно к процессам водоподготовки электролитом является вода. Количество влаги не имеет существенного значения. Коррозия возникнет даже в слое влаги толщиной в несколько десятков мкм.

Основные процессы при электрохимической коррозии: окисление материала анода и ассимиляция электронов на катоде. Перенос заряда между катодом и анодом осуществляется электронами или ионами. Система «анод–электролит–катод» представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент. Главную роль в электрохимической коррозии играют микрогальванические элементы, роль катодов и анодов в которых могут выполнять микровключения примесей металла, отдельные атомы, микропоры оксидной пленки на поверхности металла и т.д.

Рассмотрим основные процессы электрохимической коррозии железа.

Железо неустойчиво в воде и стремится к растворению в ней. Достаточно минимальной неоднородности, чтобы возникла возможность перехода Fe в состояние Fe^{2+} , инициирующего процесс электрохимической коррозии.

Металл становится поставщиком электронов и играет роль анода, а кислород перехватывает электроны и играет роль катода (рис. 4.3).

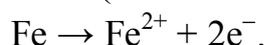


Рис.4.3. Механизм электрохимической коррозии в системе «металл – воздух – вода»:

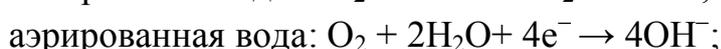
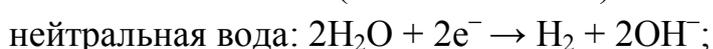
1 – металлическая стенка (оболочка); 2 – анод из феррита;

3 – катод: вода, кислород, включения, примеси

Анод (окисление):



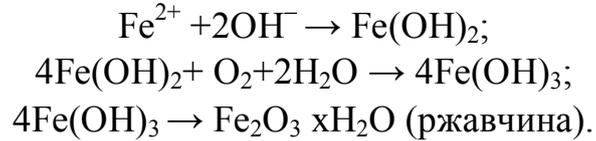
Катод (восстановление):



кислые воды: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$;

кислая, аэрированная вода: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Вторичные реакции:



В кислой воде образуются соли железа.

Коррозия при контакте двух металлов

Рассмотрим поведение двух металлов, находящихся в контакте в растворе электролита. Пусть стандартный окислительно-восстановительный потенциал первого металла равен E°_1 , а второго металла - E°_2 . Пусть $E^{\circ}_1 < E^{\circ}_2$, т.е. первый металл более активный, чем второй. В результате контакта металла более активный металл заряжается положительно, а менее активный металл отрицательно. На поверхности менее активного металла будет протекать восстановление депполяризатора, например ионов водорода или молекул воды, а более активный металл будет окисляться, переходя в раствор (рис. 4.4). По сравнению с коррозией индивидуального металла, выделение водорода будет протекать не на корродирующем металле, а на менее активном металле.

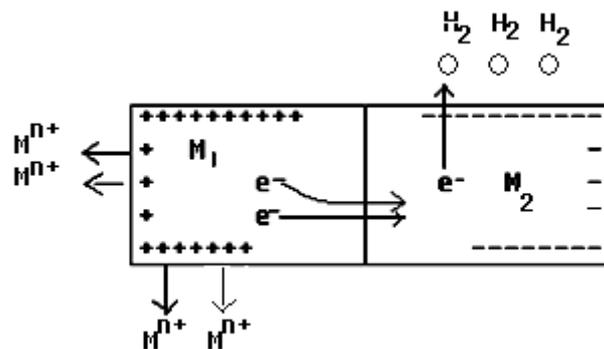


Рис.4.4. Схема коррозии при контакте двух металлов:
M₁ – более активный металл; M₂ – менее активный металл

Таким образом, можно сделать следующий вывод: при контакте двух металлов будет корродировать металл, имеющий более отрицательный стандартный окислительно-восстановительный потенциал. При этом ско-

рость коррозии для него будет выше, чем без контакта с менее активным металлом.

4.4.2. Факторы, влияющие на коррозию

Обычно скорость коррозии металла трубопроводов в энергетике характеризуется общепринятой шкалой в зависимости от глубинного показателя коррозии, представляющего скорость коррозии, выраженную в мм/год (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Скорость коррозии	
Глубинный показатель коррозии, мм/год	Характер интенсивности коррозии
Свыше 0,002 до 0,04	Слабая
Свыше 0,04 до 0,05	Допустимая
Свыше 0,05 до 0,2	Сильная
Свыше 0,2	Аварийная

Параметры, оказывающие основное влияние на коррозию.

- Низкое значение рН, при котором скорость коррозии возрастает;
- Резкое уменьшение скорости при $\text{pH} > 10$ связано с образованием на стали защитных гидроксидных пленок железа (рис.4.5).

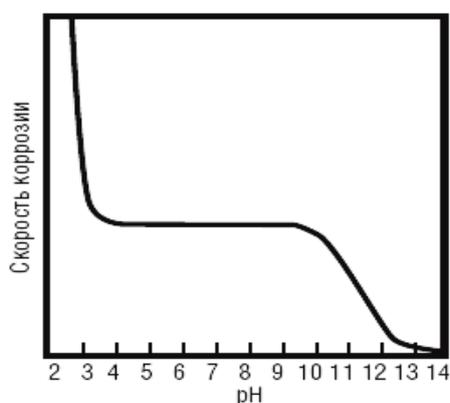


Рис. 4.5. Влияние рН на скорость общей коррозии углеродистых сталей в аэрированной воде при 25 °С

- Хлориды и сульфаты, являются одним из наиболее важных факторов, определяющих интенсивность локальной коррозии металла.
- При содержании в воде хлоридов (Cl^-) более 150 мг/л будет протекать коррозия, вплоть до сквозной.
- Кислород и уголекислота, увеличивающие скорость коррозии.

- Солесодержание – присутствие в воде растворенных солей, способствует коррозии, т.к. увеличивает удельную электропроводимость воды.

При минерализации воды более 500 мг/л неизбежна электрохимическая коррозия металлов и сплавов.

- Повышение температуры, которое ускоряет коррозию.
- Наличие сероводорода – способствует развитию коррозии, он накапливается при определенных условиях в результате жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих анаэробных бактерий.
- Состояние поверхности – поскольку процесс коррозии включает этап образования гальванических элементов, а наличие всякой неоднородности способствует появлению анодов и катодов.

При содержании в воде железа более 0,20 мг/л и марганца более 0,1 мг/л возможно образование соответствующих отложений, под которыми может начаться подшламовая коррозия.

- Контакт различных металлов приводит к образованию электрохимической гальванической пары, где менее активный металл становится анодом и подвергается коррозии;
- Общая жесткость и щелочность оказывают эффект ингибирования на процессы коррозии (рис. 4.6).

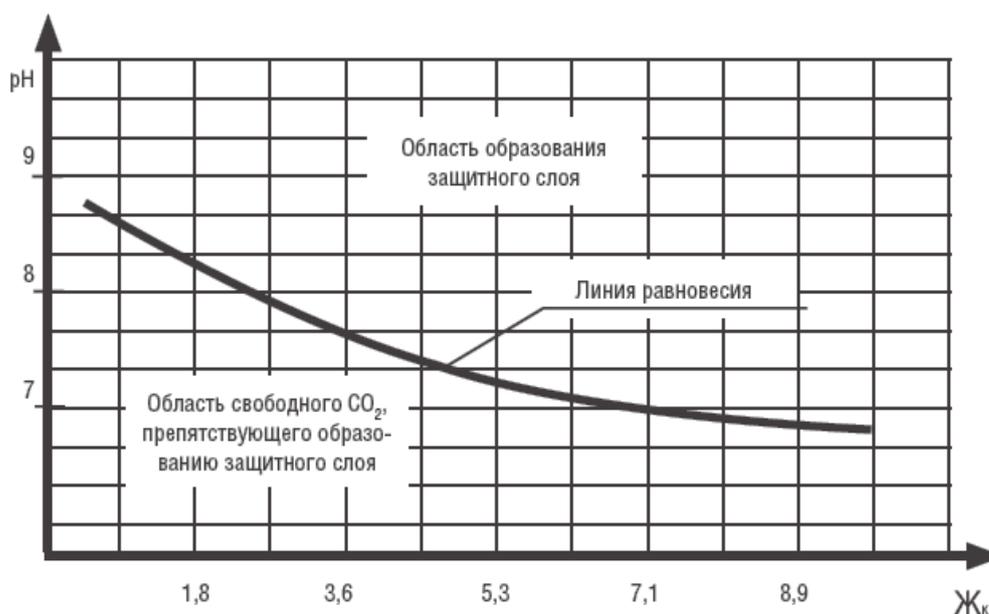


Рис. 4.6. Взаимозависимость водородного показателя и карбонатной жесткости

Абсолютное значение каждого из указанных параметров и их сочетание определяет агрессивность воды по отношению к металлу.

4.4.3. Методы защиты от коррозии

Для предупреждения коррозии и защиты от нее применяются разнообразные методы. К важнейшим из них относятся следующие:

- применение химически стойких сплавов;
- защита поверхности металла покрытиями;
- обработка коррозионной среды;
- электрохимические методы.

Из *химически стойких сплавов* наиболее широкое применение имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18 % хрома и до 10 % никеля.

Покрытия, применяемые для защиты металлов, подразделяются на неметаллические, образованные в результате химической или электрохимической обработки поверхности металла и металлические.

К неметаллическим покрытиям относятся покрытия лаками, красками, эмалями, фенолоформальдегидными и другими смолами. Кроме этих защитных покрытий можно использовать прямое нанесение расплавов или растворов полимеров на металлы. Применяют полиэтиленовые, полиоксиметиленовые, поливинилхлоридные покрытия на металлических трубах, используемых для транспортировки газов и нефтепродуктов. Относительно недавно предложено наносить полимеры методом электрохимически инициируемой полимеризации, при этом полимер связан с поверхностью металла не за счет межмолекулярных сил, а обычной ковалентной связью, поэтому такое покрытие более прочно соединено с металлом.

Покрытия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла, представляют собой в основном защитные оксидные или солевые пленки. В этом варианте проводят химическую модификацию поверхности металла путем обработки различными реагентами.

В качестве *металлов для покрытия* обычно применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. Как уже говорилось, к таким металлам относятся хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово и некоторые другие. Значительно реже применяются металлы, имеющие высокий электродный потенциал – серебро, золото. Существуют различные способы нанесения металлических покрытий; наибольшие преимущества имеют методы гальванотехники.

Металлические защитные покрытия делят на две группы – катодные и анодные. Пассивной защитой является катодное покрытие. В этом случае

на защищаемый металл наносится слой металла, имеющего более положительное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала.

Катодным защитным покрытием для железа является, например, олово. $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, а $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$, поэтому при контакте этих металлов олово будет являться катодом, а железо – анодом. Таким образом олово будет защищать железо до тех пор, пока будет сохраняться целостность покрытия. При нарушении целостности покрытия скорость коррозии железа будет значительно выше, чем без олова.

В качестве анодного покрытия для железа широко используется цинкование – нанесение цинка на поверхность. $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, а $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$, поэтому Zn будет являться анодом и разрушаться при контакте с коррозионной средой, а железо будет катодом и до тех пор, пока сохраняется некоторое количество цинка, железо разрушаться не будет. Недостатком применения цинкового покрытия является высокая токсичность ионов Zn^{2+} .

Широко используют хромирование. Помимо низкой химической активности хромовое покрытие обладает декоративными свойствами.

Метод обработки внешней среды пригоден для случаев, когда защищаемое изделие эксплуатируется в ограниченном объеме жидкости. Метод состоит в удалении из раствора, в котором эксплуатируется защищаемая деталь, растворенного кислорода (деаэрация) или в добавлении к этому раствору веществ, замедляющих коррозию – ингибиторов.

Существует три основных семейства ингибиторов коррозии: хроматы цинка; фосфаты цинка; органофосфаты. Защитное действие этих веществ обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металла и каталитически снижают скорость коррозии, а некоторые из них (например, хроматы и дихроматы) переводят металл в пассивное состояние.

К *электрохимическим методам* защиты металлов относятся катодная защита и метод протекторов. При катодной защите защищаемая конструкция или деталь присоединяется к отрицательному полюсу источника электрической энергии и становится катодом. В качестве анодов используются куски железа. При надлежащей силе тока в цепи на защищаемом изделии происходит восстановление окислителя, процесс же окисления претерпевает вещество анода.

Метод протекторов осуществляется присоединением к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного ме-

талла – протектора. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно применяют цинк или сплавы на основе магния. При хорошем контакте между металлами защищаемый металл (железо) и металл протектора (например, цинк) оказывают друг на друга поляризующее действие. Согласно взаимному положению этих металлов в ряду напряжений, железо поляризуется катодно, а цинк – анодно. В результате этого на железе идет процесс восстановления того окислителя, который присутствует в воде (обычно растворенный кислород), а цинк окисляется. И протекторы, и катодная защита применимы в средах, хорошо проводящих электрический ток, например в морской воде. В частности, протекторы широко применяются для защиты подводных частей морских судов.

РАЗДЕЛ 5. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

5.1. Дисперсные системы

5.1.1. Общие понятия о дисперсных системах и их классификация

Большинство веществ и материалов, которые возникают естественным или создаются искусственным путем, находятся в раздробленном (дисперсном) состоянии. Подобное состояние характерно для сырья, полуфабрикатов и конечной продукции различных промышленных и сельскохозяйственных производств, для грунта, почвы, атмосферы и водоемов земли и процессов в космосе.

Раздробленность приводит к резкому увеличению поверхности раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой. На рис. 5.1 в схематической форме представлена любая дисперсная система.

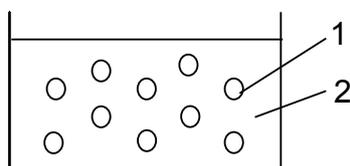


Рис. 5.1. Дисперсная система:

1 – дисперсная фаза; 2 – дисперсионная среда

Так как дисперсные системы гетерогенны, то они состоят как минимум из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется *дисперси-*

онной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют *дисперсной фазой*.

Рассмотрим классификации дисперсных систем:

1. В качестве меры измельченности применяют такой параметр как *дисперсность*. По степени измельченности (дисперсности) выделяют следующие системы:

- *грубодисперсные*, средний радиус частиц $10^{-7} - 10^{-6}$ м;
- *среднедисперсные*, средний радиус частиц $10^{-8} - 10^{-7}$ м;
- *мелкодисперсные*, средний радиус частиц $10^{-9} - 10^{-8}$ м.

Дисперсные системы с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм ($10^{-9} - 10^{-7}$ м) называются *коллоидными*. По размеру частиц они занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами.

2. По агрегатному состоянию дисперсионной среды все системы разделяют следующим образом:

Таблица 5.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, металлы, бетон, композиционные материалы.
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: адсорбенты в растворах, почвы, грунты, жидкость в пористых телах.
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы в газах.
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы.
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко.
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные пены.
Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы), порошки.
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные облака.
	Газообразная	Г/Г	Коллоидные системы отсутствуют.

Широко распространены дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в частности с водной дисперсионной средой.

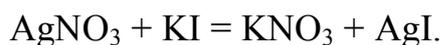
5.1.2. Образование дисперсных систем Строение коллоидных частиц

Дисперсных системы образуются в результате двух основных процессов:

- *диспергирования*, т.е. в результате дробления более крупных частиц;
- *конденсирования*, т.е. в результате образования новой фазы из раствора за счет физических или химических процессов.

В результате диспергирования образуются только грубодисперсные системы.

В результате конденсирования получают коллоидные растворы малорастворимых соединений. Рассмотрим на примере образования коллоидного раствора иодида серебра AgI при сливании растворов AgNO₃ и KI.



Если к раствору AgNO₃ постепенно прибавлять раствор KI, то в полученном растворе в любой момент времени будет находиться некоторый избыток AgNO₃. Ионы серебра будут адсорбироваться на поверхности AgI, создавая положительно заряженный адсорбционный слой. Из раствора возле этого слоя будут концентрироваться ионы NO₃⁻ будут образовывать плотный слой противоионов, а часть ионов будут образовывать диффузионный слой слабо связанных ионов. При этом будет образовываться система, изображенная на рис. 5.2. и называемая мицеллой.

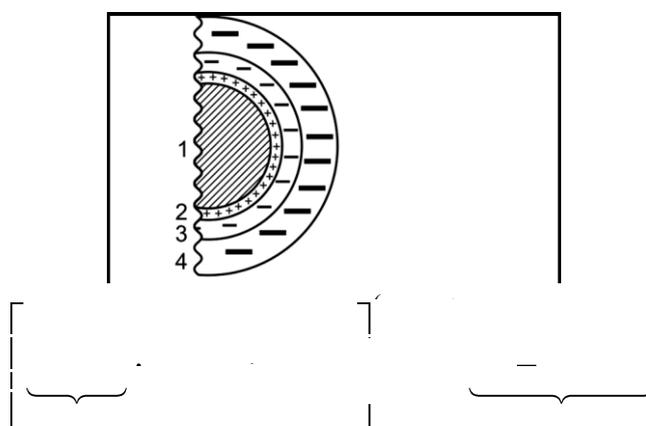


Рис. 5.2. Строение мицеллы йодида серебра

Мицелла имеет сложное строение. В основе ее лежит нерастворимое в данной дисперсионной среде *ядро* (1), представляющее собой AgI. Обычно ядро – это микрокристалл или агрегат из микрокристаллов.

Поверхность ядра за счет свободной межфазной энергии адсорбирует из окружающей среды ионы в соответствии с *правилом Фаянса*: на ядре мицеллы адсорбируются те ионы, которые способны достраивать его кристаллическую решётку. Эти ионы называются *потенциалопределяющими* Ag^+ (2), так как сообщают частице определенный заряд.

При адсорбции ионов снижается межфазная свободная энергия, что приводит систему в устойчивое состояние. Противоионы испытывают на себе две силы: электростатическую, притягивающую их к ядру коллоидной частицы, и диффузионную, стремящуюся рассеять их по раствору. В результате совместного действия указанных сил состояние отдельных анионов NO_3^- неодинаково. Часть из них прочно связана с ядром коллоидной частицы, образуя на нём плотный *адсорбционный слой противоионов* xNO_3^- (3). Другая часть образует *диффузный слой противоионов* $(m-x)NO_3^-$ (4) – ионную атмосферу частицы. Ионы диффузного слоя непрерывно обмениваются с одноименными ионами адсорбционного слоя, поэтому их называют *обменными*.

Ядро и два адсорбционных слоя составляют коллоидную частицу. Коллоидная частица вместе с диффузионным слоем противоионов образуют мицеллу. Таким образом, мицелла электронейтральна, а коллоидная частица несет определенный заряд.

Если изменить порядок сливания растворов, то строение мицеллы будет иным. В этом случае в избытке будет *KI*, поэтому строение мицеллы будет следующим



В этом случае коллоидная частица будет нести отрицательный заряд.

5.1.3. Устойчивость коллоидных систем

Отличительной особенностью дисперсных систем является их термодинамическая неустойчивость. Поскольку диспергирование сопровождается образованием новой площади раздела фаз, что требует затрат энергии, то обратный процесс будет протекать с выделением энергии, т.е. самопроизвольно. Однако многие коллоидные растворы способны существо-

вать, не разрушаясь довольно продолжительное время. Причиной устойчивости коллоидных растворов служит существование некоторой энергии активации процесса укрупнения частиц.

Можно выделить два типа устойчивости коллоидных растворов.

Седиментационная устойчивость – характеризует устойчивость по отношению к процессу расслоения дисперсионной среды и дисперсионной фазы на два слоя согласно их плотности.

Агрегационная (агрегативная) устойчивость – характеризует устойчивость коллоидных растворов по отношению к процессу укрупнения частиц.

Седиментационная устойчивость. Скорость оседания частиц дисперсной системы рассчитывается по уравнению

$$g = \frac{2r^2(\rho - \rho_{\text{ж}})g}{9\eta} \quad (5.1),$$

где g – линейная скорость частицы;

η – вязкость среды;

r – радиус частицы;

g – ускорение свободного падения;

ρ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Чем больше размер частиц, тем больше скорость седиментации. Этот факт положен в основу седиментационного анализа, т.е. определения размеров частиц путем определения их скорости осаждения.

Скорость седиментации также пропорциональна разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если $\rho = \rho_{\text{ж}}$, то система седиментационно устойчива.

Скорость седиментации также прямопропорциональна ускорению свободного падения. В невесомости также все системы седиментационно устойчивы. Если искусственно увеличить g , например, использовать высокоскоростные центрифуги, то становится возможным подвергнуть седиментации даже весьма малые частицы, такие как отдельные молекулы полимеров. В таких центрифугах (ультрацентрифугах) достигаются значения десятков тысяч g .

На явлении существования различной скорости седиментации основано явление отмучивания. Порошок вещества взбалтывают в растворите-

ле и выжидают некоторое время, пока осядет крупная фракция, а мелкая при этом останется во взвешенном состоянии. Время, необходимое для выдерживания, оценивают по вышеприведенной формуле.

Так как размеры коллоидных частиц очень малы, то коллоидные системы являются кинетически устойчивыми, т. е. в них не происходит осаждения дисперсной фазы. Но с течением времени коллоидные частицы определенным образом распределяются в объеме дисперсионной среды в зависимости от их размера. В системе устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие, описываемое уравнением

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mgh}{RT} \quad (5.2),$$

где C_1 и C_2 – концентрации частиц соответственно на высоте h_1 и h_2 ;

m – масса частицы;

N_A – постоянная Авогадро.

В зависимости от соотношения плотностей частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды более крупные частицы оказываются в нижней части сосуда (при $\rho > \rho_{ж}$) или концентрируются в верхних слоях (при $\rho < \rho_{ж}$).

Потеря кинетической (седиментационной) устойчивости сопровождается разрушением коллоидной системы.

Агрегационная устойчивость коллоидных систем проявляется в постоянстве состава и сохранении размеров частиц дисперсной фазы.

По отношению к агрегации дисперсные (гетерогенные) системы могут быть устойчивы термодинамически и кинетически.

Термодинамически устойчивые дисперсные системы образуются в результате самопроизвольного образования гетерогенной свободнодисперсной системы (называются *лиофильными*).

Наиболее типичными представителями лиофильных коллоидных систем являются растворы коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений (ВМС).

Термодинамически неустойчивые дисперсные системы получили название *лиофобных* систем, они обладают различной кинетической устойчивостью к агрегации частиц. Лиофобные системы не могут быть получены с помощью самопроизвольного диспергирования, они устойчивы в течение определенного времени, иногда очень продолжительного.

В термодинамически неустойчивых дисперсных системах агрегативная устойчивость носит *кинетический характер*. Коллоидные частицы находятся в постоянном движении, при этом они сталкиваются между собой. При столкновении возможно сжатие и укрупнение частиц. Более крупные частицы обладают более высокой скоростью седиментации, поэтому укрупнение частиц приводит к разрушению коллоидной системы.

Для объяснения причины устойчивости коллоидных растворов необходимо вернуться к рассмотрению строения мицеллы коллоидных частиц. Устойчивость коллоидных систем характеризуется *ионно-электростатическим* и *адсорбционно-сольватным* факторами.

Ионно-электростатический фактор устойчивости коллоидных систем обусловлен одноименным зарядом у коллоидных частиц. Противоионы, образующие около частицы в растворе диффузный слой, находятся под действием двух сил: силы электростатического притяжения ионами противоположного знака, которая удерживает их вблизи частицы, и силы диффузии, стремящейся распределить их равномерно в объеме дисперсионной среды. Совокупность диффузного и адсорбционного слоев представляет собой *двойной электрический слой*.

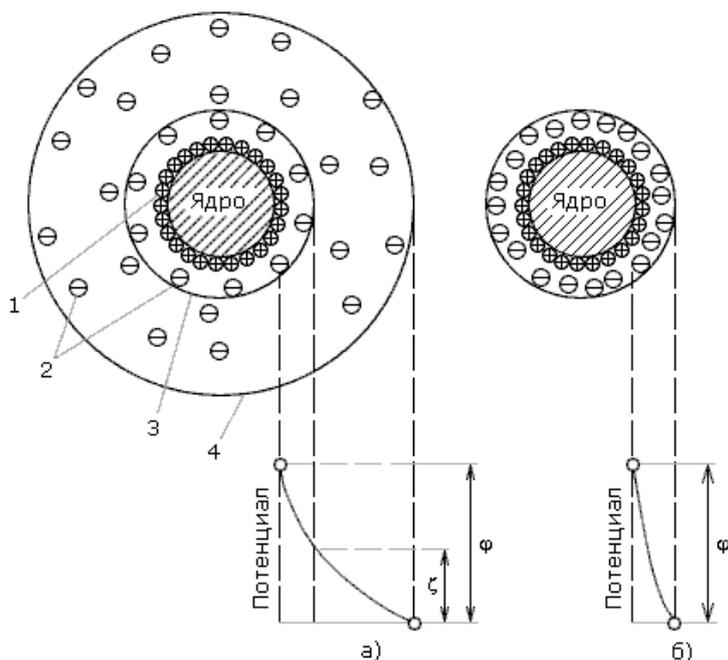


Рис. 5.2. Схема изменения величины ζ -потенциала:

1 – потенциалопределяющие ионы; 2 – противоионы; 3 – граница адсорбционного слоя; 4 – граница диффузионного слоя; φ – термодинамический потенциал

В плотном слое потенциалы твердой частицы и жидкости скомпенсированы, а при диффузном строении слоя, которое имеет место в жид-

кости, потенциал твердой частицы компенсируется частично, так как около нее удерживается неподвижным слоем жидкости только часть противоионов. На границе подвижного и неподвижного слоев возникает разность потенциалов, которую называют *электрокинетическим потенциалом* или *ζ -потенциалом* (*дзета-потенциалом*) (рис. 5.2, а). Следовательно, электрокинетический потенциал, есть разность потенциалов на границе неподвижного (адсорбционного) слоя жидкости и подвижного (диффузионного).

Существование ζ -потенциала и служит объяснением определенной агрегационной устойчивости коллоидных частиц. Ведь для того, чтобы подойти друг к другу на достаточно близкое расстояние, коллоидным частицам необходимо преодолеть отталкивание одноименных зарядов. Обычные значения ζ -потенциала составляют десятки мВ. Критическое значение ζ -потенциала, т.е. то значение, ниже которого начинается процесс укрупнения, для многих золь находится на уровне 25 - 30 мВ.

Если граница диффузного слоя совпадает с границей адсорбционного ($x = 0$), то электрокинетический потенциал равен нулю. Такое состояние коллоидной частицы называется *изоэлектрической точкой*. В изоэлектрической точке коллоидные частицы теряют устойчивость, укрупняются и выпадают в осадок (рис. 5.2, б).

Коллоидные растворы, образованные амфотерными соединениями, например гидроксидом алюминия, могут иметь различный знак заряда в зависимости от рН. Смена заряда происходит при переходе через значение рН, соответствующее изоэлектрической точке.

Заряд коллоидной частицы может возникать в результате избирательной адсорбции ионов из раствора, ионизации молекул дисперсной фазы (например, кремниевой кислоты) под действием молекул дисперсионной среды, адсорбции из раствора молекул, способных к диссоциации.

На ζ -потенциал влияет концентрация электролитов, находящихся в растворе. При увеличении концентрации раствора ζ -потенциал уменьшается за счет перехода части ионов диффузного слоя в адсорбционный. Величина ($n - x$) при этом возрастает и приближается к n .

5.1.4. Разрушение коллоидных систем

Будучи термодинамически неустойчивыми, коллоидные системы под воздействием различных факторов могут разрушаться. Процесс соединения коллоидных частиц друг с другом, сопровождающийся образованием

крупных агрегатов и разрушением коллоидной системы, называется *коагуляцией*. Коагуляция вызывается разными причинами. Например, при нагревании увеличивается скорость движения частиц и число соударений, поэтому повышение температуры ускоряет процесс коагуляции. Она может происходить при введении в систему электролитов, золь с противоположным знаком заряда. Коагуляцию можно вызвать и изменением температуры, механическим воздействием, ионизирующим облучением.

Наибольшее практическое значение имеет коагуляция электролитами. Электролит, вызывающий коагуляцию коллоидного раствора, называется *коагулянтом*, а коагулирующий ион – *коагулятором*. Минимальная концентрация иона-коагулянта, при котором наступает коагуляция, называется *порогом коагуляции*, и выражается в ммоль/дм³.

Коагуляция электролитами протекает в соответствии со следующими правилами:

- 1) коагулирующее действие оказывают ионы, имеющие знак заряда, противоположный знаку заряда потенциалоопределяющих ионов;
- 2) коагулирующее действие иона коагулятора тем больше, чем больше его валентность (*правило Шульце – Гарди*).

Значения порогов коагуляции для одно-, двух-, трех-, четырехвалентных ионов относятся как 1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024.

Коагуляция коллоидного раствора может произойти при введении в него другого золь, имеющего противоположный заряд. Этот процесс называется *взаимной коагуляцией*.

При коагуляции золь смесью двух электролитов возможны три случая.

Аддитивное действие электролитов. Их коагулирующее действие протекает независимо друг от друга, и поэтому общий результат зависит от суммы концентраций, введенных в систему веществ. Это явление наблюдается у электролитов со сходными коагулирующими свойствами.

Антагонизм электролитов. В этом случае для коагуляции требуется большее количество ионов, чем требуется их по правилу аддитивности. Это явление повышения порога коагуляции в смеси электролитов называется *антагонизмом ионов*. Антагонизм ионов объясняется конкуренцией ионов за адсорбционные центры на поверхности коллоидных частиц. Антагонизм проявляется между ионами, обладающими большими различиями в коагулирующем действии. Например, между Al^{3+} и K^+ при коагуляции отрицательного золь AgI .

Синергизм электролитов. Электролиты усиливают действие друг друга, и для коагуляции системы их требуется меньше, чем это нужно по правилу аддитивности.

Для коагуляции гидрофильных коллоидов требуется большее количество электролита, чем для гидрофобных. Процесс коагулирования гидрофильных коллоидов называют *высаливанием* (например, высаливание мыла из водного щелочного раствора). Основную роль в этом процессе играет разрушение гидратной оболочки частиц, в то время как роль заряда частиц становится второстепенной.

В начале процесса коагуляции размер образующихся агрегатов недостаточно велик и видимых изменений в коллоидном растворе не наблюдается. Это период *скрытой коагуляции*. Затем в результате дальнейшего укрупнения частиц начинается образование хлопьев. При введении в разрушающийся коллоидный раствор высокомолекулярных соединений (ВМС), имеющих макромолекулы с полярными группами, наблюдается их взаимодействие с агрегирующими частицами, которое сопровождается образованием рыхлых хлопьев (флокул). Этот процесс называется *флокуляцией*, а применяемое ВМС – *флокулянт*. Заканчивается процесс коагуляции *седиментацией* – осаждением частиц под действием силы тяжести. Образующиеся осадки (коагуляты) могут быть хлопьевидными, плотными, объемными, содержащими значительное количество воды, кристаллоподобными.

Гидрофильные коллоиды при осаждении увлекают за собой жидкую фазу, иногда даже нацело, застудневают, образуя с растворителем общую массу (желе, студень). Подобные осадки называются *гелями*. Процесс перехода золя в гель называется *застудневанием* или *желатинизацией*. При нагревании гель можно снова превратить в золь. С течением времени студень подвергается глубоким изменениям, сокращаясь в объеме, выделяет из себя растворитель. Это явление называется *синерезисом* или старением студня.

Если коллоидные частицы соединяются непосредственно поверхностями, то коагуляция будет необратимой. Если между соединяющимися частицами остаются небольшие сольватные оболочки или двойной электрический слой, образовавшийся осадок можно снова перевести в раствор. Такой процесс называется *обратимой коагуляцией*.

Растворы ВМС и некоторых органических веществ образуют на поверхности коллоидных частиц прочные адсорбционно-сольватные слои, способствующие повышению устойчивости коллоидного раствора, т. е.

проявляют защитное действие. Если концентрация стабилизатора недостаточна для образования адсорбционно-сольватных слоев, его защитное действие резко снижается. Минимальное количество гидрофильного вещества, вызывающее устойчивость гидрофобных коллоидов, называется по защищаемому коллоиду защитным (зольным) числом. Защитное число является обратной мерой защитного действия, так как оно тем меньше, чем сильнее это действие.

Защитные числа зависят от природы высокомолекулярного соединения и коллоидной системы. Например, защитное действие казеина по отношению к гидрозолу золота в 2500 раз больше, чем крахмала, а защитное действие казеина по отношению к золю конго рубина больше крахмала только в 50 раз.

Коагуляция осложняется обратным процессом – процессом *пептизации* или дезагрегации, т.е. переходом коагулята в золь. Этот процесс совершается самопроизвольно без затраты энергии на увеличение поверхности раздела фаз. Пептизация более вероятна в свежесоздаваемых системах и зависит от лиофильности осаждаемого золя. Чем выше лиофильность, тем более возможна дезагрегация. С течением времени в коагуляте протекают процессы взаимодействия частиц, приводящие к уменьшению дисперсности и поверхностной энергии. В этом случае коагуляция принимает необратимый характер, и пептизация в системе не происходит. Пептизация может наступить при введении в систему электролита, содержащего потенциалобразующие ионы. Например, амфотерные коагуляты типа $Al(OH)_3$ пептизируются при добавлении щелочей или кислот в небольших количествах, но достаточных для увеличения заряда на частице. Механизм пептизации заключается в увеличении потенциальной энергии отталкивания, приводящем к дезагрегации частиц.

Следовательно, коагуляция – обратимый процесс, и при определенных условиях в системе устанавливается динамическое равновесие (золь ↔ агрегаты), которое мешает процессу коагуляции идти до конца.

5.2. Удаление из воды коллоидно-дисперсных примесей

5.2.1. Реагентное коагулирование

Характеристика коагулянтов

Коагулирование воды применяется для осветления мутных и обесцвечивания цветных вод. Наряду с коллоидными примесями при коагули-

ровании из воды удаляются грубодисперсные частицы, а также планктон, бактерии и вирусы.

В мутных водах преобладают коллоидные частицы алюмосиликатов (глинистые), кремниевой кислоты и органоминеральных комплексов почвы. Коллоидные частицы примесей природных вод, как правило, имеют отрицательный заряд.

Возникновение отрицательного заряда у коллоидных частиц глин обусловлено диссоциацией алюмокремниевых кислот или их солей с образованием сложного аниона и иона водорода или щелочного металла. Так как алюмокремниевые кислоты имеют малую степень диссоциации, то при снижении рН устойчивость коллоидных частиц глин уменьшается. И, наоборот, при повышении щелочности воды устойчивость коллоидных частиц возрастает. Это объясняется тем, что ионы H^+ , образующиеся при диссоциации алюмокремниевых кислот, замещаются катионами металлов, а степень диссоциации образующихся солей выше, чем соответствующих кислот. В очень жестких водах коллоидные частицы глины могут иметь положительный заряд.

Гумусовые соединения, содержащиеся в воде, по своим свойствам занимают промежуточное положение между коллоидными растворами и растворами ВМС. Они более устойчивы к действию электролитов и обладают защитными свойствами по отношению к коллоидным растворам гидроксидов металлов. Повышая устойчивость коллоидных гидроксидов, гумусовые вещества затрудняют процесс очистки воды. Гумусовые соединения находятся в коллоидном состоянии только при низких значениях рН. В щелочной среде они присутствуют в виде растворимых солей.

Коагулянты, применяемые в практике водоочистки, должны соответствовать определенным требованиям, предъявляемым к ним как реагентам и химическим продуктам.

Как реагент:

1. Коагулянт должен обладать высокой способностью к осветлению или обесцвечиванию воды, т. е. доза его должна быть небольшой.
2. Гидролиз коагулянта, коагуляция золь гидроксидов металлов, хлопьеобразование и седиментация должны протекать с высокой скоростью.
3. При введении коагулянта рН обрабатываемой воды не должен заметно изменяться.

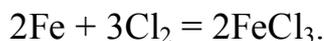
Как химический продукт:

1. Коагулянт должен быть дешевым.
2. Изготавливаться из доступного сырья.
3. Хорошо сохраняться.
4. Быть удобным для дозирования.

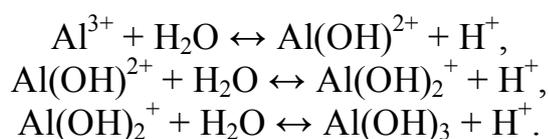
5. Не проявлять сильного коррозионного действия по отношению к железу и бетону.

6. Быстро растворяться в воде.

Наиболее распространенным коагулянтами являются *сульфат алюминия* (сернокислый глинозем) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и хлорное железо FeCl_3 :



Так как коагулянты представляют собой соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, то в воде они подвергаются ступенчатому гидролизу. Например:



Гидролиз солей сопровождается выделением катионов водорода и понижением рН воды. На рис. 5.3 приведен график, показывающий изменение рН воды в зависимости от дозы коагулянта.

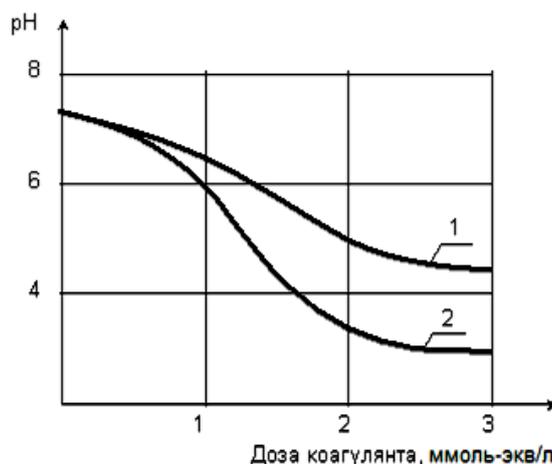


Рис. 5.3. Изменение рН при коагулировании:
1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – FeCl_3

Обязательным условием эффективности действия коагулянтов является полнота их гидролиза с образованием труднорастворимых гидроксидов. Из приведенных уравнений гидролиза следует, что для увеличения степени гидролиза необходимо связывать образующиеся ионы H^+ . При коагуляции воды катионы водорода взаимодействуют с гидрокарбонат-ионами HCO_3^- , присутствующими в обрабатываемой воде (щелочной резерв), и образуют слабую плохо диссоциирующую угольную кислоту. Если буферность воды недостаточна и катионы водорода не будут связываться в недиссоциируемые соединения, то гидролиз прекратится. При больших до-

зах pH резко уменьшается, и воду необходимо подщелачивать. Это достигается за счет гидрокарбонат-, карбонат- или гидроксид-ионов. Например:



В результате коагуляции формируются хлопья гидроксидов железа и алюминия. Разумеется, они не должны растворяться в воде, что зависит от значений водородного показателя. Гидроксид железа практически нерастворим при $\text{pH} > 4,1$. Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислой, так и в щелочной среде; минимум растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} = 5,2$ (см. график растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$, приведенный на рис. 5.4).

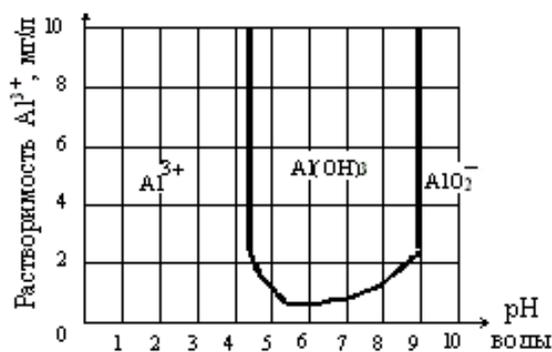
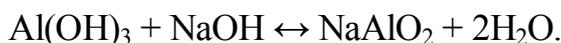
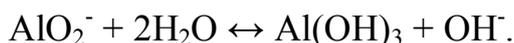


Рис. 5.4. Растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$

Гидроксид алюминия образуется при $\text{pH} \sim 7,5$. При меньших значениях водородного показателя наряду с $\text{Al}(\text{OH})_3$ в воде присутствуют труднорастворимые основные соли алюминия AlOHSO_4 и $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, обладающие хорошей адсорбционной способностью. Максимальное количество этих солей наблюдается при $\text{pH} \leq 6,5$. При $\text{pH} > 8,5$ амфотерный $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется из-за образования алюминатов:



Гидролиз метаалюмината натрия:



Гидролиз вводимых коагулянтов заканчивается очень быстро, в течение одной – двух минут. Гидроксиды алюминия или железа вследствие большого разбавления образуют коллоидные растворы. Золи гидроксидов металлов имеют положительный заряд вследствие адсорбции катионов металла, образующего гидроксид, на коллоидной частице. Противоионами являются анионы соли металла (сульфат-, хлорид-ионы).

У амфотерного гидроксида алюминия, знак заряда коллоидного раствора зависит от рН. В кислой и нейтральной среде золь гидроксида алюминия имеет положительный заряд. Потенциалопределяющими будут ионы Al^{3+} .



В слабощелочной среде (при рН 8,2) знак заряда коллоидного раствора гидроксида алюминия становится отрицательным, так как роль потенциалобразующих ионов уже выполняют алюминат-ионы или гидроксид-ионы. Противоионами будут в таких коллоидных частицах катионы металлов.



При низких значениях рН коллоидные частицы гидроксидов металлов адсорбируют большее число катионов (потенциалопределяющих ионов) и поэтому являются более устойчивыми, что объясняется меньшей полнотой гидролиза коагулянта.

Коагулирование воды включает три стадии:

- 1) образование коллоидного раствора гидроксида металла в результате полного гидролиза коагулянта;
- 2) коагуляцию образовавшегося золя коагулянта под действием анионов воды и его взаимодействие с коллоидными и грубодисперсными примесями воды;
- 3) процесс хлопьеобразования, завершающийся седиментацией.

В процессе обработки воды необходимо поддерживать оптимальные условия для каждой стадии процесса.

Основная роль при удалении коллоидных примесей воды отводится адсорбции их растущими агрегатами скоагулировавших частиц гидроксидов алюминия или железа. Максимальная адсорбция коллоидных частиц примесей воды происходит в начальный период формирования коагеля, т. е. в период скрытой коагуляции.

Коагуляция коллоидных частиц гидроксидов алюминия и железа вызывается анионами (сульфатами, гидрокарбонатами, хлоридами), содержащимися в обрабатываемой воде.

Основным фактором, обуславливающим скорость процесса коагулирования воды, является стадия хлопьеобразования. Рост хлопьев идет в результате сорбции скоагулировавшими частицами гидроксидов алюминия или железа коллоидных частиц, примесей воды, укрупнения образовав-

шихся хлопьев за счет соединения их друг с другом. Если в начальной стадии количество хлопьев исчисляется тысячами в 1 мл воды, то к концу процесса оно измеряется уже единицами (5 – 10 в 1 мл воды). Укрупнившиеся хлопья оседают под действием силы тяжести, увлекая за собой взвешенные частицы. Чем быстрее растут хлопья, чем больше их масса и размер, тем интенсивнее идет процесс седиментации, тем выше степень осветления воды.

Так как собственно процесс коагуляции идет очень быстро, необходимо энергичное перемешивание воды после поступления коагулянта. Для ускорения процесса хлопьеобразования в маломутных, цветных водах дополнительно вводят суспензии глин для увеличения общего числа частиц.

На процесс коагуляции влияет температура обрабатываемой воды. При понижении температуры уменьшается скорость теплового движения и число эффективных столкновений коллоидных частиц уменьшается, поэтому устойчивость системы повышается.

Преимущества железных коагулянтов перед алюминиевыми:

1. Меньшая зависимость их коагулирующей способности от солевого состава воды и величины рН.

2. Незначительное снижение коагулирующих свойств при низкой температуре.

3. Образующиеся хлопья гидроксида железа имеют большую плотность (3,6), чем гидроксида алюминия, и поэтому их осаждение идет быстрее, но мелкие хлопья остаются в растворе длительное время, тем самым ухудшая качество воды.

Недостаток железных коагулянтов состоит в высокой коррозионной активности по отношению к железу и бетону, возможности применения их только для осветления воды.

Для коагулирования применяют смешанные коагулянты в $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ в весовом соотношении 1:1. Смешанный коагулят обладает всеми преимуществами железного коагулянта, вместе с тем хлопья осаждаются равномернее и в отстойниках достигается полное осветление. Применение смешанного коагулянта приводит к экономии сернокислого алюминия в зимнее время на 60 – 65 %.

Обычно, при коагуляции сернокислым алюминием мягких, маломутных и цветных вод принимают рН = 6,5; воды средней мутности, цветности и жесткости – около 7; при обработке жестких, мутных и малоцветных вод – до 7,5. Повышение в последнем случае рН объясняется тем, что AlO_2^- взаимодействует с катионами кальция и образует с ними плохо растворимые соединения. Поддержание рН воды на оптимальном уровне снижает растворимость $Al(OH)_3$ и позволяет уменьшить концентрации алюминия в питьевой воде (ПДК = 0,5 мг/л).

Выбор дозы коагулянта

Количество введенного в воду коагулянта (мг/л, мг-экв/л, г/м³ или г-экв/м³) называется *дозой коагулянта*. Минимальная концентрация коагулянта, отвечающая наилучшему осветлению или обесцвечиванию воды, называется *оптимальной дозой*. Она определяется опытным путем и зависит от солевого состава, жесткости, щелочности воды и др.

Оптимальной дозой коагулянта считается то его минимальное количество, которое при пробном коагулировании дает крупные хлопья и максимальную прозрачность воды через 15 – 20 мин.

Доза коагулянта для цветных вод определяется ориентировочно по формуле

$$D = \dots \quad (5.3),$$

где D – доза коагулянта в расчете на безводную соль, мг/л;

C – цветность воды по платино-кобальтовой шкале, град.

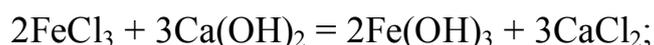
Для мутных вод

$$D = \dots \quad (5.4),$$

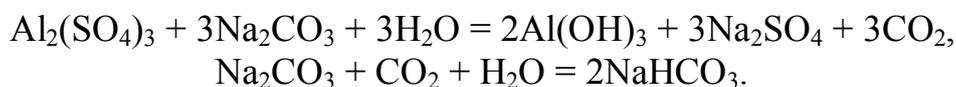
где M – мутность.

Для повышения эффективности процесса при недостаточной щелочности воды проводят коагулирование с подщелачиванием. Вместе с коагулянтом вводят реагенты, содержащие гидроксид-, карбонат-ионы, известь (когда не ограничивается жесткость воды) и соду которые способствуют повышению щелочности. Например

а) добавление гашеной извести:



б) добавление соды:



Количество щелочи для подщелачивания определяют по формуле

$$D_{щ} = D_k - Щ + И \quad (5.5),$$

где $D_{щ}$ – доза щелочи в расчете на безводное чистое соединение (100%-ный продукт), ммоль-экв/л;

D_k – доза коагулянта в пересчете на безводную соль, ммоль-экв/л;

$Щ$ – щелочность воды, ммоль-экв/л;

I – избыток щелочного реагента, обеспечивающий щелочной резерв воды, ммоль-экв/л.

5.2.2. Применение флокулянтов

Процесс коагулирования воды не отличается постоянством параметров работы очистных сооружений из-за непрерывного изменения таких показателей качества воды, как температура, химический состав, концентрация примесей, степень их дисперсности. Для интенсификации очистки воды методом коагулирования применяются дополнительные реагенты-флокулянты, позволяющие ускорять процессы хлопьеобразования и осаждения. Использование флокулянтов способствует образованию прочных, быстро оседающих хлопьев, что позволяет ускорить процесс обработки воды.

В настоящее время для очистки воды используются следующие классы флокулянтов (Ю. И. Вейцер):

- 1) неорганические (активированная кремниевая кислота);
- 2) органические высокомолекулярные соединения (ВМС), полученные переработкой природных продуктов (альгинат натрия, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ));
- 3) синтетические высокомолекулярные соединения (полпакриламид, полиэтиленимин и др.).

Механизм действия флокулянтов основан на адсорбции макромолекул флокулянта скоагулировавшими или взвешенными частицами. Так как степень полимеризации у высокомолекулярных флокулянтов колеблется от 1000 до 5000 звеньев, то количество активных центров, способных к адсорбции, очень велико. Поэтому одна макромолекула флокулянта может адсорбироваться за счет отдельных сегментов сразу несколькими твердыми частицами.

Процесс флокуляции включает три стадии:

1. адсорбцию;
2. образование мостикоподобной структуры;
3. флокуляцию.

Образование полимерных мостиков между макромолекулами, сорбированными твердыми частицами, является непременным условием успешного прохождения процесса флокуляции. Если адсорбция макромолекулы на поверхности частицы не сопровождается взаимодействием между образующимися агрегатами, то происходит стабилизация системы (явление защиты).

Макромолекулы флокулянта связывают большое количество скоагулировавших частиц, взаимодействуют друг с другом, образуя крупные быстро растущие хлопья (рис. 5.4).

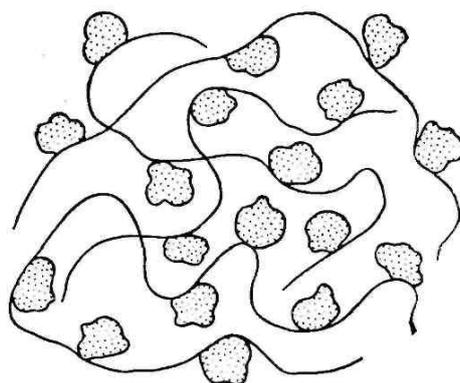
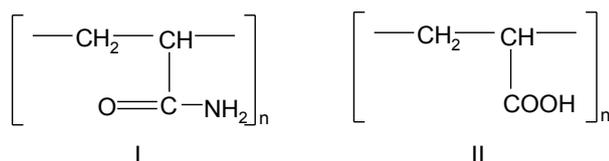


Рис. 5.4. Схема образования хлопьев в присутствии высокомолекулярного флокулянта

Рассмотрим наиболее часто применяемые флокулянты.

Полиакриламид (ПАА).

Полимер содержит полиамидные (I) и кислотные звенья (II):



В полимере преобладают полиамидные звенья. ПАА представляет собой белое аморфное вещество, хорошо растворимое в воде. Наличие карбоксильных групп обуславливает у ПАА слабо выраженные свойства анионного флокулянта. Наиболее эффективно применение ПАА для осветления вод с мутностью более 150 мг/л. Характерно, что с повышением мутности воды флокулирующая способность ПАА возрастает. Введение ПАА позволяет снизить дозу коагулянта в 2 – 3 раза, ускорить процесс осаждения хлопьев в 10 – 20 раз. В щелочной среде активность ПАА резко снижается ввиду его гидролиза. Обработка природных вод, содержащих отрицательно заряженные коллоидные примеси, не может быть осуществлена одним ПАА, так как он самостоятельно не вызывает их коагуляцию, а только интенсифицирует процесс хлопьеобразования.

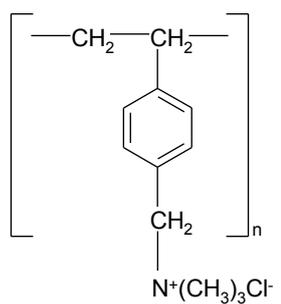
Активированная кремниевая кислота $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Наибольшую флокулирующую способность имеет созревший золь, выдержанный в течение нескольких часов с момента получения. Время созревания активированной кислоты зависит от pH. Оно значительно возрастает при $\text{pH} > 8$ и < 6 . Механизм действия активированной кремниевой кислоты заключается во взаимодействии с положительно заряженными коллоидными частицами коагулянтов и создании дополнительных центров

для образования хлопьев. Активированная кремниевая кислота широко используется в качестве флокулянта во многих странах.

Катионный флокулянт ВА-2.

В отличие от анионных и неионных флокулянтов, катионный флокулянт ВА является эффективным коагулянтом коллоидных примесей, имеющих отрицательный заряд. С гумусовыми соединениями, анионными ПАВ флокулянт ВА-2 образует труднорастворимые комплексы. По химической природе это – полимер, диссоциирующий в воде с образованием активного катиона со структурой



При дозе ВА-2 1,0—1,5 мг/л эффект осветления воды выше, чем при использовании сульфата алюминия. ПДК ВА-2 в воде составляет 0,5 мг/л. Этот флокулянт применяется для обработки мутных вод, используемых для технических целей.

5.2.3. Безреагентные методы коагуляции

Электрокоагуляция.

Сущность метода заключается в том, что разрушение коллоидных систем происходит под действием электрофоретического перемещения частиц к соответствующему электроду. При электрокоагуляции происходит поляризации ионных сфер коллоидных частиц, коагуляция протекает при несущественном изменении электродов и среды. Коллоидные частицы примесей, имеющие отрицательный заряд, при наложении электрического поля в результате электрофореза концентрируются у анода. Этот процесс является первичным при электрокоагуляции, так как идет он со значительной скоростью. Увеличение концентрации коллоидных частиц в анодном пространстве приводит к поляризационной коагуляции, которая, возможно, является обратимым процессом. Электрокоагуляция не требует большой плотности тока, электроды практически не расходуются.

Вторая разновидность процесса – *электрохимическая коагуляция*, которая протекает при большой плотности тока и сопровождается электрохимическим растворением алюминиевого или железного анода. В воду поступают ионы алюминия или железа (II), которые в результате гидролиза

образуют соответствующие гидроксиды. Катионы Fe^{2+} окисляются растворенным в воде кислородом или хлором до Fe^{3+} с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Последующие стадии, включающие в себя концентрационную и нейтрализационную коагуляцию коллоидных частиц, сорбцию коллоидных частиц примесей скоагулировавшими гидроксидами металлов и флокуляцию проходят по механизму, описанному при коагулировании воды.

Электрофорез.

Электрофорезом называется явление движения дисперсных частиц под влиянием электрического поля. В отличие от электрокоагуляции электрофорез не сопровождается разрушением коллоидных примесей, а сводится к их концентрированию с последующим удалением из зоны воздействия электрического поля. Электрофоретический перенос коллоидных частиц осуществляется под влиянием внешнего воздействия.

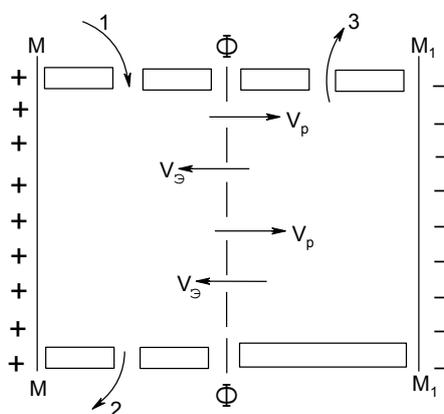


Рис. 5.5. Схема электрофоретической ячейки

На рис. 5.5 представлена электрофоретическая ячейка, в которой электроды отделены от обрабатываемой воды токопроводящими мембранами M и M_1 , не проницаемыми для коллоидных частиц. Камера разделена фильтром Φ , через который проходят частицы коллоидной степени дисперсности. Вода, содержащая коллоидные примеси, поступает в камеру через отверстие 1 под давлением проходит через фильтр в ее вторую часть и выходит через выпускное отверстие 3. Если в камере создать электрическое поле, то отрицательно заряженные коллоидные частицы будут стремиться перейти в левую часть камеры и сконцентрироваться у мембраны M , отделяющей ячейку от анода. Перемещение коллоидных частиц в направлении, противоположном направлению течения исходного раствора, будет возможно в том случае, если скорость электрофоретического переноса частиц $V_э$ будет больше или равна скорости движения раствора V_p . В растворе, прошедшем через ячейку, могут при этом остаться коллоидные частицы, потерявшие заряд. Концентрированный коллоидный раствор удаляется из камеры через выпускное отверстие 2. Характерной особенностью

электрофореза является малая зависимость эффективности процесса от исходной концентрации коллоидных примесей и основных показателей качества обрабатываемой воды.

5.3. Поверхностные явления

5.3.1. Сорбция

Адсорбционное равновесие

Сорбция – это процесс поглощения одного вещества (сорбтива) другим (сорбентом) независимо от механизма поглощения. Сорбция разделяется на виды: адсорбция, абсорбция, хемосорбция.

Адсорбция – процесс изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, например концентрирование молекул уксусной кислоты на поверхности активированного угля. Сорбируемое вещество располагается на поверхности сорбента.

Абсорбция – процесс поглощения сорбтива всем объемом сорбента, когда извлекаемое вещество проникает вглубь сорбента, например поглощение аммиака водой. Если сорбция сопровождается протеканием химических реакций, то она носит название *хемосорбция*. Некоторые сорбенты, например иониты, имеют в своем составе ионы, способные вступать в обменные реакции с ионами раствора. Это явление называется *обменной (или ионообменной) сорбцией*.

Особенности физической адсорбции:

- 1) обратимость, имеет место динамическое равновесие:
сорбция \leftrightarrow десорбция;
- 2) малая специфичность: на полярных адсорбентах адсорбируются полярные вещества, на неполярных – неполярные;
- 3) незначительная теплота адсорбции (теплота, которая выделяется при адсорбции);
- 4) с повышением температуры адсорбция уменьшается, так как увеличивается скорость десорбции.

Особенности химической адсорбции:

- 1) необратимость;
- 2) специфичность – адсорбция происходит, только если возможна химическая реакция;
- 3) высокая теплота адсорбции, которая т.е. сопоставима с тепловыми эффектами химических реакций;

- 4) повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции, так как увеличивается скорость химического взаимодействия.

Практическое значение для очистки воды имеет сорбция на поверхности раздела твердое вещество – раствор. Основой процесса адсорбции является взаимодействие молекул сорбента, обладающих на границе раздела фаз поверхностной энергией, с молекулами адсорбируемых веществ. Чем больше суммарная межфазовая поверхность, тем больше ее поверхностная энергия и количество сорбированных веществ. Сорбция сопровождается уменьшением поверхностной энергии и протекает самопроизвольно.

В качестве сорбентов для очистки воды применяют различные пористые материалы: активные угли различных марок, золу, коксовую мелочь, торф, активные глины и т.д. В процессах подготовки воды для питьевых целей используют в основном активные угли.

Активность сорбента характеризуется количеством извлекаемого вещества в расчете на 1 м³ или на 1 кг сорбента; кроме того, она связана со структурой сорбента. Различают, в частности, угли крупнопористые, мелкопористые и смешанные. Поры подразделяются на макропоры размером 0,1 – 2 мкм, переходные поры размером 0,004 – 0,1 мкм и микропоры размером менее 0,004 мкм. Считается, что макропоры и переходные поры задерживают вещества в малом количестве и в основном играют роль транспортных каналов. Таким образом, сорбционная емкость углей определяется наличием в них микропор.

При объяснении сорбционных свойств сорбентов опираются на две теории: теорию Ленгмюра и теорию Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

В основу *теории Ленгмюра* положены следующие допущения:

- 1) поверхность твердого тела состоит из отдельных участков (адсорбционных центров);
- 2) все адсорбционные центры равнодоступны и энергетически однородны;
- 3) свойства каждого адсорбционного центра не зависят от состояния соседних с ним центров;
- 4) адсорбат подчиняется законам идеального газа, т.е. его молекулы не взаимодействуют друг с другом ни в растворе, ни в адсорбционном слое;
- 5) на одном адсорбционном центре может адсорбироваться только одна молекула адсорбата, т.е. процесс происходит до образования адсорбционного монослоя.

Развитием теории Ленгмюра явилась *теория БЭТ*, описавшая поли-

молекулярную адсорбцию на одном активном центре. В основу теории были положены те же допущения, что и в теории Лэнгмюра, но отличие состоит в следующем:

- 1) молекулы могут адсорбироваться во втором, в третьем и т.д. слоях, причем площадь, доступная для адсорбции в последующем слое, равна площади, покрытой молекулами адсорбата в предыдущем слое;
- 2) энергия адсорбции принята постоянной и равной теплоте адсорбции для первого слоя или теплоте конденсации для всех последующих слоев.

Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, непосредственно связанными с помощью адсорбента. При этом цепочки не взаимодействуют между собой.

Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ представлена на рис.5.6.

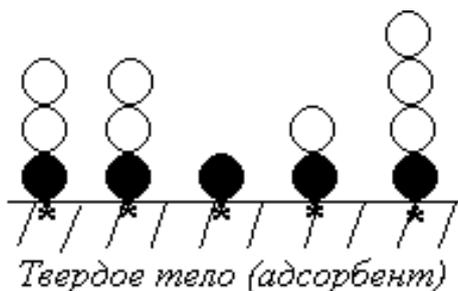


Рис. 5.6. Схема полимолекулярной адсорбции по теории БЭТ

- - молекулы адсорбтива в первом слое;
- - молекулы адсорбтива в последующих слоях;
- * - активные центры адсорбента

Итак, теория БЭТ исходит из наличия на поверхности адсорбента активных веществ. В этом состоит ее сходство с теорией Ленгмюра. Вместе с тем она допускает возможность образования нескольких адсорбционных слоев.

Одним из основных критериев оценки адсорбционных свойств сорбента является изотерма сорбции (рис. 5.7). *Изотерма сорбции* – это кривая зависимости количества поглощенного вещества в расчете на единицу (объема или массы) сорбента от концентрации сорбируемого вещества в растворе.

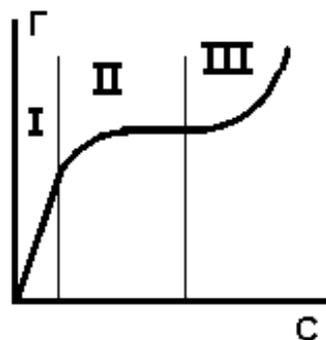


Рис. 5.7. Изотерма адсорбции в широком интервале концентраций

В широком интервале концентраций изотерма адсорбции имеет вид, показанный на рис. 1.5. На изотерме можно выделить три участка.

I. Область низкой концентрации компонента (линейный участок). В этой области число активных центров сорбента значительно превышает число молекул сорбируемого компонента. Адсорбция линейно зависит от концентрации вещества (C) в растворе или парциального давления в газовой фазе p и описывается уравнениями:

II.

$$\Gamma = k \cdot C \text{ или } \Gamma = k \cdot p \quad (5.6),$$

где C – равновесная концентрация вещества в растворе;

p – равновесное парциальное давление вещества над сорбентом;

k – константа Генри.

II. Область нелинейной зависимости адсорбции от концентрации. Этот участок удовлетворительно описывается уравнением адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K C}{1 + K C} \quad (5.7),$$

где Γ и Γ_{∞} – количество адсорбированного вещества соответственно в момент времени t и предельно возможное, характерное для данного сорбента и условий процесса, моль/см²;

K – константа равновесия адсорбционного процесса, выраженная через отношение скоростей прямого и обратного процессов, т.е. сорбции и десорбции;

C – концентрация сорбтива в растворе, моль/дм³.

В уравнении K и Γ_∞ – константы. Если величина C мала, то $KC < 1$, тогда $\Gamma = K\Gamma_\infty$, т.е. наблюдается линейная зависимость адсорбции от концентрации сорбируемого вещества. При другом граничном условии, когда $KC > 1$ и уравнение сводится к предельному значению $\Gamma = \Gamma_\infty$. Физически это означает, что свободной поверхности, доступной сорбции, нет, и дальнейшее увеличение концентрации извлекаемого вещества не имеет смысла.

III. Область полимолекулярной адсорбции. Описывается уравнением БЭТ:

$$\Gamma = \frac{KC}{(1 - \frac{KC}{-})} \quad (5.8),$$

где C – безразмерная относительная концентрация, равная отношению концентрации адсорбата к концентрации его насыщенного раствора.

При $C \ll 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра

При адсорбции из водных растворов следует учитывать, что молекулы растворенного вещества находятся в гидратированном состоянии, т.е. окружены оболочкой из ориентированных определенным образом молекул воды. При адсорбции происходит разрушение гидратной оболочки и образование новых связей адсорбата с адсорбентом за счет дисперсионного и электростатического взаимодействия. Адсорбция, как и любой другой самопроизвольный процесс, будет протекать, если в результате процесса общая энергия системы уменьшается. Это означает, что количество энергии, выделяющееся при адсорбции, должно быть больше, чем затраты энергии на разрушение сольватной оболочки. В противном случае адсорбция происходить не будет. Поэтому адсорбционные методы не применяют для очистки производственных сточных вод от неорганических ионов и хорошо растворимых органических соединений, например таких, как низшие одноатомные спирты. При адсорбции растворенных веществ на твердых адсорбентах в той или иной степени происходит адсорбция растворителя, т.е. воды. Для уменьшения адсорбции воды применяют гидрофобные сорбенты.

5.3.2. Динамика адсорбции

Рассмотрим случай, когда через неподвижный слой адсорбента, не содержащий адсорбированного вещества, движется в режиме идеального вытеснения раствор с начальной концентрацией вещества C_0 (рис. 5.7).

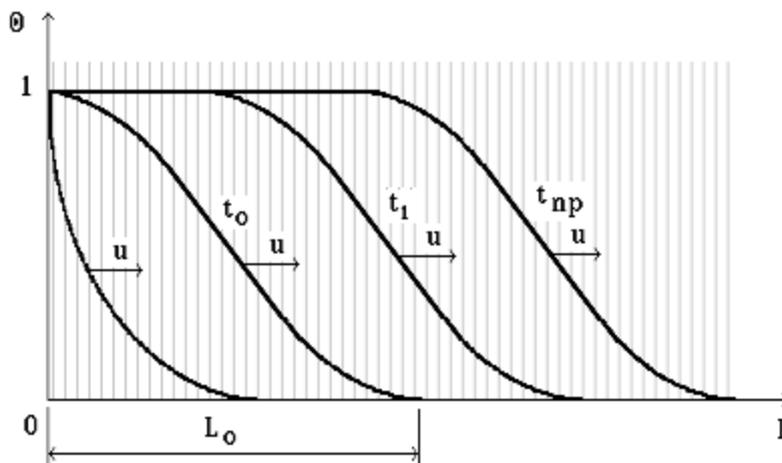


Рис. 5.7. Формирование и перенос фронта адсорбции

Поглощение вещества начинается на начальном (фронтальном) участке адсорбента. Фронтальный участок быстро насыщается, и раствор проходит через него практически без изменения концентрации. Если бы скорость адсорбции была бесконечно большой, то адсорбция в следующих слоях начиналась бы только после насыщения предыдущих. Поскольку скорость адсорбции конечна, изменение концентрации адсорбата по длине слоя адсорбента происходит плавно. При этом формируется *фронт адсорбции*.

По истечении некоторого времени профиль фронта адсорбции становится практически неизменным, лишь сам фронт перемещается вдоль слоя адсорбента. Время работы слоя до насыщения фронтального участка t_0 , т.е. до установления стационарного фронта адсорбции, называют *периодом формирования фронта адсорбции*.

По окончании этого периода наступает второй период, который называют *периодом параллельного переноса фронта адсорбции*. Фронт адсорбции при этом перемещается вдоль слоя адсорбента с некоторой постоянной скоростью u .

Момент выхода фронта адсорбции из слоя адсорбента называют *проскоком*. Время от начала процесса до проскока называют *временем защитного действия* или *временем проскока*, а количество поглощенного вещества до момента проскока — *динамической емкостью* адсорбента.

Зависимость времени проскока от длины слоя адсорбента описывается эмпирическим *уравнением Шилова*:

$$t_{np} = kL - t_0 \quad (5.9),$$

где k – коэффициент защитного действия слоя; t_0 – время формирования стационарного фронта адсорбции.

5.3.4. Поверхностное натяжение

Молекулы вещества в данной фазе на границе раздела с другой фазой всегда испытывают неодинаковое влияние сил молекулярного взаимодействия, которые внутри каждой фазы полностью компенсируются. Например, силы взаимодействия со стороны жидкости на молекулы B , лежащие в поверхности раздела жидкость – газ, значительно больше, чем со стороны газа, тогда как в отношении молекул A они компенсируются (рис. 5.8). В результате избытка сил притяжения со стороны жидкости молекулы B стремятся втянуться внутрь жидкости, вследствие чего поверхность раздела жидкости стремится к уменьшению. В свободной капле жидкости стремление поверхности к уменьшению, как известно, приводит к ее шарообразной форме. Это изменение является частным проявлением известного из термодинамики общего стремления свободной энергии системы к уменьшению.

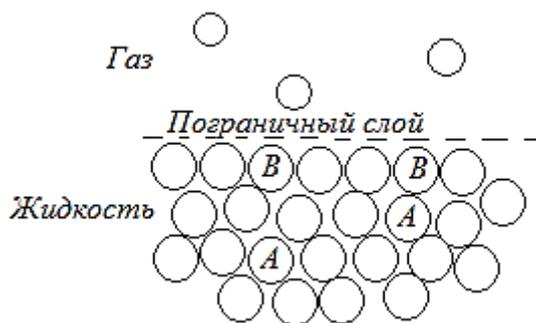


Рис. 5.8. Схема поверхностного слоя жидкости

По мере увеличения поверхности, происходящее, например, при увеличении степени дисперсности (степени раздробленности вещества) начинают все в большей степени проявляться поверхностные свойства.

Указанные выше особенности молекул поверхностного слоя приводят к тому, что увеличение поверхности требует затраты работы. Величина работы, отнесенная к одному см^2 поверхности, получила название *поверх-*

ностного натяжения. Поверхностное натяжение можно выразить как силу на единицу длины Н/см или как энергию на единицу поверхности Дж/см².

Поверхностное натяжение представляет собой не полную энергию поверхности, а равную максимально полезной работе, затрачиваемой на единицу поверхности, т.е. представляет собой удельную (на 1 см²) энергию Гиббса поверхности.

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, т.к. силы взаимодействия между молекулами ослабевают.

По мере дробления вещества быстро возрастает число частиц и т.о. растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе. Поэтому дисперсные системы самопроизвольно проявляют адсорбционные свойства в процессе адсорбции, понижающей свободную энергию в системе.

Рассмотрим адсорбцию на границе раздела жидкого раствора (например, этилового спирта в воде) с равновесной газовой фазой. В момент образования границы раздела состава поверхностного слоя и газовой фазы идентичны, и значения поверхностного натяжения на границе раздела сразу после перемешивания отвечает этому составу при данной температуре.

Молекулы спирта могут переходить из объемной фазы в поверхностный слой, снижая поверхностное натяжение поверхностного слоя воды, поскольку молекулы спирта менее полярны, чем молекулы воды. Этот процесс происходит самопроизвольно. В направлении уменьшения поверхностного натяжения до тех пор, пока не компенсируются встречным процессом диффузии, обусловленным разностью концентраций компонентов в поверхностном слое и объеме жидкой фазы. Равновесие должно соответствовать минимуму энергии Гиббса всей системы в целом. Установление равновесия сопровождается изменением значения поверхностного натяжения на границе раздела и возникновением равновесного значения концентрации растворенного вещества. Связь между этими двумя важнейшими параметрами, характеризующими энергию и состав поверхностного слоя выражается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (5.10),$$

где C – равновесная концентрация растворенного вещества в объеме раствора, моль/дм³;

Γ – адсорбция, моль/см²;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;
 T – температура, К;
 σ – поверхностное натяжение, Дж/см².

В адсорбционном уравнении Гиббса влияние природы вещества на адсорбцию выражает производная $d\sigma/dC$.

Чтобы исключить влияние концентрации на $d\sigma/dC$ берут ее предельное значение при $C \rightarrow 0$.

Эта величина называется поверхностной активностью:

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{T, p} \quad (5.11).$$

Чтобы значение поверхностной активности g и гиббсовской адсорбции Γ совпадали с уравнением Гиббса перед производной ставят знак минус ("-").

Приведенное выше уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации вещества, тем больше поверхностная активность адсорбированного вещества.

На рис. 5.9 приведены кривые, построенные по экспериментальным данным зависимости $\sigma = f(C)$ и расчетным данным адсорбции $\Gamma = f(C)$.

Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается, то такое вещество называется *поверхностно-активным* (ПАВ). Для таких веществ $d\sigma/dC$ меньше нуля, и адсорбция Γ больше нуля.

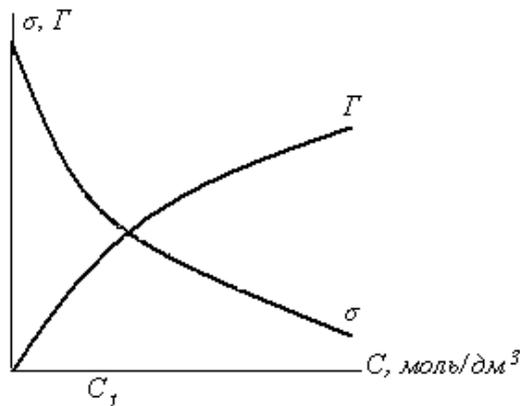


Рис. 5.9. Зависимость σ и Γ от C для ПАВ

Вещества, повышающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз с повышением концентрации, называют *поверхностно-инактивными* (ПИВ), для которых $d\sigma/dC > 0$, $\Gamma < 0$.

К классу ПАВ в случае водных растворов относятся большинство органических, растворенных в воде, соединений: кислоты и их соли, амины, спирты, эфиры, аминокислоты, белки и др.

В соответствии с уравнением Гиббса для них адсорбция Γ положительна, т.к. концентрация ПАВ в поверхностном слое оказывается больше, чем в объемной фазе.

К классу ПИВ относят все водные растворы электролитов: неорганические кислоты, щелочи, соли, т.е. вещества диссоциирующие на ионы и более полярные, чем вода.

В соответствии с уравнением Гиббса ПИВ удаляются с поверхностного слоя в объемную фазу.

5.3.5. Поверхностно-активные вещества

ПАВ по своим физико-химическим свойствам делятся на три группы:

- молекулярные;
- ионогенные-анионоактивные вещества;
- ионогенные-катионоактивные вещества.

К молекулярным неионогенным ПАВ относятся электронейтральные молекулы спиртов, кислот, белковых веществ.

Ионогенные-анионоактивные ПАВ в водной среде диссоциируют на ионы, причем поверхностно-активными будут только анионы (рис. 5.10). К ним относятся: мыла, сульфокислоты и их соли, и др. соединения.

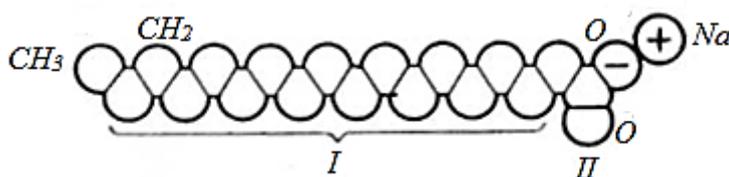


Рис.5.10. Атомная модель молекулы мыла – стеарата натрия:
I – углеводородная цепь, II – полярная группа

Молекулы катионоактивных ПАВ также диссоциируют на ионы в водных растворах, но поверхностно-активными будут только катионы. К ним относятся: органические, азотсодержащие основания и их соли.

При взаимодействии ПАВ с водой их молекулы погружаются в воду своими гидрофильными группами (гидрофобная же, углеводородная цепь – радикал, расположена выше уровня воды), отталкивающее действие воды на гидрофобную часть ПАВ (выталкивающее действие) способствует накоплению их в поверхностном слое жидкости.

Опыт показывает, что чем длиннее углеводородный радикал, тем хуже вещество растворяется в воде, тем большая доля его находится в поверхностном слое и, стало быть, выше его адсорбируемость.

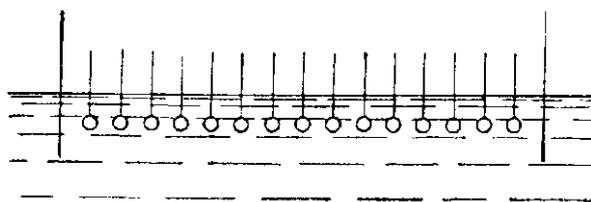


Рис. 5.11. Предельная ориентация молекул в адсорбционном слое

За счет накопления ПАВ в поверхностном слое жидкости и происходит уменьшение поверхностного натяжения раствора.

Поверхностная активность, а, следовательно, и адсорбируемость вещества зависит от природы полярной группы, строения молекулы и длины углеводородной цепи. Исследованиями установлено, что с удлинением цепи углеводородного радикала, растворимость его в воде падает, что видно из приведенных ниже данных.

CH_3COOH – уксусная кислота – хорошо растворима в воде;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ – пропановая кислота – растворяется в воде;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ – пентановая кислота – малорастворима в воде;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ – гексановая кислота – практически нерастворима в воде.

При изучении поверхностного натяжения водных растворов гомологического ряда ПАВ установлено: при удлинении углеводородной части молекулы на группу CH_2 увеличивается способность к адсорбции в 2 – 3 раза – это *правило Траубе*.

6. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНЫХ ВОД

6.1. Природные воды

6.1.1. Особенности химического состава природных вод

Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с окружающей средой – горными породами, почвой, атмосферой. При этом протекают процессы:

- а) растворение соединений;
- б) химическое взаимодействие веществ с водой и водными растворами;
- в) биохимические реакции;
- г) коллоидно-химические взаимодействия.

Действие каждого из этих процессов определяется такими условиями взаимодействия веществ с водой, как:

- а) температура;
- б) давление;
- в) геологические особенности;
- г) практическая деятельность человека.

Многообразие природных вод по химическому составу отражено в классификации В.И. Вернадского, согласно которой выделено 485 видов вод с учетом солесодержания, преобладающего иона или группы ионов, соотношения между определенными группами ионов, наличия специфических компонентов. По солесодержанию (г/кг) природные воды делятся на следующие виды:

- 1) пресные до 1;
- 2) солоноватые 1 – 25;
- 3) воды с морской соленостью 25 – 50;
- 4) соленые воды > 50.

Достаточно полной классификацией природных вод по химическому составу является классификация, предложенная О.А. Алекиным. Согласно классификации природные воды по преобладающему аниону делятся на три класса:

- 1) карбонатный, или гидрокарбонатный (С);
- 2) сульфатный (S);
- 3) хлоридный (Cl).

По преобладающему катиону классы делятся на группы:

- 1) кальциевую (Ca);
- 2) магниевую (Mg);
- 3) натриевую (Na).

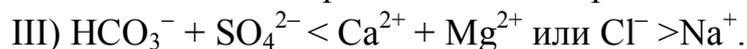
Группы, в свою очередь, делятся на типы, указывающие на соотношение между ионами (ммоль-экв).

- 1) $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

Сюда относятся мягкие воды с небольшим солесодержанием, с преобладанием ионов Na^+ и K^+ .



Состав этих вод формируется при контакте их с осадочными породами и продуктами выветривания. Это воды большинства рек, озер и подземные воды с малым и средним солесодержанием.



К этому типу относятся воды морей и океанов, сильноминерализованных подземных источников.



Они могут быть только в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca и Mg.

По этой классификации можно кратко охарактеризовать состав воды следующей формулой: принадлежность воды к классу указывается символом элемента, входящего в состав преобладающего аниона. Справа, вверху от него пишется химический символ преобладающего катиона, т. е. обозначается группа. Справа, внизу от символа класса римской цифрой обозначается тип.

Например, $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ (вода гидрокарбонатного класса, группы кальция, тип II). Иногда рядом с обозначением типа указывается солесодержание (г/кг), а у символа группы дается общая жесткость. Когда содержание другого иона отличается от преобладающего не больше чем на 5 ммоль-экв, то в формулу записываются символы двух элементов.

6.1.2. Классификация примесей природных вод на основе их фазово-дисперсной характеристики

Природные и сточные воды – сложные многокомпонентные системы, содержащие примеси различного фазово-дисперсного состава. Растворимые неорганические и органические соединения образуют однофазные растворы с размерами частиц от 10^{-10} до 10^{-9} м. Высокомолекулярные органические соединения при растворении в воде могут образовать коллоидные растворы. В коллоидном состоянии могут находиться и некоторые такие труднорастворимые неорганические соединения, как алюмосиликаты, кремниевая кислота, гидроксиды тяжелых металлов и др. Размер частиц в коллоидных системах составляет от 10^{-9} до 10^{-7} м. Основная часть труднорастворимых неорганических и органических соединений находится в воде

в форме грубодисперсных примесей, образуя суспензии или эмульсии с размером частиц более 10^{-7} м.

Многообразие примесей и их различный фазово-дисперсный состав значительно усложняют процесс обработки воды. Л. А. Кульским предложена классификация примесей воды, подлежащей очистке, с учетом фазово-дисперсной характеристики загрязнения и их химического состава. Примеси воды, имеющие значение для выбора способа ее очистки, сгруппированы по признаку физико-химического состояния, которое в определенной степени зависит от размера частиц вещества, его фазового состава.

Все примеси воды по их отношению к дисперсионной среде делятся на четыре группы (две из них образуют гетерогенные системы, а остальные – гомогенные).

1). Нерастворимые в воде примеси (взвеси, эмульсии, зоо- и фитопланктон) с диаметром частиц более 10^{-6} м.

Эти примеси, за исключением микроорганизмов, образуют в воде кинетически неустойчивые системы, т. е. они подвержены седиментации (осаждению под действием силы тяжести). Поэтому технологические процессы, при которых они выделяются из воды, основаны на явлении седиментации (отстаивание, агрегирование частиц при введении химических реагентов с последующим отстаиванием); адгезии (прилипание) частиц к поверхности твердых сорбентов, газов (флотация). Микроорганизмы планктона могут выделяться из воды после обработки ее химическими реагентами и электрическим током (электрофорез).

2). Коллоидные примеси, вирусы, мелкие бактерии и высокомолекулярные соединения.

Общим свойством для них является диаметр частиц. Так как диаметр этих частиц очень мал, то для выделения их из воды необходимо введение химических реагентов, вызывающих агрегирование частиц (коагуляция) или воздействие электрическим током (электрофорез). Важная роль при удалении из воды вирусов и мелких бактерий отводится бактерицидным реагентам (хлору, озону, перманганату калия и др.).

3). Соединения, образующие в воде молекулярные растворы (газы, органические вещества, продукты жизнедеятельности водных организмов, и некоторые вещества, содержащиеся в производственных сточных водах, и др.

Эти примеси образуют гомогенные системы. Некоторые из этих примесей могут выделяться при воздействии химических реагентов (чаще

всего окислителей), удаляться в процессе сорбции, например активированным углем, физическими методами (аэрированием).

4) Вещества, диссоциирующие в водных растворах на ионы.

Удаление ионов из воды может быть осуществлено связыванием их в труднорастворимые (осаждение), газообразные или малодиссоциированные соединения. Эффективными методами для удаления таких примесей служат газгидратный, ионообменные методы, электродиализ и др.

Таким образом, пользуясь этой классификацией, можно определить более рациональную компоновку очистных сооружений и выбрать наиболее эффективную технологическую схему очистки воды.

6.2. Санитарно-химический анализ качества природных вод

Качество воды обуславливается совокупностью растворенных в ней минеральных и органических веществ, газов, коллоидов, взвешенных веществ и наличием микроорганизмов.

Показатели качества питьевой воды классифицируются по трем группам:

- 1) органолептические;
- 2) токсичные химические соединения;
- 3) бактериологические.

Отбор проб проводится для открытых водоемов с поверхности воды и с той глубины, которая проектируется для водозабора. Для действующего водозабора пробы воды отбираются после насосов первой ступени. При анализе воды из подземных источников пробы отбираются из того водоносного горизонта, из которого будет идти водозабор, или из уже действующих источников, используемых для водоснабжения. Для получения объективной характеристики свойств воды необходимо провести несколько серий анализов с учетом сезонных колебаний состава воды.

Отбор проб на анализ – это один из важнейших моментов при исследовании воды. При этом следует обращать внимание на чистоту посуды, в которую отбирается проба. Она должна быть чисто вымыта, сполоснута дистиллированной водой и, наконец, исследуемой водой. Слякка с пробой должна быть плотно закрыта притертой стеклянной пробкой или свежей корковой. Рекомендуется избегать каучуковых пробок, т.к. вода может извлечь из них минеральные и органические вещества.

При отборе проб колодезной и водопроводной воды необходимо предварительно откачать (слив) ее для удаления воды, застоявшейся в трубах.

При отборе проб из открытых водоемов склянку погружают в воду, следя за тем, чтобы не поднять ил, осевший на дне, и не забрать. Плавающие на поверхности посторонние вещества.

Для полного санитарно-химического анализа необходимо отобрать 5 л воды, а для санитарного – 2 л.

Оценка качества воды начинается с характеристики физических показателей (цвет, вкус, запах, температура, прозрачность, содержание взвешенных веществ).

6.2.1. Физические показатели качества воды

Температура воды зависит времени года и от температуры тех грунтов с которыми соприкасается. Большинство источников водоснабжения имеет определенный диапазон колебания температуры, обусловленный климатическими условиями. На водах подземных источников сезонные колебания температур сказываются мало, поэтому температура этих вод держится почти постоянной.

Наиболее благоприятная температура питьевой воды 7 – 11° С. Вода с такой температурой имеет наиболее приятный и освежающий вкус. Вода с высокой температурой содержит в себе мало растворенных газов, поэтому она плохо утоляет жажду и неприятна на вкус. Температуру выражают в градусах Цельсия и измерения ведут исключительно в момент отбора проб.

Запах определяют органолептически. Вначале определяют характер запаха:

а) запах естественного происхождения (рыбный, гнилостный, болотный, плесневый и др.) возникает в результате жизнедеятельности водных организмов, а также при разложении органических веществ;

б) запах искусственного происхождения (фенольный, хлорфенольный и др.) появляются при загрязнении источников сточными водами.

Испытуемую воду при температуре 15 – 20° С наливают в колбу с широким горлом емкостью 150 – 200 мл на 2/3 ее объема, накрывают часовым стеклом, встряхивают закрытую колбу вращательными движениями, открывают, втягивают носом воздух из колбы и для запахов первой группы дают определение по классификации, приведенной в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Определение характера запаха

Символ	Характер запаха	Примерный род запаха
А	Ароматический	Огуречный, цветочный
Б	Болотный	Илистый, тинистый
Г	Гнилостный	Фекальный, сточной воды
Д	Древесный	Запах мокрой щепы, древесины
З	Землистый	Прелый, свежевспаханной земли
Р	Рыбный	Рыбьего жира, рыбы
С	Сероводорода	Тухлых яиц
Т	Травянистый	Сена
Н	Неопределенный	Запах естественного происхождения, не подходящий под предыдущие определения

Запахи второй группы называют по соответствующим веществам: фенольный, хлорфенольный, бензинный, хлорный и т.д.

Запах воды, подвергающейся хлорированию, определяют спустя 30 мин после введения хлора.

Интенсивность запаха определяют по пятибалльной шкале (табл. 6.2). Балльные оценки запаха определяют:

- а) при 15 – 20° С;
- б) после нагревания до 60° С.

Нагревание производится в той же колбе, накрытой часовым стеклом.

Таблица 6.2

Оценка интенсивности запаха (в баллах)

Балл	Интенсивность запаха	Описание определения
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Запах, обнаруживаемый опытным исследователем
2	Слабый	Запах, не привлекающий внимания потребителя, но такой, который можно заметить, если указать на него
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый, и могущий дать повод относиться к воде с неодобрением
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание, и делающий воду непригодной для питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Проведение работы по определению запаха требует соблюдения следующих условий:

а) воздух в помещении, где ведется определение должен быть без запаха;

б) отсутствие какого-либо запаха от рук, одежды наблюдателя и т.д.;

в) одному и тому же лицу нельзя производить определение запаха в течение длительного времени, т.к. наступает утомляемость и привычка к запаху.

Как и запах, **вкус и привкус** определяют органолептически как качественно, так и по интенсивности.

Различают четыре вида вкуса: соленый, горький, сладкий и кислый. Остальные виды вкусовых ощущений называют привкусами. Вкус и привкус определяют в сырой воде, за исключением воды открытых водоемов и источников, сомнительных в санитарном отношении, вкус которых определяют после кипячения воды и охлаждения до комнатной температуры, что должно быть отмечено в записи анализа («вкус, привкус кипяченой воды»). Хлорированная вода определяется на вкус через 30 мин после введения в неё хлора.

Для определения вкуса и привкуса воду в количестве около 15 мл набирают в рот и держат во рту несколько секунд, проглатывать ее не следует. Качественная характеристика привкуса определяется по соответствующим признакам: хлорный, рыбный, металлический и др. Интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибалльной шкале, так же как и запаха.

Таблица 6.3

Сравнительная таблица предельных концентраций солей, вызывающих вкусовые ощущения

Соль	Концентрация, мг/л	
	вкус едва ощутимый (без ясного представления)	вкус воспринимается как плохой, отталкивающий
NaCl	150	500 – соленый
MgCl ₂	100	400 - горький
MgSO ₄	200	500 – горький
CaSO ₄	70	150 – вяжущий
KCl	350	700 – горький
FeSO ₄	1,5	5,0 – железистый
MnCl ₂	2,0	4,0 – болотный
FeCl ₂	0,3	0,5 – болотный

По силе воздействия на органы вкуса ионы некоторых металлов выстраиваются в следующие ряды:

катионы: $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$; $\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$;

анионы: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Приятный и освежающий вкус воде придают растворенные в ней газы (кислород и углекислота), а также небольшие количества гидрокарбоната кальция.

Прозрачность и мутность воды. Грубодиспергированные примеси (частицы диаметром более 100 нм) обуславливают мутность воды. Она может вызываться присутствием таких неорганических частиц, как песок и глина, и некоторых органических компонентов, например продуктов распада растительных и животных организмов. Мутность присуща водам поверхностных водоемов с достаточно высокой скоростью течения. Величина мутности зависит от характера питания водоема, свойств береговых пород, климатических и погодных условий. Максимальные значения мутности воды наблюдаются в предпаводковый период и во время паводка.

Воды, содержащие незначительное количество взвешенных частиц, прозрачны. Определение прозрачности проводят двумя методами:

а) по кресту.

Методом пользуются при регулярном контроле работы очистных сооружений водопровода и при определении качества воды в водопроводной сети.

б) по шрифту.

При определении прозрачности по кресту пользуются прибором, представляющим собой градуированный по высоте через каждый сантиметр прозрачный цилиндр высотой 350 см, на дне которого помещен белый диск с черными линиями толщиной в 1 мм в виде креста и четыремя черными кружками диаметром 1 мм в секторах. Низ цилиндра освещается сильным источником света. Наибольшая высота водяного столба (в см), через который становится отчетливо видны точки и крест, и характеризует прозрачность воды по этому методу.

По второму методу прозрачность определяют в градуированном цилиндре, расположенном на высоте 4 см над стандартным шрифтом. Предельная высота столба воды, через который чтение шрифта еще возможно, выражает прозрачность.

При содержании взвешенных веществ мене 3 мг/л определение прозрачности становится затруднительным из-за необходимости применения трубы большой длины. В таком случае определяют величину, обратную прозрачности – мутность воды, мг/л.

Мутность воды определяют гравиметрическим и нефелометрическим методами.

Гравиметрический метод основан на взвешивании осадка, просушенного до постоянной массы вместе с фильтром при 105° С. Осадок получают после пропускания через фильтр определенного объема воды. Этот метод точный, но требует много времени для выполнения.

Нефелометрический метод определения мутности основан на способности взвешенных частиц рассеивать свет. Фиксация интенсивности светового потока проводится с помощью фотоэлемента. При определении мутности воды данным методом необходимо учитывать неоднородность взвешенных частиц в различных водах и проводить корректирование стандартной шкалы, используя гравиметрический метод. Для этого данные нефелометрического анализа сравнивают с результатами гравиметрического анализа.

Цветность. Гуминовые и фульвокислоты и их растворимые соли (гуматы и фульваты железа), водоросли, могут сообщать воде окраску. Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью.

Цветность воды чаще определяется по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах (табл. 6.4). Один градус такой шкалы соответствует содержанию в 1 л раствора 2,49 мг хлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$ и 2,018 мг хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Определение цветности производится колориметрическим методом. Цветность воды не должна превышать 20° по платиново-кобальтовой шкале. В отдельных случаях, по согласованию с органами санитарного надзора, допускается цветность до 35°.

Таблица 6.4

Характеристика вод по цветности

Цветность	Единицы измерения, градус платино-кобальтовой шкалы
Очень малая	До 25
Малая	Более 25 до 50
Средняя	Более 50 до 80
Высокая	Более 80 до 120
Очень высокая	Более 120

6.2.2. Химические показатели качества воды

При определении химических показателей качества воды даются ответы на вопросы, важные для практической оценки ее качества:

- а) пригодна ли вода для технических и бытовых нужд;

б) нет ли в воде веществ, вызывающих коррозию металлов и бетона, или веществ, приводящих воду к вспениванию или отложению накипи.

При предположении о вероятном присутствии радиоактивных элементов, токсичных неорганических и органических соединений проводится дополнительное исследование воды.

На основании сопоставления результатов химического анализа природной воды с требованиями, предъявляемыми к очищенной воде, судят о том, каким процессам очистки следует подвергать природную воду для улучшения ее качества.

Взвешенные вещества характеризуют загрязненность воды глиной, песком, различными силикатными породами. Этими примесями загрязнены поверхностные воды открытых водоемов. Количество взвешенных веществ в воде зависит от условий охраны источника и времени года. Как правило, при появлении снега и выпадении обильных дождей большое количество взвешенных веществ попадает в открытые водоемы. Подземные воды содержат меньше взвешенных веществ.

Содержание в воде взвешенных примесей, измеряемое в мг/л, дает представление о загрязненности воды частицами в основном условным диаметром более $1 \cdot 10^{-4}$ мм – табл. 6.5.

Таблица 6.5

Характеристика вод по содержанию взвешенных примесей

Размер частиц (приблизительный), мм	Гидравлическая крупность (скорость осаждения в лабораторном цилиндре в течение 2 ч), мм/с	Примесь (условно)	Время осаждения частиц на 1 м
1,0	100	Крупный песок	10 с
0,5	53	Средний песок	20 с
0,1	6,9	Мелкий песок	2,5 мин
0,050 – 0,027	1,7 – 0,5	Крупный ил	10 – 30 мин
0,010 – 0,005	0,07 – 0,017	Мелкий ил	4 – 18 ч
0,0027	0,005	Крупная глина	2 сут
0,0010 – 0,0005	0,0007 – 0,00017	Тонкая глина	0,5 – 2 мес
0,0002 – 0,000001	0,000007	Коллоидные частицы	4 года

При содержании в воде взвешенных веществ менее 2 – 3 мг/л или больше указанных значений, но условный диаметр частиц меньше $1 \cdot 10^{-4}$ мм, определение загрязненности воды производят фотометрическим методом или фильтрованием через мембранные фильтры, а при концентрации выше 100 мг/л используют бумажные фильтры.

Фотометрический метод основан на сравнении испытуемого раствора со стандартным, в котором известна концентрация взвешенных веществ. Стандартные растворы готовят из тех осадков, с которыми соприкасалась исследуемая вода. Для шкалы мутности природных вод используют отмученную глину с крупностью мене 0,05 мм/с. При исследовании воды в процессе её осветления на водопроводных очистных сооружениях в качестве эталонного замутнения используют также обработанный осадок из отстойника или осветлителя.

По стандартной суспензии строят калибровочную кривую, отражающую изменение коэффициента поглощения в зависимости от содержания в растворе взвешенных веществ. Затем определяют коэффициенты поглощения испытуемой воды и по калибровочной кривой находят содержание в ней взвешенных веществ.

Определение взвешенных веществ на мембранных фильтрах аналогично определению их на бумажных фильтрах, только при работе с ними требуется специальный прибор, обеспечивающий вакуум для отсоса воды.

Сухой остаток характеризует солесодержание и количество коллоидно-растворенных веществ в воде.

Сухой остаток определяют выпариванием фильтрата, полученного фильтрованием через мембранный фильтр определённого объёма воды. Сухой остаток не в полной мере характеризует минерализацию раствора, так как условия его определения (кипячение, сушка твердого остатка в печи при температуре 102 – 110° С до постоянной массы) искажают результат: в частности, часть бикарбонатов (условно принимается – половина) разлагается и улетучивается в виде CO₂.

Прокаленный остаток характеризует нелетучие примеси воды. Как правило, подземные воды богаче по содержанию минеральных веществ, чем поверхностные. Они ими обогащаются при прохождении через засоленную среду.

Электропроводность – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток.

Электрическая проводимость воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Химически чистая вода почти не проводит электрического тока. Её удельная электропроводность при 18° С равна $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Минеральную часть воды составляют ионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. Этими ионами и обуславливается электропроводимость природных вод. Присутствие других ионов, например Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺,

NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , не сильно влияет на электропроводимость, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например, ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод). По значениям электропроводимости можно приближенно судить о минерализации воды.

Окисляемостью называется общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Окисляемость определяется числом миллиграммов кислорода, идущего на окисление примесей, содержащихся в 1 л воды.

В качестве восстановителей, загрязняющих данную пробу воды, присутствуют как органические, так и неорганические вещества, в молекулах которых содержатся атомы химических элементов, способные окисляться.

Наименьшей окисляемостью характеризуются артезианские воды. Окисляемость грунтовых вод зависит от глубины их залегания. Чем глубже залегает вода, тем меньше ее окисляемость.

Внезапное повышение окисляемости воды, как правило, является следствием загрязнения её бытовыми стоками. Поэтому величина окисляемости – важная гигиеническая характеристика.

Существует несколько видов окисляемости воды:

- *общая окисляемость* – иодатная, цериевая (методики определения применяются редко);
- *частичная окисляемость* – перманганатная, бихроматная.

Если для образца воды сделать определения общей и частичной окисляемости, то разность между результатами окисляемости покажет содержание в воде стойких органических веществ.

Общую окисляемость обычно определяют *иодатным методом*, при котором учитываются все органические вещества, содержащиеся в воде. При окислении их весь углерод сгорает до CO_2 , азот превращается в азотную, сера – в серную, фосфор – в фосфорную кислоту. Общую окисляемость определяют редко, т.к. методика определения очень трудоёмкая.

Для природных малозагрязнённых вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость; в более загрязнённых водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (называется химическая потребность в кислороде (ХПК)).

Окисляемость перманганатная (перманганатный индекс) измеряется мгО/л, если учитывается масса иона кислорода в составе перманганата калия, пошедшего на окисление «органики», или мг KMnO_4 /л, если оцени-

вается количество перманганата калия, пошедшего на окисление «органики» – табл. 6.6.

Таблица 6.6

Характеристика вод по перманганатной окисляемости

Величина окисляемости	Единицы измерения, мгО/л
Очень малая	До 4
Малая	Более 4 до 8
Средняя	Более 8 до 12
Высокая	Более 12 до 20
Очень высокая	Более 20

Окисляемость бихроматная, мгО/л, называемая также *химической потребностью в кислороде (ХПК)*, – показатель, дающий более правильное представление о содержании в воде органических веществ, так как при определении ХПК окисляется около 90 % органических примесей, а при определении перманганатной окисляемости – 30 – 50 %. При этом анализе окисляются ионы Br^- , I^- , NO_2^- , некоторые соединения серы и др.

Практически определение ХПК производится бихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии H_2SO_4 .

Таблица 6.7

Характеристика вод по бихроматной окисляемости

Степень загрязнения (класс чистоты)	ХПК, мгО/л
Очень чистая	1
Чистая	2
Умеренно загрязнённая	3
Загрязнённая	4
Грязная	5 – 15
Очень грязная	Более 15

Биохимическая потребность в кислороде (БПК). БПК определяет содержание в воде органических примесей, которые могут быть окислены биохимическим путем. Окисление осуществляют аэробные гетеротрофные бактерии.

Для аналитического измерения БПК на практике чаще всего применяют метод разведения. 1 часть исследуемой воды смешивают с *n* частями разбавляющей воды, смесь до предела насыщают растворенным кислородом путем продувки или встряхивания, разливают в инкубационные склянки и тщательно их герметизируют. Склянки оставляют в термостате при температуре 20 °С на 5 сут. или более. В склянке развивается сообще-

ство микроорганизмов; величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК.

Чаще определяют биохимическое потребление кислорода за пять суток – БПК₅. При определении БПК₅ окисляется примерно 70 % легкоокисляющихся органических веществ, за 10 – 20 сут – соответственно 90 и 99 % (как правило, но не всегда). Поэтому, когда определяют БПК_{полн}, имеют в виду, что процесс окисления длится 15 – 20, в редких случаях – до 35 сут.

Таблица 6.8

Характеристика вод по БПК₅

Степень загрязнения (класс чистоты)	БПК ₅ , мгО ₂ /л
Очень чистая	0,5 – 1,0
Чистая	1,1 – 1,9
Умеренно загрязнённая	2,0 – 2,9
Загрязнённая	3,0 – 3,9
Грязная	4,0 – 10,0
Очень грязная	Более 10,0

Растворённый кислород. Поступление кислорода в водоем происходит путем растворения его при контакте с воздухом (абсорбции), а также в результате фотосинтеза водными растениями. Содержание растворенного кислорода зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, минерализации воды и др.

Минимальное содержание кислорода для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов составляет 2 мг/л. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/л. В артезианской воде кислород практически отсутствует.

Резкое снижение концентрации кислорода в воде по сравнению с нормальным содержанием его свидетельствует о загрязнении воды восстановителями.

Хлороемкость или хлоропоглощаемость воды определяется количеством хлора в мг/л, расходуемого при 30-ти минутном контакте его с исследуемой водой на окисление примесей, содержащихся в воде (например, продуктов распада клетчатки, белковых соединений, соединений железа (II), нитритов, сульфидов и др.).

Хлороемкость чистой воды невидима и лежит в пределах 2 – 2,5 мг/л. Резкое повышение поглощения водой хлора свидетельствует о понижении качества воды и ее санитарном неблагополучии.

Иногда для сравнения хлороемкости пользуются ее показателем, представляющим собой условную дробь, числителем которой является единица (1), а знаменателем – доза хлора, обеспечивающая после 30 минут контакта с водой минимально расходуемую концентрацию остаточного активного хлора равного 0,5 мг/л.

Активная реакция среды. рН большинства природных вод близок к нейтральной (6,8 – 7,3). Постоянство рН природных вод объясняется наличием в них буферных смесей.

Значение рН определяют электрометрически со стеклянным электродом. Допускается измерение с набором буферных смесей в качестве стандартных.

Изменение рН свидетельствует о загрязнении воды продуктами распада органических веществ, стоками химических заводов и других предприятий.

Щелочность воды обуславливается присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, а кислотность вод обуславливается гидролизом солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами.

Таблица 6.9

Классификация вод по рН

Группа воды	Значение рН
Сильнокислая	До 3
Кислая	Более 3 до 5
Слабокислая	Более 5 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

Под **общей (титруемой) щелочностью** воды подразумевают все вещества воды, способные связываться со всеми катионами водорода воды.

Главной причиной появления щелочности воды является гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, проходящий по схеме



При введении в воду ионов водорода это равновесие смещается вправо и гидролиз протекает полностью.

Количества моль-экв кислоты, расходуемых на нейтрализацию гидроксильных ионов, содержащихся в 1 литре воды, определяют общую или титруемую щелочность воды.

$$Щ = V(\text{кислоты}) \cdot C(1/z \text{ кислоты}) / V(\text{воды}) \quad (6.1)$$

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 $< 8,35$, зависит от присутствия в воде бикарбонатов, карбонатов, иногда и гуматов. Щелочность других форм появляется в процессах обработки воды.

Так как в природных водах почти всегда щелочность определяется бикарбонатами, то для таких вод общую щелочность принимают равной карбонатной жесткости.

Жесткость воды обуславливается наличием в воде ионов кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}), стронция (Sr^{2+}), бария (Ba^{2+}), железа (Fe^{3+}), марганца (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 – общая жесткость. Жесткость измеряют в ммоль-экв/л.

Общая жесткость складывается из постоянной жесткости (некарбонатной) и временной (устраняемой кипячением).

Постоянная жесткость воды зависит от присутствия в ней средних растворимых солей Ca^{2+} или Mg^{2+} : CaCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Временная жесткость зависит от присутствия в воде гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

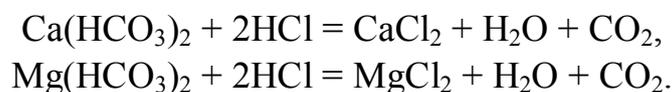
Однако при значении жесткости воды более 9 ммоль-экв/л нужно учитывать содержание в воде стронция и других щелочноземельных металлов.

Таблица 6.10

Классификация воды по жесткости

Группа воды	Единицы измерения, ммоль-экв/л
Очень мягкая	До 1,5
Мягкая	Более 1,5 до 3,0
Средней жесткости	Более 3 до 4,5
Довольно жесткая	Более 4,5 до 6
Жесткая	Более 6 до 10
Очень жесткая	Более 10

Временную жесткость воды определяют путем титрования определенной пробы воды в присутствии индикатора (метилоранжа) раствором соляной кислоты с точно известной концентрацией. При этом протекают следующие химические реакции:



Т.е. в определенный момент, когда заканчивается процесс титрования, среда становится кислой, т.к. прибавлена лишняя 1 капля раствора HCl и соответственно окраска индикатора соответствует появлению кислой среды.

Общую жесткость воды определяют в процессе титрования воды в присутствии специального индикатора (хромоген черный) раствором трилона Б, нормальная концентрация которого точно известна.

Постоянную или карбонатную жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{карб}} \quad (6.2).$$

Жесткость речных вод обычно невысока (1 – 6 ммоль-экв/л), однако, воды рек, прорезающих толщу известковых и гипсовых пород, отличаются повышенной жесткостью. Воды подземных источников имеют более высокую жесткость, чем воды поверхностные.

Для питья допускается использование мягкой воды и воды средней жесткости, так как наличие солей кальция и магния в определенных пределах не вредно для здоровья и не ухудшает вкусовых качеств воды. Использование же жесткой воды для хозяйственных целей вызывает ряд неудобств: образуется накипь на стенках варочной посуды, увеличивается расход мыла при стирке, медленно развариваются мясо и овощи. Жесткость питьевой воды по действующему стандарту должна быть не выше 7 ммоль-экв/л и лишь в особых случаях допускается до 10 ммоль-экв/л. Для производственных целей использование жесткой воды часто совсем недопустимо. Так, жесткая вода не пригодна для систем оборотного водоснабжения, для питания паровых котлов, для производства высокосортной целлюлозы, искусственного волокна и др.

Ионный состав. Общее солесодержание природных вод в большинстве случаев с достаточной степенью точности определяется катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионами HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Остальные ионы присут-

ствуют в воде в незначительных количествах, хотя их влияние на свойства и количество воды иногда очень велико. Поскольку вода электронейтральна, то сумма положительных ионов равна сумме отрицательных ионов.

Естественное содержание *сульфатов* в поверхностных и грунтовых водах обусловлено выветриванием пород и биохимическими процессами, происходящими в водоносных слоях. Предельное содержание сульфат-ионов в воде источников централизованного водоснабжения не должно превышать 500 мг/л, но, как правило, в речной воде концентрация сульфатов составляет 100 – 150 мг/л. Повышенная концентрация сульфатов может свидетельствовать о загрязнении источника сточными водами, в основном производственными.

Хлориды являются составной частью большинства природных вод. Содержание хлоридов естественного происхождения имеет большой диапазон колебаний. Однако в воде рек концентрация хлоридов невелика – она не превышает обычно 10 – 30 мг/л, поэтому повышенное количество хлорид-ионов указывает на загрязнение источника сточными водами. В воде источников централизованного водоснабжения концентрация хлоридов не должна превышать 350 мг/л.

Лимитирование верхнего предела концентраций сульфатов и хлоридов обусловлено тем, что более высокие концентрации этих ионов придают воде солоноватый привкус и могут вызывать нарушение в работе желудочно-кишечного тракта у людей. При некоторых соотношениях сульфатов и хлоридов вода становится агрессивной по отношению к различным типам бетона.

Железо практически всегда встречается и в поверхностных, и в подземных водах; концентрация его зависит от геологического строения и гидрогеологических условий бассейна. Соединения железа в воде присутствуют в растворенной, коллоидной и нерастворенной форме. В истинно растворенном состоянии соединения Fe^{3+} могут находиться в очень небольших концентрациях; необходимым условием при этом является низкое значение рН. Поскольку это условие для природных вод не характерно, то большая часть соединений Fe^{3+} присутствует в коллоидной форме и в виде тонкой суспензии. В подземных водах железо присутствует в форме Fe^{2+} . Двухвалентное железо в воде в присутствии растворенного кислорода очень быстро переходит в трехвалентную форму и образует малорастворимый гидроксид железа, выпадающий в осадок:



Повышенное содержание железа в поверхностных водах указывает на загрязнение их производственными сточными водами. Высокое содержание железа вызывает отложение осадка в трубах и их зарастание, а также ухудшает вкус питьевой воды. Соли железа окрашивают воду в бурый цвет. Такая вода при стирке оставляет бурые пятна. Содержание железа в питьевой воде допускается в количестве не более 0,3 мг/л.

Содержание марганца обычно меньше, чем железа. Наличие в воде солей Fe^{2+} и Mn^{2+} способствует развитию железистых и марганцевых бактерий, колонии которых, а также продукты их жизнедеятельности забивают трубы, затрудняя передвижение по ним жидкости.

Азотсодержащие вещества. Азот в воде может находиться в органических соединениях – белковых и небелковых и неорганических – в виде аммонийного (NH_4^+), нитритного (NO_2^-) и нитратного (NO_3^-).

Повышенное количество азота в природной воде в виде органических соединений или в аммонийной форме свидетельствует о загрязнении водоисточника сточными водами, как бытовыми, так и производственными. Наличие же окисленных форм азота, в особенности нитратов, позволяет говорить либо о ликвидации внесенного загрязнения, т.е. о закончившемся окислении аммонийных соединений, либо о неорганическом их происхождении, т.е. об отсутствии внешнего загрязнения вообще. В речных водах содержание азота аммонийных солей колеблется от 0 до 1 мг/л в зависимости от степени ее загрязненности и не должно превышать 10 мг/л (по азоту). Такой же предел установлен и для нитратов.

Кремниевая кислота. Силикаты в растворе определяют лишь в тех природных водах, где их содержание зависит от геологических условий и присутствия некоторых организмов. В природных водах кремниевая кислота может находиться в формах метакремниевой H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ортокремниевой H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и поликремниевой H_2SiO_5 ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) кислот. Все эти кислоты при обычных для природных вод значениях pH малорастворимы и образуют в воде коллоидные растворы. Силикаты – нежелательная примесь в воде, питающей котлы, так как дает силикатную накипь на стенках котлов.

Наличие нерастворенных силикатов (песок) в природных водах связано с атмосферными осадками, смываемыми с территории населенных пунктов.

Сероводород содержится в некоторых подземных водах, а его присутствие в поверхностных водах свидетельствует о загрязнении источника сточными водами.

Соединения сероводорода в воде могут быть в виде молекулярно растворенного H_2S , гидросульфидов HS^- и сульфидов S^{2-} . Соотношение между различными формами зависит от pH. При наличии сероводорода и железа в воде образуется тонкодисперсный осадок сульфида железа FeS . Это явление можно иногда наблюдать в тупиковых участках водопроводной сети с малым обменом воды.

Сероводород – токсичный газ, придает воде неприятный запах, в хозяйственно-питьевых водах его присутствие не допускается.

Иодиды и фториды. Содержанию этих соединений придается большое гигиеническое значение при характеристике природных и питьевых вод, поскольку как недостаток, так и избыток фтора и йода приводят к развитию ряда заболеваний. Оптимальная концентрация фтора в питьевой воде составляет 0,7 – 1,2 мг/л, предельно допустимая 1,5 мг/л. При избытке фтора в природной воде ее приходится обесфторивать, а при недостатке – фторировать. Суточная потребность организма человека в йоде составляет 0,003 мг.

Ионы тяжелых металлов. К числу токсичных веществ, присутствие которых в питьевой воде строго лимитируется, отнесены бериллий, молибден, мышьяк, свинец, селен, стронций, ртуть, кадмий. Определение их в воде, как правило, производится в случаях, когда предполагается наличие этих веществ в воде водоисточника. Кроме того, установлены ПДК алюминия и полиакрилааида, добавляемых к воде в процессе обработки.

Действие некоторых токсичных соединений, одновременно присутствующих в воде, может суммироваться или даже усиливаться, несмотря на то, что содержание каждого из них, взятого в отдельности, может не превышать ПДК. Если в воде содержится несколько токсичных веществ, то сумма, выраженная в долях ПДК каждого из них, не должна превышать единицы:

$$C_1/C_1' + C_2/C_2' + \dots + C_n/C_n' \leq 1 \quad (6.3),$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – концентрации токсичных веществ в воде, мг/л;

C_1', C_2', \dots, C_n' – ПДК токсичных веществ в воде, мг/л.

6.3. Умягчение воды

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее *умягчением*. Умягчение сводится к уменьшению солей кальция и магния в воде.

Умягчению подвергают воду, идущую для питания паровых котлов. В зависимости от типа котла и рабочего давления в нем остаточная жесткость воды может быть различной.

Существующие способы умягчения можно разделить на три группы: термическое умягчение воды, реагентные методы умягчения воды и умягчение воды методом обмена ионов.

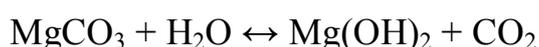
Эти методы часто комбинируют: сочетают реагентные методы с методом ионного обмена, а термические – с реагентными методами.

6.3.1. Термический метод умягчения воды

При нагревании воды до кипения происходит превращение гидрокарбонатов кальция и магния в карбонаты по следующим схемам:



Эти обратимые процессы можно почти целиком сместить вправо за счет кипячения воды, так как при высоких температурах растворимость углекислого газа понижается. Однако полностью устранить карбонатную жесткость нельзя, так как углекислый кальций хотя и незначительно (около 9,95 мг/л при 15 °С), нерастворим в воде. Растворимость MgCO_3 достаточно высока (110 мг/л), поэтому при длительном кипячении он гидролизуется с образованием малорастворимого (8 мг/л) гидроксида магния:



Кипячением частично устраняется сульфатная жесткость, так как растворимость сульфата кальция падает с увеличением температуры. Этот метод может применяться для умягчения воды, содержащей преимущественно карбонатную жесткость и идущей для питания котлов низкого и среднего давления.

6.3.2. Реагентные методы умягчения воды

Принцип методов основан на том, что при добавлении в жесткую воду реагентов катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} переходят в нерастворимые соединения и выпадают в осадок. В зависимости от используемых реагентов различают следующие методы:

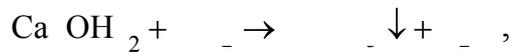
- а) известковый;

- б) известково-содовый;
- в) едко - натровый;
- г) фосфатный;
- д) бариевый.

Умягчение воды это снижение ее жесткости. Вода для питания паровых котлов должна быть очищена от солей Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Известковый метод.

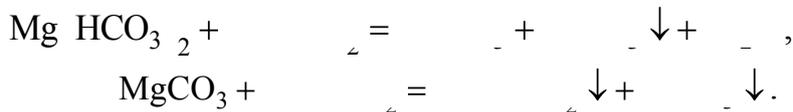
Известковый метод используют для частичного устранения карбонатной жесткости. Обычно он сочетается с содовым или катионитовым методом. Ввод в жесткую воду гашеной извести $Ca(OH)_2$ в виде известкового молока или раствора вначале вызывает нейтрализацию свободной углекислоты CO_2 :



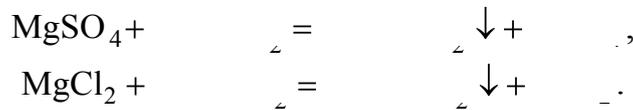
затем идет распад бикарбонатов:



При добавлении новых порций $Ca(OH)_2$ происходит гидролиз магниевых солей, образуется малорастворимый $Mg(OH)_2$, который при $pH \geq 10,3$ выпадает в осадок:



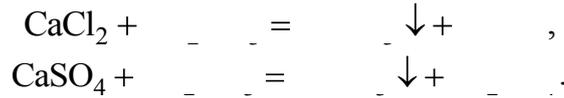
Известкованием устраняют из воды и некарбонатную магниевую жесткость при условии, что pH воды будет не меньше 10,2:



Известкованием может быть снижена карбонатная и магниевая жесткость воды, но не может быть снижена некарбонатная жесткость.

Известково-содовый метод.

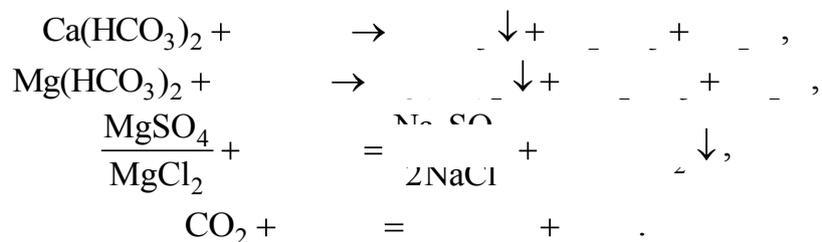
После удаления карбонатной жесткости гашеной известью удаляют некарбонатную жесткость воды, для чего в очищаемую воду вводят соду Na_2CO_3 :



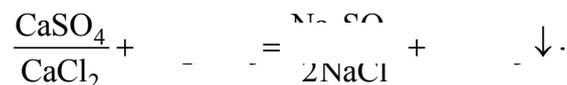
При содержании в воде большого количества мелкодисперсных частиц органических веществ известково-содовый метод неприменим вследствие стабилизирующего действия органических веществ на CaCO_3 , препятствия росту кристаллов CaCO_3 и выпадению осадка. Замедление процесса умягчения воды наблюдается также при преобладании магниевой жесткости воды. Для удаления органических примесей в воду добавляют коагулянт: FeSO_4 или FeCl_3 . При этом укрупняются мельчайшие кристаллики CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Поэтому умягчение воды проводится вместе с коагулированием. Совместное коагулирование и умягчение проводится в две стадии: в очищаемую воду добавляют коагулянт и часть извести, обеспечивая этим оптимальные условия коагулирования; вводят соду и остальную часть извести для доумягчения воды.

Едко-натровый метод.

Едким натром NaOH связывают катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Добавление NaOH приводит к устранению карбонатной кальциевой и магниевой жесткости, магниевой некарбонатной жесткости, а также нейтрализации свободной углекислоты, а сода Na_2CO_3 , образуемая при этом, идет на удаление кальциевой некарбонатной жесткости:



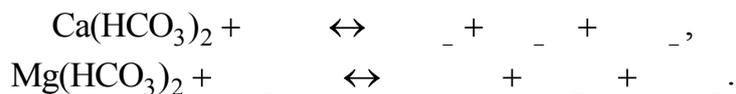
Образующийся карбонат натрия реагирует с некарбонатной жесткостью, частично удаляя ее из воды:



Следовательно, NaOH удаляет карбонатную жесткость, некарбонатную магниевую и частично некарбонатную кальциевую в количестве, эквивалентном образовавшемуся Na_2CO_3 . Глубина умягчения воды при едко-натровом методе такая же, как и при известково-содовом методе. Значение остаточной жесткости составляет примерно 1 ммоль-экв/л, а при подогреве умягчаемой воды жесткость снижается до 0,2 – 0,4 ммоль-экв/л.

Импфирование.

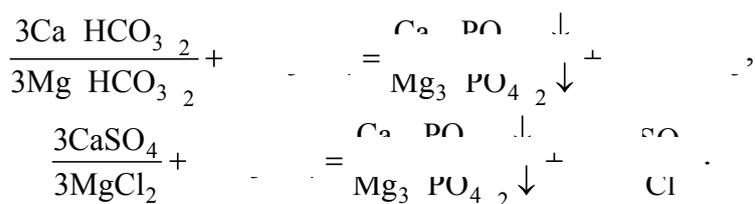
От карбонатной жесткости избавляются путем ее перевода в некарбонатную жесткость при добавлении к воде неорганических кислот. Процесс называется *импфированием* (от нем. *impfer* – добавлять). HCl или H₂SO₄ добавляют к воде в количествах эквивалентных карбонатной жесткости:



Контроль осуществляется автоматическим измерением электропроводности воды, увеличение которой говорит о наличии свободной кислоты.

Фосфатный метод.

Это наиболее эффективный реагентный метод умягчения воды. Лучшим реагентом для этой цели является фосфат натрия:

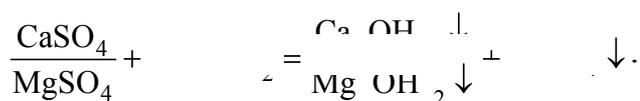


Образующиеся кальциевые и магниевые соли фосфорной кислоты малорастворимые и выпадают в осадок, адсорбируя органические вещества и кремниевую кислоту. Метод особенно эффективен при повышении температуры до 105 – 150° С, умягчение при этом составляет 0,02 – 0,03 ммоль-экв/л.

Из-за высокой стоимости фосфатный метод используется для доумягчения воды после известково-содового метода.

Бариевый метод.

Очень дорогой метод, к тому же бариевые соли ядовиты, поэтому бариевый метод целесообразно применять при частичном обессоливании воды за счет извлечения сульфатов:

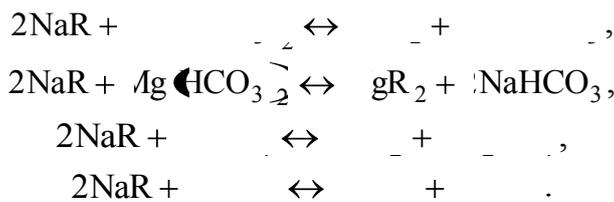


6.3.3. Ионообменный метод

В практике очистки воды часто используются Н- и Na-катионирование, на Na- и Н-катионитах. При Н-катионировании повышается кислотность воды, при Na-катионировании – щелочность, если в исходной воде содержится карбонатная жесткость. Воды с некарбонатной жесткостью при Н-катионировании на полифункциональном катионите дадут малый эффект умягчения. Na-катионирование обеспечивает умягчение воды до 0,05 ммоль-экв/л.

Применяют двухступенчатое Na-катионирование. На фильтрах первой ступени производят грубое умягчение воды, снижающее жесткость на 75 % от начальной. Оставшуюся жесткость удаляют повторным фильтрованием через фильтры второй ступени, которые несут незначительную нагрузку по жесткости и рабочий цикл их длится до 150 – 200 часов. Остаточная жесткость воды после двухступенчатого Na-катионирования равна 0,01 – 0,02 ммоль-экв/л, двухступенчатое катионирование не требует постоянного контроля за фильтратом.

При катионировании происходят следующие процессы:

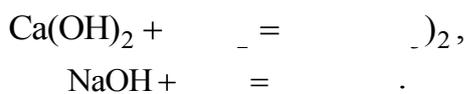


При высоких температурах NaHCO_3 гидролизуется, увеличивая щелочность воды, при этом вода вспенивается и выбрасывается из котлов, щелочь может вызвать каустическую хрупкость металла котла, поэтому ее снижают, фильтруя воду последовательно через Na-, а затем через Н-катиониты.

Сильная кислота, образующаяся после Н-катионирования, нейтрализует щелочность воды:



CO_2 удаляют дегазацией. Химические методы удаления CO_2 основаны на повышении щелочности воды введением извести или щелочи:



6.4. Стабильность и агрессивность воды

6.4.1. Углекислота и ее формы

При химическом анализе различают углекислоту:

- 1) общую,
- 2) гидрокарбонатную,
- 3) карбонатную,
- 4) свободную,
- 5) равновесную,
- 6) агрессивную.

Диоксид углерода, растворяясь в воде, частично вступает с ней во взаимодействие с образованием угольной кислоты. Отдельно определить содержание диоксида углерода и угольной кислоты в воде трудно, поэтому суммарную концентрацию этих компонентов принимают за концентрацию свободной угольной кислоты. Так как только около 1 % растворенного диоксида углерода образует угольную кислоту, расчет содержания свободной угольной кислоты ведется на диоксид углерода $\text{CO}_{2\text{своб}}$. Концентрация свободной угольной кислоты в поверхностных водах определяется парциальным давлением диоксида углерода в атмосфере, которое уменьшается с увеличением температуры.

Концентрация свободной угольной кислоты в поверхностных водах иногда достигает до 10 – 30 мг/л. В подземных водах, особенно пластовых, содержание CO_2 может составлять сотни миллиграммов на литр.

Другой формой содержания угольной кислоты в воде являются гидрокарбонаты, образующиеся при диссоциации угольной кислоты по 1-й ступени:



Гидрокарбонаты также поступают в воду в результате растворения карбонатных пород под действием угольной кислоты:



Гидрокарбонаты – наиболее распространенная форма содержания угольной кислоты в природных водах при средних значениях рН. Они обуславливают щелочность воды.

При диссоциации угольной кислоты по 2-й ступени образуются карбонат-ионы:



Они содержатся только в щелочных водах (при $\text{pH} > 8,4$).

В присутствии ионов Ca^{2+} содержание CO_3^{2-} невелико вследствие малой растворимости карбоната кальция. В присутствии свободной угольной кислоты растворимость карбоната кальция возрастает в результате образования гидрокарбонатов. Содержание различных форм угольной кислоты в воде рассчитывают, исходя из констант диссоциации ее по 1-й и 2-й ступеням.

Запишем выражение константы диссоциации угольной кислоты по 1-й ступени K_1'



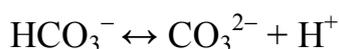
$$K_{K_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (6.4),$$

где $[\text{HCO}_3^-]$ – равновесная концентрация гидрокарбонат-ионов;

$[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов H^+ ;

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул H_2CO_3 и CO_2 в растворе.

Диссоциация угольной кислоты по 2-й ступени описывается уравнением



$$K_{K_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (6.5),$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ – равновесная концентрация карбонат-ионов в растворе.

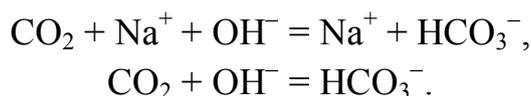
При 25°C $K_{K_1} = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_{K_2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$.

Зная константы диссоциации и концентрации каких-либо двух ионов, входящих в уравнение, можно определить концентрацию третьего иона.

По pH раствора можно определить соотношение между гидрокарбонат-ионом и угольной кислотой или гидрокарбонат- и карбонат-ионами.

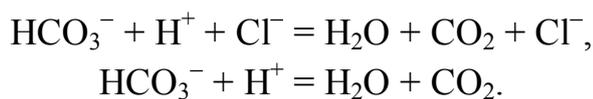
Установить, какие формы угольной кислоты могут присутствовать в растворе, можно с помощью титрования раствора в присутствии различных индикаторов.

Свободная углекислота определяется титрованием гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина:

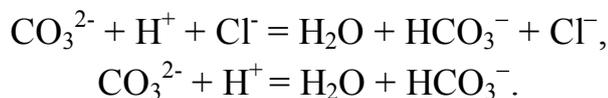


А гидрокарбонат- и карбонат-ионы – титрованием соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого или фенолфталеина.

Определение гидрокарбонат-ионов



Определение карбонат-ионов



В природных водах устанавливается динамическое равновесие между различными формами угольной кислоты:

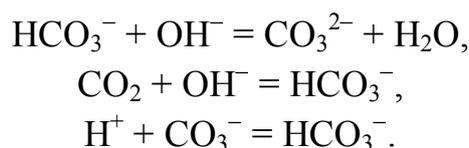


Одновременно все формы угольной кислоты в воде присутствовать не могут. Устойчивыми системами являются следующие:

- 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$,
- 3) HCO_3^- ,
- 4) $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$,
- 5) $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$.

Остальные системы являются неравновесными и переходят в одну из устойчивых систем:





Основная карбонатная система природных вод представляет собой систему из свободной угольной кислоты и гидрокарбонат-иона:



Она обладает буферными свойствами и обеспечивает постоянство рН природных вод.

Из уравнений констант диссоциации угольной кислоты следует, что концентрация свободной угольной кислоты находится в прямой зависимости от концентрации ионов H^+ , а содержание карбонат-ионов – в обратной. Таким образом, в природных водах рН зависит от соотношения различных форм угольной кислоты (рис. 6.1). При низких значениях рН ($\text{pH} < 4,2$) в воде практически присутствует только свободная угольная кислота. При повышении рН (в интервале от 4,2 до 8,3) в воде находятся в равновесии свободная угольная кислота и гидрокарбонаты. Содержание гидрокарбонат-ионов с повышением рН возрастает, а концентрация свободной угольной кислоты уменьшается. При рН 8,3 – 8,4 в воде находятся практически только гидрокарбонаты (98 %). При рН $> 8,4$ в воде появляются карбонат-ионы, которые находятся в равновесии с гидрокарбонатами. Если рН > 12 , то карбонат-ионы становятся преобладающей формой.

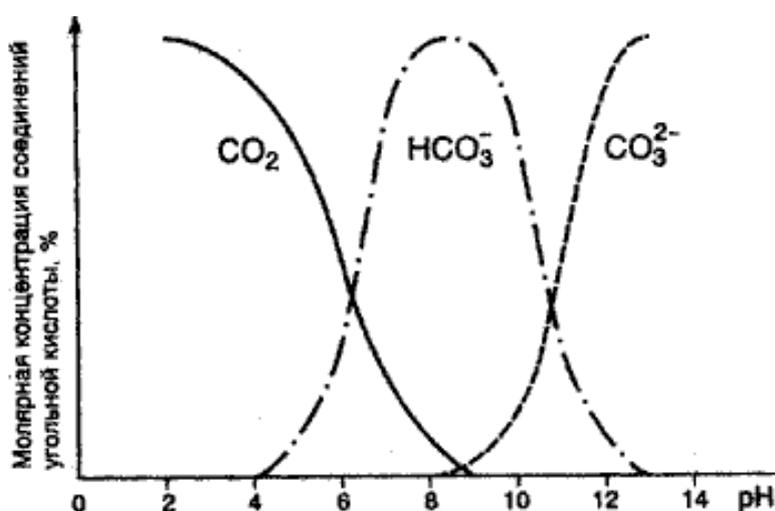
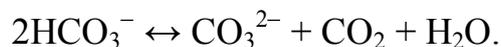


Рис. 6.1. Зависимость формы угольной кислоты от рН

Угольная кислота в форме карбонат-ионов называется *связанной*. Принято считать, что гидрокарбонаты состоят наполовину из связанной и полусвязанной угольной кислоты, так как при разложении гидрокарбонаты дают карбонаты (связанную) и свободную угольную кислоту (*полусвязанную*):



Содержание полусвязанной угольной кислоты используется для вычисления концентрации агрессивной угольной кислоты в воде. Если в воде одновременно присутствуют свободная угольная кислота и гидрокарбонаты, то в состоянии равновесия определенному содержанию гидрокарбонат-ионов соответствует вполне определенное количество свободной угольной кислоты, которую называют *равновесной* или *инактивной* угольной кислотой. Если в воде содержание свободной угольной кислоты будет больше, чем соответствующее состоянию равновесия, т. е.



то согласно принципу Ле-Шателье часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатом кальция и переводить его в более растворимый гидрокарбонат. Избыток свободной угольной кислоты над равновесной, растворяющий карбонат кальция, называется *агрессивной* угольной кислотой. Часть избыточной свободной угольной кислоты находится в равновесии с гидрокарбонатами, образующимися при растворении карбонатов. Поэтому в действительности концентрация агрессивной угольной кислоты несколько меньше, чем общее избыточное содержание свободной угольной кислоты над равновесной.

Когда содержание в воде свободной угольной кислоты меньше равновесного с гидрокарбонатами:



то равновесие смещается вправо, гидрокарбонат-ионы разрушаются с образованием свободной угольной кислоты и карбонат-ионов. Избыток карбонат-ионов взаимодействует с ионами Ca^{2+} , содержащимися в воде, с образованием труднорастворимого карбоната кальция.

Содержание агрессивной угольной кислоты измеряется величиной, на которую снижается концентрация свободной углекислоты в воде, со-

прикасающейся с твердой фазой карбоната кальция, при достижении углекислотного равновесия.



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CaCO}_3][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.6),$$

$$K[\text{CaCO}_3][\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \quad (6.7),$$

где K_{CO_2} – константа углекислотного равновесия.

Для разбавленных растворов при 25 °С $K_{\text{CO}_2} = 3,43 \cdot 10^{-5}$ при измерении концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ в ммоль-экв/л, а $[\text{CO}_2]$ в ммоль/л.

Из уравнения *основного карбонатного равновесия* (6.6) следует, что воды с одинаковым содержанием свободной угольной кислоты, но с различной концентрацией гидрокарбонатов будут проявлять неодинаковую активность по отношению к карбонату кальция. Поэтому маломинерализованные воды вследствие избытка свободной угольной кислоты могут проявлять агрессивные свойства по отношению к бетону. Если концентрация гидрокарбонатов больше, чем это необходимо для осуществления равновесия со свободной угольной кислотой, т.е. вода имеет повышенную щелочность, то карбонатное равновесие снова становится неустойчивым, но уже из-за избытка гидрокарбонат-ионов. Нарушением основного карбонатного равновесия объясняется и образование карбонатной накипи при нагревании воды. С повышением температуры растворимость диоксида углерода в воде уменьшается и поэтому наблюдается смещение карбонатного равновесия в направлении образования свободной угольной кислоты и карбонат-ионов при разложении гидрокарбонатов. С ионами Ca^{2+} карбонат-ионы образуют карбонат кальция, растворимость которого понижается с повышением температуры.

6.4.2. Вычисление содержания агрессивной углекислоты с помощью таблицы

Зависимость между свободной и связанной углекислотой, вычисленную на основании закона действующих масс, можно представить в виде таблицы (табл. 6.11).

Анализом устанавливают количество свободной и связанной углекислоты (по массе, мг/л). Сумму свободной и связанной углекислоты (в мг/л) находят в графе S , а в графе G – соответствующую ей сумму связанной и агрессивной углекислоты. Вычитая из последней величины найденное количество связанной углекислоты, получают количество агрессивной CO_2 , содержащейся в 1 л воды.

Пример.

На опыте установлено, что вода из артезианской скважины содержит 4,70 ммоль-экв/л гидрокарбонат-ионов и 50 мг/л CO_2 . Определить количество агрессивной углекислоты.

Решение.

1. Определим содержание в воде связанной углекислоты:

$$4,70 \text{ ммоль-экв/л} \cdot 22 \text{ мг/ммоль}_{\text{экв}} = 103,4 \text{ мг/л.}$$

2. Определим сумму свободной и связанной углекислоты (S):

$$103,4 + 50 = 153,4 \text{ мг/л.}$$

3. Находим в графе S цифру 153 и соответствующее ей значение суммы связанной и агрессивной углекислоты в графе G – 114,7.

4. Вычитая из 114,7 количество связанной углекислоты, получим количество агрессивной:

$$x = 114,7 - 103,4 = 11,3 \text{ мг/л.}$$

Следовательно, в испытуемой воде содержится 11,3 мг/л агрессивной углекислоты.

Таблица 6.11

Вычисление агрессивной CO_2

<i>S</i>	<i>G</i>								
1	1	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2	46	43,9	90	78,0	134	104,8	178	126,6
3	3	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6	50	47,3	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7	51	48,2	95	81,4	139	107,5	183	128,8
8	8	52	49,0	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9	53	49,9	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	13,9	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,9
15	14,9	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	15,9	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	16,9	61	56,5	105	87,6	149	112,5	193	133,2
18	17,8	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	18,8	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	19,8	64	58,8	108	89,7	152	114,2	196	134,4
21	20,8	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	21,7	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	22,7	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	23,7	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	24,6	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	25,6	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	26,5	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	27,5	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	28,4	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	157,5
30	29,4	74	66,5	118	95,8	162	119,1	260	161,2
31	30,3	75	67,3	119	96,3	163	119,6	270	164,9
32	31,2	76	68,0	120	97,0	164	120,1	280	168,5
33	32,2	77	68,8	121	97,6	165	120,6	290	171,9
34	33,1	78	69,5	122	98,1	166	121,0	300	175,3
35	34,0	79	70,3	123	98,6	167	121,5	310	178,8
36	34,9	80	71,0	124	99,2	168	122,0	320	182,1
37	35,9	81	71,7	125	99,8	169	122,5	330	185,0
38	36,8	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
39	37,7	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
40	38,6	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2
41	39,5	85	74,5	129	102,1	173	124,3	370	197,3
42	40,3	86	75,2	130	102,6	174	124,7	380	199,9
43	41,2	87	75,9	131	103,2	175	125,2	390	202,8
44	42,1	88	76,5	132	103,7	176	125,7	400	205,7

При оценке агрессивности воды наряду с концентрацией агрессивной углекислоты следует учитывать её солевой состав, т.к. углекислотное равновесие зависит от общего солесодержания (чем оно выше, тем меньшее количество углекислоты потребуется для поддержания углекислотного равновесия). Смещение этого равновесия происходит, например, при очистке воды методом коагулирования. Внесение 1 мг безводного сульфата алюминия сопровождается выделением 0,8 мг углекислоты.

6.4.3. Показатель стабильности воды

Основные проблемы, возникающие при эксплуатации водопроводных систем, – накипеобразование, коррозия и микробиологические образования. Поэтому стабильность воды при использовании ее в качестве теплоносителя – один из основных показателей.

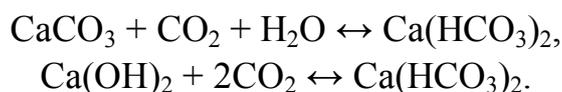
Нарушение стабильности воды может быть вызвано наличием растворенной угольной кислоты, сероводорода или кислорода, низким значением pH, перенасыщенностью воды карбонатом кальция или гидроксидом магния, повышенной концентрацией сульфатов и (или) хлоридов.

Оценка коррозионно-опасных и накипеобразующих свойств воды основана на рассмотрении карбонатного равновесия, с учетом влияния температуры воды и общей минерализации. Нарушение равновесия приводит к началу таких химических реакций, как растворение карбоната кальция или выпадение этой соли в осадок.

Чтобы поддержать в растворе заданную концентрацию бикарбоната кальция, в воде должно содержаться в растворенном состоянии соответствующее количество равновесного CO₂.

Стабильной считается вода, которая не выделяет и не растворяет осадка карбоната кальция.

Воды, содержащие избыток свободной угольной кислоты над равновесной называются *агрессивными*. Такие воды при контакте с бетоном или карбонатными пленками вызывают растворение карбонатных составляющих. Агрессивное действие этих вод выражается в растворении карбоната кальция и извести по уравнениям:



Воды, в которых имеется избыточное (над равновесным) содержание гидрокарбонатов, т.е. повышенная щелочность, называются *нестабильными*. Карбонатное равновесие в в таком случае смещается в сторону разложения гидрокарбонатов. При наличии ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в нестабильной воде наблюдается отложение карбонатов на стенках аппаратуры.

Основной показатель стабильности

$$C_{\text{осн}} = \text{Щ}_{\text{исх}}/\text{Щ}_{\text{нас}} \quad (6.8),$$

где $\text{Щ}_{\text{исх}}$ – щелочность воды в естественном состоянии, ммоль-экв/л;

$\text{Щ}_{\text{нас}}$ – щелочность воды после встряхивания ее с карбонатом кальция, ммоль-экв/л.

Вспомогательный показатель стабильности:

$$C_{\text{всп}} = \text{pH}_{\text{исх}}/\text{pH}_{\text{нас}} \quad (6.9),$$

где $\text{pH}_{\text{исх}}$ – pH воды в естественном состоянии;

$\text{pH}_{\text{нас}}$ – pH воды после встряхивания ее с карбонатом кальция.

Если $C = 1$ – вода стабильна; $C < 1$, вода агрессивна, проявляет коррозионную активность; если $C > 1$ – склонна к отложению карбоната кальция.

Наиболее распространённым методом определения стабильности воды является *метод Ланжелье*.

Индекс Ланжелье (J), или индекс насыщения воды карбонатом кальция, показывает преобладающие тенденции воды к накипеобразованию или коррозии:

$$J = \text{pH}_0 - \text{pH}_s \quad (6.10),$$

где pH_0 – измеренное значение pH исходного раствора;

pH_s – значение pH раствора насыщенного карбонатом кальция (при этом нужно учитывать поправку на температуру воды;

pH_s – водородный показатель в условиях насыщения воды карбонатом кальция, определяемый по номограмме в зависимости от значений содержания в воде кальция, общей щелочности, общей минерализации и температуры воды (рис. 6.2).

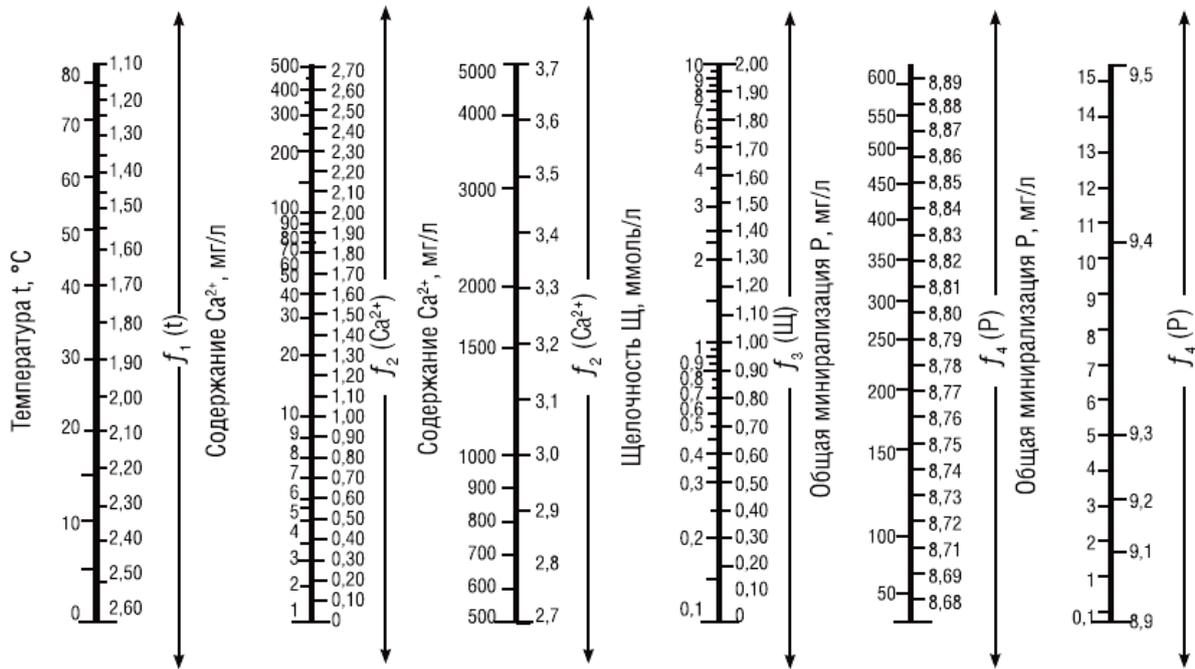


Рис. 6.2. График для определения рН_s

$$\text{pH}_s = f_1(t) - f_2(\text{Ca}^{2+}) - f_3(\text{Щ}) + f_4(P) \quad (6.11).$$

При значении $J = 0$ вода стабильна; $J < 0$ – вода агрессивная (тенденция к коррозии, защитная карбонатная пленка не образуется); $J > 0$ – возможны карбонатные отложения. Практически воды считаются стабильными при J от $\pm 0,25$ до $0,3$.

Индекс Ланжелье позволяет судить только о поведении воды по отношению к карбонату кальция, то есть по отношению к бетону и другим подобным материалам. Судить по этому индексу о поведении воды по отношению к металлам неправомерно.

Для определения коррозионности воды по отношению к стали (чугуну) используется индекс Ризнера (ИР), или индекс стабильности воды, который в настоящее время – наиболее представительный из числа индексов, учитывающих карбонатное равновесие, и равен:

$$\text{ИР} = 2\text{pH}_s - \text{pH}_0 \quad (6.12).$$

Характеристики воды по индексу Ризнера:

ИР = 4 – 5 – интенсивные карбонатные отложения;

ИР = 5 – 6 – слабые карбонатные отложения;

$6 < \text{ИР} < 7$ – близко к равновесию или слабая коррозия стали, чугуна;

ИР = 7,0 – 9,0 – сильная коррозия;

ИР > 9,0 – недопустимая коррозия.

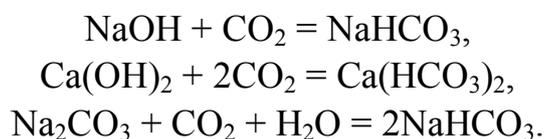
Индекс Ризнера применяется при содержании кислорода в воде не менее 4 – 5 мг/л – без растворенного в воде кислорода защитная карбонатная пленка не образуется.

ИР дает лишь общие представления о направленности коррозионных процессов и процессов образования в воде карбонатных отложений, но не учитывает влияния некоторых важных параметров, таких, например, как наличие ионов Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , различных загрязнений и т.д.

Индекс Ланжелье более информативен при определении стабильности воды в системах с малой скоростью потока, например, в отстойниках, осветлителях, резервуарах. Индекс Ризнера применим преимущественно для систем, где скорость потока достаточна для предотвращения осаждения частиц – не менее 0,5 м/с.

6.4.4. Стабилизация воды

Стабилизация воды, содержащей агрессивную угольную кислоту, производится веществами, вызывающими повышение щелочности воды. В качестве реагентов применяются известь, гидроксид и карбонат натрия. Реакции, протекающие при этом, описываются уравнениями:



Агрессивную воду можно сделать стабильной также путем фильтрации ее через слой известняка, мрамора, природного и полубожженного доломита («магномассы»). При фильтровании воды через слой магномассы дополнительно проходит реакция взаимодействия оксида магния с угольной кислотой:



Обработка нестабильных вод направлена на снижение щелочности и заключается в обработке их кислотами (соляной, серной) или в насыщении диоксидом углерода (рекарбонизация). Так, например,



На некоторых очистных сооружениях используются мраморно-песчаные фильтры, которые позволяют получить не только осветленную, но и стабильную воду.

РАЗДЕЛ 7. МИКРОБИОЛОГИЯ ПИТЬЕВЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

7.1. Общая микробиология

7.1.1. Общие представления о микроорганизмах и их положении в системе живого мира

Микробиология (от греч. *mikros* – малый, *bios* – жизнь, *logos* – учение) – наука, изучающая мир мельчайших живых существ – микроорганизмов и процессы, вызываемые микроорганизмами.

Отличительные признаки микроорганизмов – ничтожно малые размеры и простота биологической организации. Величина микробов измеряется микро- или нанометрами и колеблется в значительном интервале для организмов различных систематических групп.

К микроорганизмам обычно относятся все живые объекты, величина которых лежит за пределами видимости невооружённым глазом, т.е. не превышает 80 – 100 мкм. Однако среди них есть исключения. Так, длина клетки спирохет может достигать 500 мкм, а некоторых грибов – даже нескольких миллиметров. Мельчайшие микроорганизмы (ультрамикробы) имеют размеры 0,016 – 0,26 мкм. Линейные размеры большинства бактерий лежат в пределах 0,5 – 3 мкм.

Малые размеры микроорганизмов обуславливают целый ряд особенностей в их строении и процессах жизнедеятельности.

– *Высокая скорость обменных процессов.*

Это связано с большим отношением поверхности обмена к объёму клетки. Для микроорганизмов вся поверхность клетки является поверхностью обмена. Так как клетки бактерий самые мелкие, то они растут и развиваются быстрее всех микроорганизмов, за ними следуют дрожжи и грибы. В свою очередь, скорость обменных процессов у микроорганизмов в десятки и сотни тысяч раз выше, чем у животных. Например, в организме одного быка весом в 500 кг за 24 часа образуется примерно 0,5 кг белка; за это же время 500 кг дрожжей могут синтезировать более 50 000 кг белка.

– *Широкое распространение в природе.*

Малые размеры микроорганизмов имеют значение для экологии. Микроорганизмы могут распространяться с воздушными потоками и существуют повсюду.

– *Пластичность обмена* – высокая способность к адаптации (приспособлению к новым условиям существования).

Несравненно большая гибкость обменных процессов у микроорганизмов по сравнению с растениями и животными объясняется их способностью синтезировать индуцибельные ферменты, т.е. ферменты, которые образуются в клетке только при наличии в среде соответствующих веществ.

– *Высокая степень изменчивости.*

Более высокая степень изменчивости микроорганизмов по сравнению с макроорганизмами связана с тем, что большинство микроорганизмов являются одноклеточными организмами. На отдельную клетку воздействовать легче, чем на организм, состоящий из множества клеток. Высокая степень изменчивости, быстрый рост и развитие, высокая скорость обменных процессов, образование многочисленного потомства – все эти свойства микроорганизмов делают их чрезвычайно удобными объектами для генетического анализа, так как опыты можно проводить в короткие сроки на огромном числе особей.

Еще на ранних этапах развития биологии мир живых организмов ученые делили на 2 царства – царство растений и царство животных. С открытием микроорганизмов делались попытки распределить их между этими двумя царствами. Основой для определения принадлежности микробов к животным или растительным организмам служили два признака: подвижность и способность к фотосинтезу. В 1886 году немецкий ученый Геккель предложил выделить микроорганизмы в третье царство – царство протистов (простейших).

Позже, развитие электронной микроскопии позволило выявить принципиальное различие в строении клеток протистов и разделить их на две четко различающиеся группы: высшие протисты – эукариоты и низшие протисты – прокариоты, или доядерные организмы.

Важнейшими признаками, отличающими эукариотическую клетку от прокариотической, являются структурная организация ядерного материала и способ его деления. Клетки эукариот имеют обособленное ядро, отделенное от цитоплазмы мембраной. Наследственная информация заключена в хромосомах, содержащих дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) и

белки особого типа Деление ядра при размножении клеток происходит в результате сложного процесса – митоза.

В клетках прокариот истинное ядро отсутствует, но есть ядроподобные образования – нуклеоиды (от лат. *nukleus* – ядро). По сравнению с ядрами клеток высших организмов они имеют более простое строение и не отделены от цитоплазмы оболочкой. Наследственную информацию несет одна хромосома, представляющая собой длинную молекулу ДНК.

К эукариотам относятся простейшие, водоросли (кроме сине-зеленых) и грибы. Группу низших протистов – прокариот составляют бактерии и сине-зеленые водоросли, которые в настоящее время называют цианобактериями.

Вирусы как неклеточные формы жизни выделены в отдельную группу (табл. 7.1).

Таблица 7.1

**Распределение микроорганизмов на царства
в зависимости от структуры их клеточной организации**

Надцарство	Царство	Структура клеточной организации
Эукариоты	Простейшие, водоросли, грибы	По своему строению сходны с клетками животных и растений. Важнейшая отличительная особенность эукариотов – наличие в клетке оформленного ядра.
Прокариоты	Бактерии	Доядерные микроорганизмы. Имеется ядроподобное образование – нуклеоид.
Ациты	Вирусы	Не имеют клеточного строения. Вирусная частица состоит из нуклеиновой кислоты (ДНК или РНК) и белковой оболочки.

Для названия микроорганизмов используют *бинарную номенклатуру* (название из двух латинских слов), предложенную Линнеем еще в XVIII веке.

Первое слово – название рода. Это имя существительное, пишется с прописной буквы и обычно характеризует какой-либо морфологический или физиологический признак, или же особый отличительный признак, например, место обитания.

Второе слово – это имя прилагательное, пишется со строчной буквы и характеризует какую-либо особенность данного вида.

Например: название микроорганизма *Streptococcus lactis*. *Streptococcus* – родовое название. К этому роду относятся бактерии сферической формы (кокки), которые обычно располагаются цепочками (морфологический признак). Второе слово *lactis* обозначает основное местообитание этого стрептококка – стрептококк молочнокислый.

Названия микроорганизмам присваиваются в соответствии с правилами Международного Кодекса номенклатуры микроорганизмов, они едины во всех странах мира.

7.1.2. Прокариоты, строение прокариотической клетки

Строение клеток низших процистов – бактерий и цианобактерий – значительно более простое, чем у высших. При этом различное строение ядерного аппарата не является единственным признаком, отличающим эукариотическую клетку от прокариотической, кроме этого важнейшими особенностями прокариот являются:

- 1) отсутствие системы мембран, формирующих эндоплазматическую сеть;
- 2) отсутствие структурно оформленных органелл, таких, как митохондрии и хлоропласты, комплекс Гольджи, лизосомы.

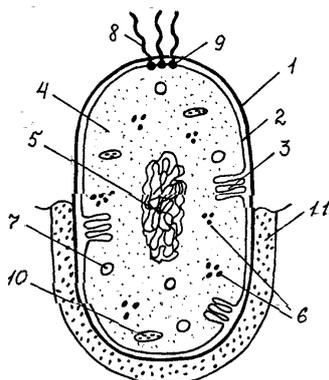


Рис. 7.1. – Схема строения прокариотической клетки:

- 1 – клеточная стенка; 2 – цитоплазматическая мембрана; 3 – мезосомы;
4 – цитоплазма; 5 – нуклеоид; 6 – рибосомы; 7 – запасные вещества;
8 – жгутики; 9 – базальное тельце; 10 – тилокоиды; 11 – капсула

Одним из основных структурных компонентов клетки прокариотов является клеточная оболочка. Клеточная оболочка прокариот образует своеобразный барьер на пути прохождения растворенных веществ из окружающей среды внутрь клетки.

У некоторых видов бактерий на поверхности клетки находится слой слизи, образующий как бы футляр – капсулу. Слизь, выделяемая бактериями, может частично диффундировать в окружающую среду. Выделение слизи у отдельных видов бактерий бывает настолько сильным, что капсу-

лы отдельных клеток сливаются, образуя *зооглеи* – скопление слизистой массы с вкрапленными в нее клетками. Образование слизи характерно и для многих видов цианобактерий.

По химическому составу и строению клеточной стенки бактерии делятся на *грамположительные* (*Грам+*) и *грамотрицательные* (*Грам-*). Названы так по фамилии датского ученого Кристиана Грама, предложившего специальный метод окраски бактерий – окраску по Граму. После окрашивания краской генцианвиолетом бактерии обрабатывают спиртом, в результате чего *Грам+* бактерии сохраняют фиолетовую окраску, а *Грам-* бактерии обесцвечиваются. Клеточная стенка *Грам-* бактерий значительно тоньше, чем у *Грам+*, но имеет двухслойную структуру. Наружный слой состоит из липопротеидов и липополисахаридов, которые препятствуют проникновению токсических веществ. Поэтому *Грам-* бактерии более устойчивы к действию антибиотиков, ядовитых химических веществ и борьба с этими микроорганизмами в пищевых производствах менее эффективна, чем с *Грам+* бактериями.

К числу поверхностных структур клеток многих бактерий относятся жгутики – органы движения, представляющие собой длинные очень тонкие нити, спиральные, волнистые или изогнутые. Длина жгутиков может во много раз превышать длину тела бактерии. Количество и расположение жгутиков являются характерным видовым признаком. Некоторые виды бактерий имеют один жгутик, у других жгутики располагаются пучками на одном или обоих концах клетки, у третьих покрывают всю поверхность клетки.

Прокариотам не свойственно направленное движение цитоплазмы, внутриклеточное пищеварение, явление фагоцитоза (поглощение твёрдых частиц) и пиноцитоза (поглощение капель жидкости). Клетки огромного большинства прокариот значительно меньше эукариотических клеток, поэтому для них характерно большее отношение поверхности к объёму, а следовательно, и более интенсивный обмен с окружающей средой.

Число форм клеток прокариот невелико. Чаще всего они имеют сферическую форму или вид прямых и изогнутых палочек.

Бактерии – наиболее широко распространенная и разнообразная в видовом отношении группа микроорганизмов. Форма бактерий не является абсолютно постоянной, она способна изменяться под влиянием среды обитания. Эти изменения ненаследственные и называются *модификациями*. Однако при определенных условиях микробы обладают способностью сохранять присущие данному виду морфологические свойства, приобретен-

ные ими в процессе эволюции.

По внешнему виду бактерии подразделяются на 3 основные формы: кокки, палочковидные бактерии, извитые бактерии.

Кокками (от греч. *coccus* – ягода) называют сферические или шаровидные бактерии. Различные виды бактерий этой группы различаются между собой:

- диаметром; диаметр шаровидных бактерий не превышает 1 – 2 мкм;
- взаимным расположением клеток.

В зависимости от закономерность расположения клеток после деления кокковые формы делятся на (рис. 7.2):

- *монококки* или *микрококки* – клетки кокков располагаются по одиночке;
- *диплококки* – кокки располагаются попарно;
- *стрептококки* – кокки располагаются в виде цепочек, напоминающих нити бус;
- *стафилококки* – скопления кокков неправильной формы, напоминающих гроздь винограда;
- *тетракокки* – образуют скопления из четырех клеток;
- *сарцины* – имеют вид скоплений кубической формы.

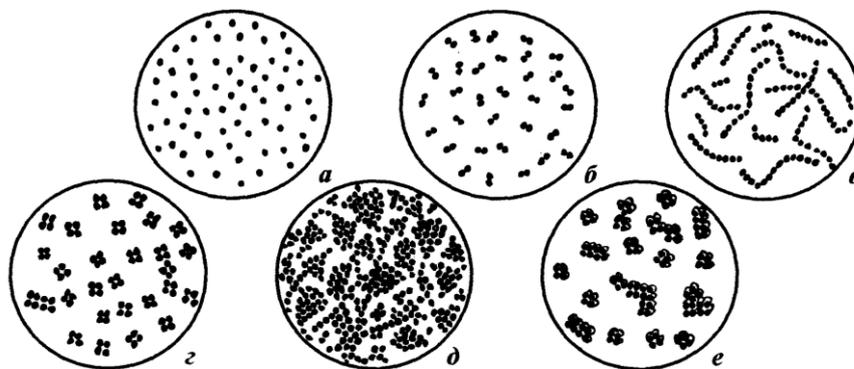


Рис. 7.2. Взаимные расположения кокков:

a – микрококки; *б* – диплококки;
в – стрептококки; *г* – тетракокки; *д* – стафилококки; *е* – сарцины

Все кокки неподвижны и не образуют спор.

Палочковидные бактерии (рис. 7.3) имеют форму вытянутого цилиндра и различаются:

- размерами (длиной и толщиной);
- взаимным расположением клеток; палочковидные бактерии мо-

- гут располагаться поодиночке, попарно (*диплобактерии*) и цепочками (*стрептобактерии*);
- палочки бывают спорообразующие и неспорообразующие; спорообразующие палочки делятся на *бациллы* и *кlostридии*. У *бацилл* размер споры меньше толщины палочки, и поэтому форма клетки не меняется. Споры у *кlostридии* по диаметру больше толщины клетки, и поэтому при образовании споры форма клетки меняется и приобретает вид веретена (*кlostридиальное* расположение споры) или барабанной палочки (*плектридиальное* расположение споры);
 - палочковидные бактерии бывают подвижные и неподвижные; клетки подвижных форм палочковидных бактерий снабжены жгутиками.

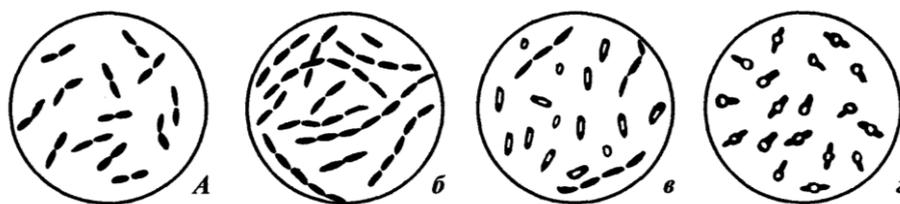


Рис. 7.3. Морфология палочковидных бактерий:
а – диплобактерии;
б – стрептобактерии; *в* – бациллы; *з* – кlostридии

Извитые формы бактерий (рис. 7.4) в зависимости от степени изогнутости подразделяются на *вибрионы*, *спириллы* и *спирохеты*.

Вибрионы имеют вид запятой, самые мелкие из извитых форм.

Клетки *спирилл* длиной от 5 до 30 мкм имеют один или несколько завитков.

Характерная особенность *спирохет* – крайне малый диаметр клетки (0,1 – 0,6 мкм) при относительно большой (5 – 500 мкм) длине клетки. Клетки *спирохет* имеют вид штопора, покрыты эластичной оболочкой, позволяющей им винтообразно изгибать тело.

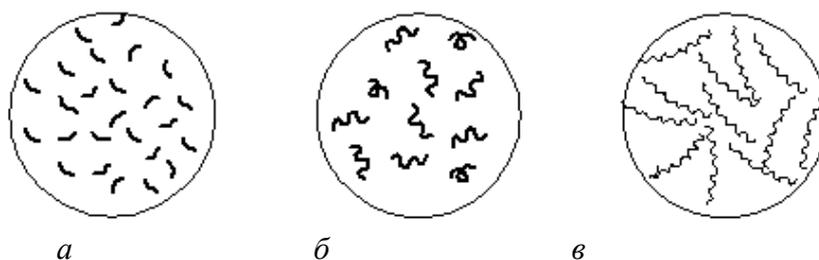


Рис. 7.4. Морфология извитых бактерий:
а – вибрионы; *б* – спириллы; *в* – спирохеты

Все извитые формы подвижны.

Кроме этих наиболее распространенных в природе форм бактерий, в почве и водоемах обнаружены *новые формы* бактерий (рис. 7.5): торроиды, простеки, нитчатые бактерии, актиномицеты.

Торроиды – имеют вид разомкнутого или замкнутого кольца.

Простеки – имеют форму шестиугольной звезды, розетки, клетки с выростами.

Нитчатые бактерии – типичные водные организмы. Нити их имеют толщину в среднем 1 – 7 мкм. В отличие от описанных выше форм бактерий нитчатые являются многоклеточными организмами. В пределах нити, как и у остальных бактерий, клетки размножаются. Нити их имеют толщину в среднем 1 – 7 мкм. Длина этих бактерий достигает таких размеров, что они видны даже невооруженным глазом. Нитчатые бактерии – типичные водные организмы. Среди нитчатых бактерий наиболее известна *Sphaerotilus natans*, обитающая в сточных водах, в загрязнённой проточной воде. Она образует в воде нити и хлопья. Бурное развитие этих бактерий может привести к зарастанию труб.

Актиномицеты (лучистые грибки) – представляют собой особую группу бактерий. Клетки актиномицетов способны ветвиться. У некоторых видов переплетение нитей образует мицелий, подобный мицелию гриба. Клетки актиномицетов имеют признаки и бактерий и грибов, но, в отличие от последних, имеют прокариотическое строение. Актиномицеты обитают в воде, почве, на растительных и животных остатках. Многие актиномицеты, развиваясь в воде, придают ей специфический землистый запах.

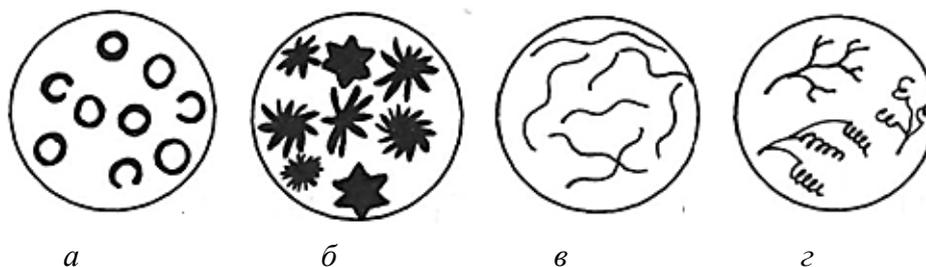


Рис. 7.5. Новые формы бактерий:

a – торроиды; *б* – простеки; *в* – нитчатые бактерии; *г* – актиномицеты

Цианобактерии. Группа цианобактерий представлена одноклеточными, колониальными и нитчатыми формами (рис. 7.6). Отличительной особенностью цианобактерий является своеобразная сине-зеленая окраска, обусловленная присутствием в их клетках четырех светочувствительных пигментов: зеленого, синего, красного и желтого. В зависимости от количественного соотношения пигментов меняется и окраска клеток.

Колониальные формы цианобактерий образуются в результате слияния слизи отдельных клеток. Как правило, колонии не имеют определенной формы. У нитчатых форм клетки в пределах одной нити могут быть одинаковыми или разными по величине и форме. Сверху клетки нити покрыты общим слизистым чехлом. У некоторых видов нити способны ветвиться.

Многие виды цианобактерий способны образовывать споры. У одних видов споры, как у истинных бактерий являются формой, наиболее устойчивой к неблагоприятным условиям. В этом случае из одной клетки образуется только одна спора. У других цианобактерий споры, как у грибов, служат способом размножения. В этом случае внутри материнской клетки формируется множество мелких спор, освобождающихся при разрыве оболочки.

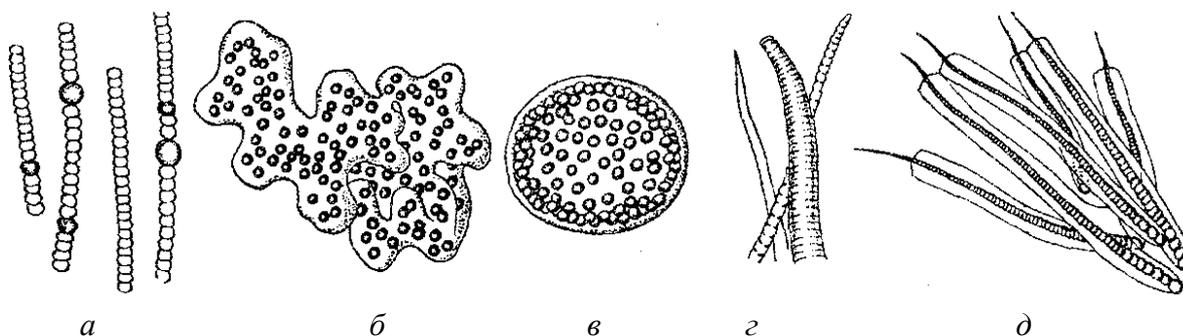


Рис. 7.6. Цианобактерии родов:

a – *Anabaena*; *б* – *Anacystia*; *в* – *Comphosphaeria*; *г* – *Oscillatoria*; *д* – *Rivularia*

Распространены цианобактерий буквально повсеместно. Их находят в больших и малых соленых и пресных водоемах, в почве, на скалах, в пустыне и в Арктике. Такое широкое распространение цианобактерий связано, прежде всего, с их чрезвычайной устойчивостью к действию неблагоприятных условий и удивительной нетребовательностью к питательным веществам.

Ультрамикробы. В группу ультрамикробов входят вирусы и бактериофаги.

Вирусы (от лат. *virus* – яд) отличаются от других микроорганизмов отсутствием клеточной структуры. Они не имеют ни ядра, ни оболочки, ни цитоплазмы. В состав большинства вирусов входят белок и одна из нуклеиновых кислот. Вирусы поражают растения, животных и человека. Они способны размножаться только внутри живых клеток, легко переносят высушивание и низкие температуры, но чувствительны к действию ультрафиолетовых лучей.

Вирусы, поражающие бактерии, называются бактериофагами (буквально – пожиратели бактерий) или просто фагами (рис. 7.7). Они имеют округлую или многогранную головку и отросток в виде белковой трубочки. Головка окружена белковым чехлом и содержит ДНК или РНК. Прикрепляясь к клеточной стенке, бактериофаг как бы просверливает ее, и ДНК фага через отросток поступает в клетку. Фаговая ДНК так перестраивает механизм обменных процессов бактерии, что в ней начинают синтезироваться частицы фага. Через определенное время все содержимое клетки превращается в зрелые фаговые частицы, оболочка бактерии растворяется и фага выходят наружу.

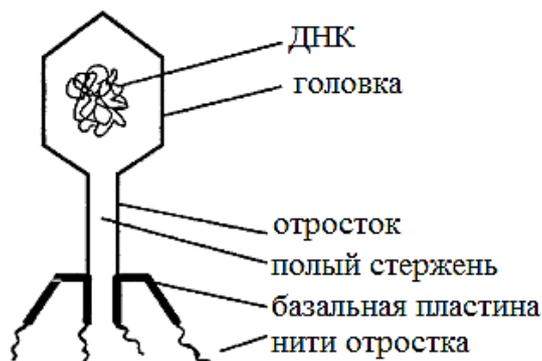


Рис. 7.7. Строение бактериофага

7.1.3. Эукариоты

структурная организация эукариотической клетки

Группа высших протистов представлена достаточно разнородными организмами, клетки которых сходны либо с животными, либо с растительными клетками (рис. 7.8). Цитоплазма и ядро клетки в совокупности образуют протопласт, окруженный снаружи цитоплазматической мембраной, пропускающей внутрь клетки только воду, очень небольшие молекулы некоторых веществ и ионы. Цитоплазма клетки неоднородна. В ней обнаружены жизненно важные структурные образования – органеллы, выполняющие различные функции. Это – рибосомы, митохондрии, комплекс Гольджи.

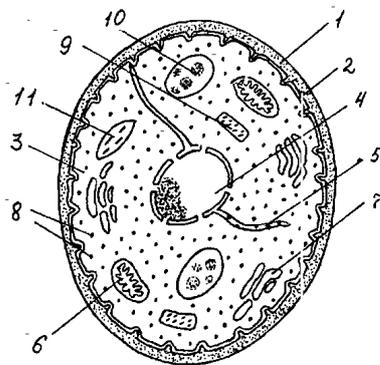


Рис. 7.8. Схема строения эукариотической клетки:

- 1 – клеточная стенка; 2 – цитоплазматическая мембрана; 3 – цитоплазма; 4 – ядро;
5 – эндоплазматическая сеть; 6 – митохондрии; 7 – комплекс Гольджи; 8 – рибосомы;
9 – лизосомы; 10 – вакуоли

Рибосомы богаты рибонуклеиновой кислотой (РНК). В них осуществляется синтез белка. В *митохондриях* протекают окислительные процессы, сопровождающиеся образованием энергии (дыхание). Одним из продуктов *комплекса Гольджи* являются *лизосомы*, внутри которых сосредоточены ферменты, способные расщеплять питательные вещества. Важнейшей функцией комплекса Гольджи является накопление продуктов обмена перед выводом их из клетки.

Цитоплазма эукариотической клетки находится в постоянном движении. Внутреннее пространство клетки делится мембранами на более или менее изолированные отсеки, в каждом из которых протекают определенные биохимические процессы.

К числу характерных функциональных особенностей, свойственных только эукариотам, относятся явления пиноцитоза и фагоцитоза. Сущность

этих явлений состоит в переносе небольших капелек жидкости (*пиноцитоз*) или твердых частиц (*фагоцитоз*) в клетку в результате втягивания участка цитоплазматической мембраны внутрь, отрыва образовавшегося мешочка и превращения его в вакуоль, которая сливается с лизосомой, при этом вещества, попавшие в клетку, подвергаются гидролизу.

Простейшие. Организмы, относящиеся к Protozoa, очень многочисленны и, хотя тело их состоит из одной клетки, крайне разнообразны по своему строению. Размеры их колеблются в широких пределах (от 2 мкм до 2 мм) и зависят от видовой принадлежности и физиологического состояния.

Важная биологическая особенность большинства видов простейших – их способность в неблагоприятных условиях превращаться в цисты. Такой процесс называют инцистированием и заключается в уменьшении объема тела, которое принимает округлую форму и покрывается плотной оболочкой, в результате чего приобретает устойчивость к воздействию вредных факторов внешней среды. Цисты многих простейших способны переносить полное высыхание в течение нескольких лет. При пересыхании мелких водоемов и луж цисты остаются в иле, превращающемся в пыль. Ветер вместе с пылью переносит их на большие расстояния, способствуя расселению Protozoa.

В основу классификации простейших положены главным образом способы их передвижения. Из пяти типов простейших в практике очистки природных и сточных вод наибольшее значение имеют два: *Sarcomastigophora* (саркомастигофоры) и *Ciliophora* (инфузории). Тип *Sarcomastigophora* включает два класса: *Sarcodina* (саркодовые) и *Mastigophora* (жгутиковые).

Sarcodina. Представители этого класса простейших во взрослом состоянии передвигаются с помощью особых меняющих форму выростов тела, которые носят название ложноножек или псевдоподий. У различных видов саркодовых псевдоподии весьма разнообразны по числу и форме. Некоторые из них имеют ложноножки широкие, лопастевидные, другие – напоминающие сплетение корней дерева, третьи – в виде прямых тонких лучей. Ложноножки одновременно служат и для захвата пищи.

Наибольший интерес представляет подкласс *Rhizopoda* (корненожки). К корненожкам относятся одни из самых простых по морфологическому строению организмов – голые амёбы (рис. 7.9). Низшие формы их лишены скелета и представляют собой голый комочек цитоплазмы. В ней различают внутренний жидкий, зернистый слой (эндоплазма) и более вяз-

кий, плотный, тонкий ободок (эктоплазма). При движении амеба выпускает ложноножки в определенном направлении. Движение состоит как бы в медленном перетекании массы тела.



Рис. 7.9. Амёба (*Amoeba proteus*) в капле воды

Раковинные амебы отличаются от голых амеб наличием овальной или круглой раковины с отверстием (устьем) для псевдоподий (рис. 7.10). У одних амеб раковины построены из хитиноподобных веществ, образующихся в теле амебы, у других – из посторонних частиц, например мельчайших песчинок, склеенных выделениями цитоплазмы.

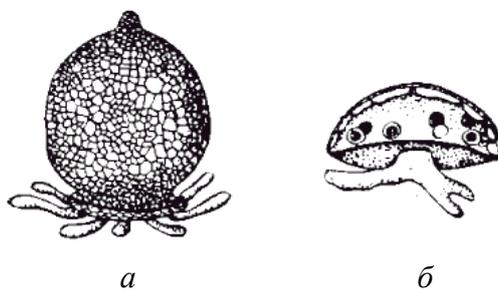


Рис. 7.10. Раковинные амёбы:
a – *Pamphagus hyalinus*; *б* – *Arcella vulgaris*

Пищей амёбам служат главным образом бактерии, другие простейшие и водоросли. Амёбы способны захватывать частицы, значительно превышающие размеры их тела.

Mastigophora. Органами движения для представителей этого класса служат жгутики – тонкие нитевидные выросты цитоплазмы. Клетки имеют от одного до восьми жгутиков.

Жгутиковые способны поглощать твёрдую пищу, некоторые виды питаются растворёнными органическими веществами, некоторые ведут растительный образ жизни.

На очистных сооружениях канализации чаще всего встречаются мелкие бесцветные жгутиковые, некоторые представители которых изображены на рис. 7.11.

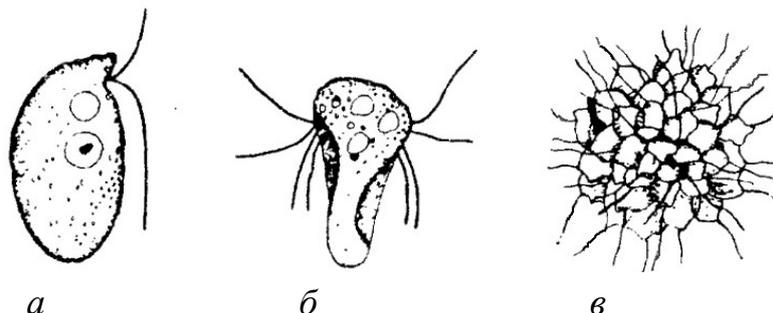


Рис. 7.11. Бесцветные жгутиковые
a – *Bodo* sp.; *б* – *Treponomas steini*; *в* – *Oicomonas socialis*

Тип *Ciliophora* (инфузории) включает два класса: *Ciliata* – ресничные инфузории и *Suctorina* – сосущие инфузории.

К этому типу относятся наиболее высокоорганизованные представители простейших. Их характерная особенность – наличие в клетках двух ядер, различных по своим размерам и функциям. Большому ядру приписывается основная роль в регуляции обменных процессов, в частности синтеза белка. Малое ядро контролирует передачу наследственных признаков.

Все инфузории, кроме некоторых паразитических форм, имеют ротовое отверстие. вокруг рта расположены реснички, обычно более мощные и длинные, чем на других частях тела.

Ciliata. Этот класс насчитывает более 300 видов. Органами движения цилиатам служат реснички – короткие волосовидные выросты плазмы (рис. 7.12).

Тело некоторых инфузорий, таких как *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька) (рис. 7.12, *a*), равномерно покрыто ресничками. Эти инфузории широко распространены в водоемах и на очистных сооружениях.

Отряд разноресничных инфузорий характеризуется наличием спирально расположенного около ротового отверстия пояса ресничек. К этому отряду относятся одни из самых крупных инфузорий пресных вод – труба-чи (*Stentor*) (рис. 7.12, *б*).

Представители отряда брюхоресничных инфузорий кроме околоротового пояса ресничек имеют на брюшной стороне особые плотные щетинки, представляющие собой пучки склеенных ресничек. Благодаря им инфузории могут ползать по субстрату (*Euplotes*) (рис. 7.12, *в*). Данные инфузории часто встречаются в илах очистных сооружений.

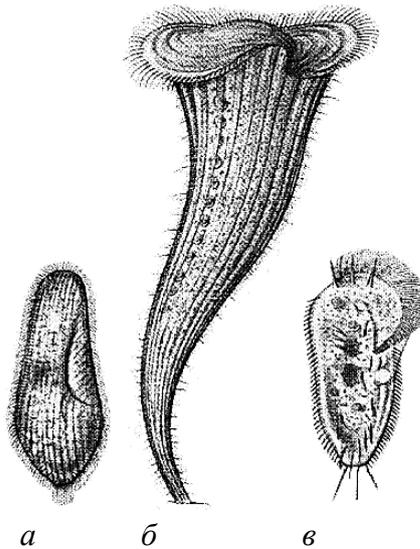


Рис. 7.12. Инфузории

a – *Paramecium caudatum*; *б* – *Stentor polymorphus*; *в* – *Euplotes haron*

Suctoria. Сосущие инфузории имеют ряд особенностей, которые обуславливают существенное отличие от других инфузорий.

Этот класс представлен сидячими формами, лишенными во взрослом состоянии ресничек и не имеющими рта. Реснички появляются только на ранних стадиях развития, во взрослом состоянии ресничные образования заменяются сосательными щупальцами – тонкими трубочками с внутренним каналом, открытым и уплощенным на конце. Суктории ведут прикрепленный образ жизни и размножаются почкованием (рис. 7.13).

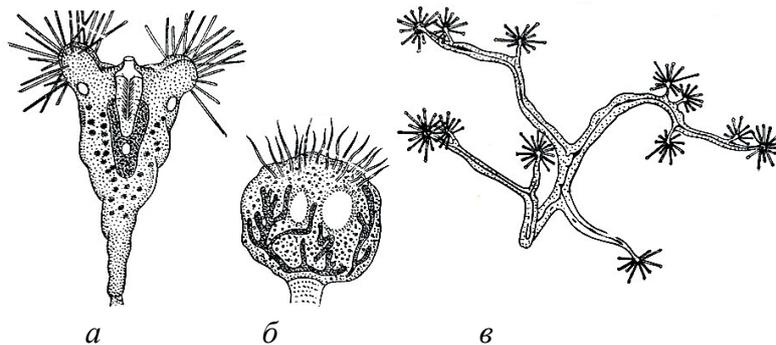


Рис. 7.13. Сосущие инфузории:

a – *Tokophrya quadripartita*, щупальца расположены четырьмя пучками;
б – *Ephelota gemmipara*, много коротких щупалец;
в – *Dendrosoma radians*, инфузория образует древовидно ветвящуюся колонию со многими группами щупалец

Водоросли. Клетки микроскопических водорослей подобно высшим растениям содержат светочувствительные пигменты, локализованные в

специальных органеллах, называемых хлоропластами. Благодаря этому водоросли способны осуществлять процесс фотосинтеза. Снаружи клетки водорослей покрыты оболочкой. Жесткая оболочка выполняет защитные функции и участвует в регуляции осмотического давления в клетке. В центре клетки расположена вакуоль с клеточным соком. Тело водорослей (или таллом) может состоять из одной или множества клеток, образующих колонии или многоклеточные организмы.

Основное место обитания водорослей – водоёмы, но многие из них живут в почве, развиваются на очистных сооружениях водопровода и систем водоотведения. В водоёмах водоросли находятся как в толще воды, так и на дне. Многие из них поселяются на стеблях высших водных растений.

В основу классификации водорослей положены различия в пигментном составе хлоропластов и в организации клетки. В пресных водоёмах наиболее распространены зелёные, диатомовые и сине-зелёные (цианобактерии, рассмотрены ранее) водоросли.

Зеленые водоросли (Chlorophyta) – самый распространенный тип среди водорослей, объединяющий крайне разнообразные по строению организмы. Среди зеленых водорослей есть одноклеточные, многоклеточные и колониальные формы. У большинства видов этих водорослей клетки имеют целлюлозную оболочку, вакуоль с клеточным соком, как правило, одно дифференцированное ядро и хлоропласты, форма которых очень разнообразна: пластинки, сеточки, звездочки, диски. Зеленые водоросли содержат те же пигменты, что и высшие растения, т.е. хлорофилл и каротин.

К *Chlorophyta* относятся протококковые водоросли, обитающие в основном в пресных водоемах, где они населяют водный слой. Это неподвижные одноклеточные или колониальные организмы. В колониях клетки удерживаются иногда общей слизью, иногда за счет срастания целлюлозных оболочек отдельных клеток. Простейшим представителем протококковых является *Chlorella vulgaris* (рис. 7.14, а).

Вольвоксовые зеленые водоросли широко распространены в мелких стоячих водоемах, некоторые виды хорошо развиваются в сильно загрязненных местах, например на полях фильтрации и на биофильтрах. Растут вольвоксовые и в почве, и в проточных водоемах. К одноклеточным вольвоксовым водорослям относится *Chlamydomonas* (рис. 7.14, б). Колонии вольвоксовых образуются из множества отдельных клеток. Например, колония *Volvox aureus* имеет вид шара, образованного из 200 – 300 клеток (рис. 7.14, в). Каждая клетка имеет два жгутика, благодаря которым шар вольвокса движется в воде.

К многоклеточным зеленым водорослям относятся улотриксовые. Это в основном нитчатые формы, ветвящиеся и неветвящиеся. Клетки нити иногда покрыты общим слизистым чехлом (рис. 7.14, з). У молодых водорослей нити чаще всего прикреплены к субстрату, позднее они свободно плавают, образуя тину.

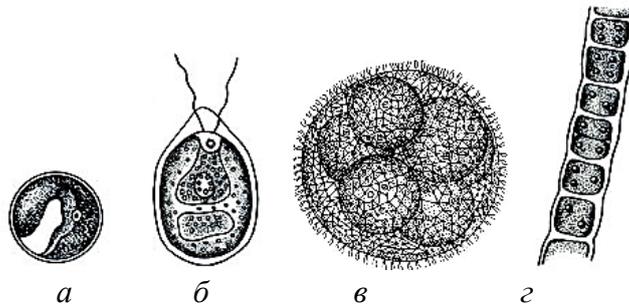


Рис. 7.14. Зеленые водоросли:

а – *Chlorella vulgaris*; б – *Chlamidomonas simplex*; в – *Volvox aureus*; г – *Ulothrix zonata*

Диатомовые водоросли (Diatomea) представляют собой одноклеточные микроскопические организмы. Некоторые виды образуют колонии в виде нитей, лент, кустиков. Клетки имеют размеры от 4 до 1500 мкм, а колонии иногда достигают нескольких сантиметров.

В клетках диатомовых водорослей обнаруживаются оформленное ядро и хлоропласты. Хлоропласты кроме хлорофилла содержат бурые пигменты, поэтому цвет водорослей желтоватый или темно-бурый. Клетки имеют пектиновую оболочку и панцирь, состоящий из кремнезема. Панцирь является отличительной особенностью диатомовых водорослей и, подобно коробке, состоит из двух створок, вдвинутых одна в другую. Форма и строение панциря весьма разнообразны у различных видов. При размножении деление происходит в плоскости шва, образованного створками. Каждая из дочерних клеток получает только одну створку, но немедленно после деления на свободной поверхности клетки образуется недостающая часть панциря.

Неблагоприятные условия (замерзание, высушивание) диатомеи переносят в виде покоящейся стадии. Переход в эту стадию не сопровождается образованием специальных клеток, наблюдается лишь частичное или полное обезвоживание цитоплазмы.

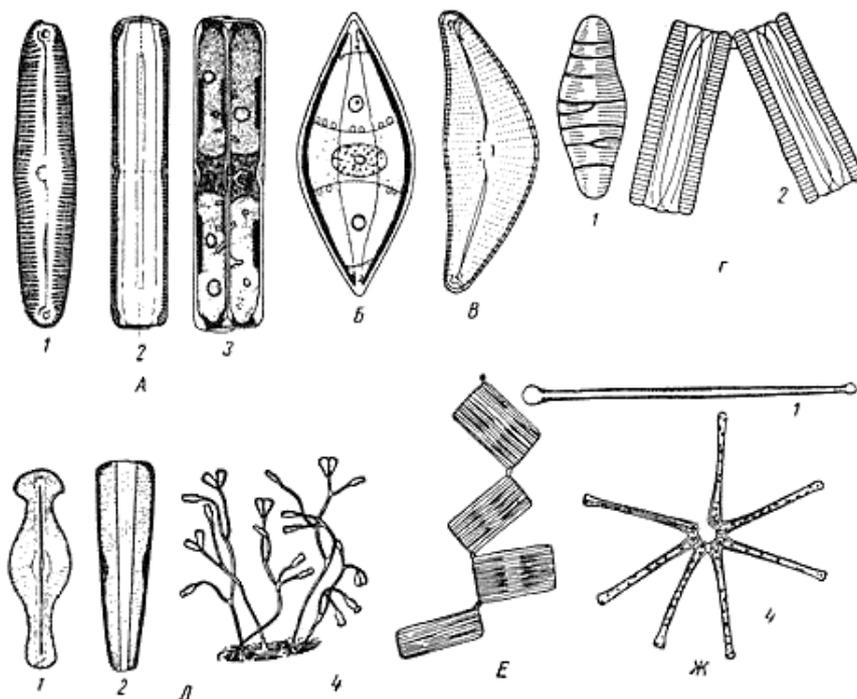


Рис.7.15. Диатомовые перистые:

A – Pinnularia; Б – Naicula; В – Cymbella;

Г – Diatoma; Д – Gomphonema; Е – Tabellaria; Ж – Asterionella:

1 – клетка со стороны створки, 2 – со стороны пояска, 3 – деление клетки, 4 – колония

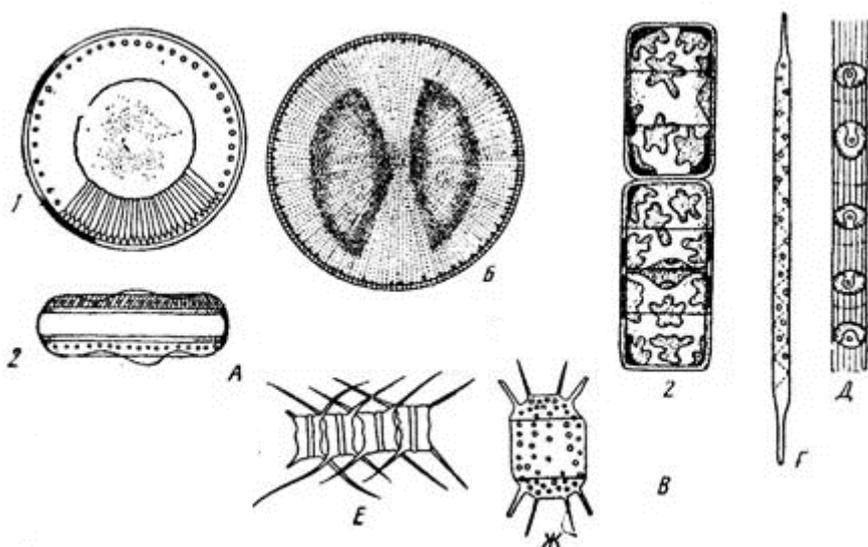


Рис. 7.16. Диатомовые центрические:

A – Cyclotella; Б – Coscinodiscus; В – Melosira; Г – Rhizosolenia;

Д – Skeletonema; Е – Chaetoceros; Ж – Biddulphia:

1 – клетка со стороны створки, 2 – со стороны пояска

Грибы составляют обширную группу организмов с совершенно особой биологической организацией. Тело гриба состоит из тонких нитей –

гифов, образующих разветвленную структуру, называемую *мицелием*. Гифы представляют собой жесткие трубочки, заполненные многоядерной цитоплазмой. У одноклеточных грибов гифы не имеют перегородок, тогда как мицелий многоклеточных грибов септирован (разделен на клетки). Некоторые грибы не имеют мицелиального строения.

У грибов нет светочувствительных пигментов, питаются они, поглощая всей поверхностью тела разнообразные органические вещества. Размножаются грибы спорами и обрывками гиф.

Основным местом обитания грибов является почва, но некоторые виды обитают и в водной среде. Среди грибов есть много форм, паразитирующих на водорослях, простейших, рыбах, в организмах человека и животных, на высших растениях.

В пресных водах встречаются как специфические, активно размножающиеся водные грибы, так и некоторые виды почвенных грибов, приспособившихся к водной среде. Большинство из них относится к группе примитивных грибов – *фикомицетов*.

Для почвенных фикомицетов (рис. 7.17, *а*) характерно образование воздушных гифов – *спорангиеносцев*, расширяющихся на конце и переходящих в округлый спорангий, внутри которого развивается большое количество спор.

Один из водных фикомицетов показан на рис. 7.17, *б*. Тело гриба представляет собой мешочек – *спорангий*, диаметром около 100 мкм, прикрепленный к субстрату с помощью тонких ветвящихся нитей. В спорангии образуются клетки размножения – *споры*. При созревании спор спорангий разрывается и споры выходят наружу. Прорастая, спора превращается в растущий гриб.

В сточных водах могут обнаруживаться и другие виды грибов, используемых в быту и промышленности. К ним относятся дрожжи, грибы родов аспергиллус и пенициллиум и др.

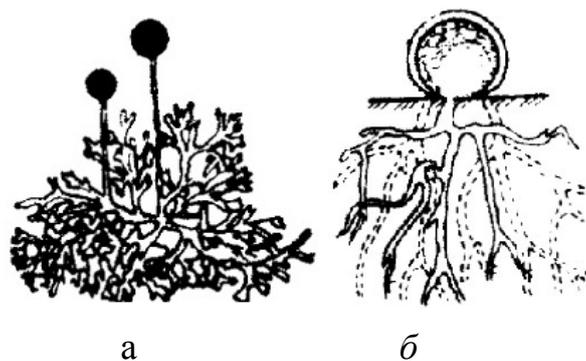


Рис. 7.17. Фикомицеты:

a – почвенный фикомицет; *б* – водный фикомицет

Дрожжи не образуют мицелия, их клетки имеют круглую или яйцевидную форму размером 10 – 15 мкм (рис. 7.18). Применение дрожжей в промышленности связано с их способностью превращать сахар в этиловый спирт и углекислоту. Дрожжи применяются в хлебопечении, пивоварении, виноделии, спиртовой промышленности. Соответственно и сточные воды этих производств содержат клетки дрожжей.



Рис. 7.18. Формы дрожжевых клеток

7.1.4. Другие организмы природных и сточных вод

Природные и сточные воды служат местом временного или постоянного обитания целого ряда высокоорганизованных организмов, которые наряду с микроорганизмами участвуют в деструкции загрязнений в природных водоёмах и на очистных сооружениях.

Коловратки (*Rotatoria*) – микроскопические многоклеточные животные. У большинства коловраток довольно четко можно выделить головной отдел, туловище и ногу (рис. 7.19). Нога заканчивается пальце- и кинжалообразными отростками, с помощью которых коловратки могут прикрепляться к субстрату. Головной отдел снабжен коловращательным аппаратом, состоящим из разнообразно расположенных ресничек различной длины. Реснички находятся в постоянном движении, за счет чего животное движется, и к ротовому отверстию подгоняется пища (бактерии, простейшие, органический детрит). Туловище коловраток покрыто панцирем.

Коловратки широко распространены в природных водах, некоторые виды обитают в почве.

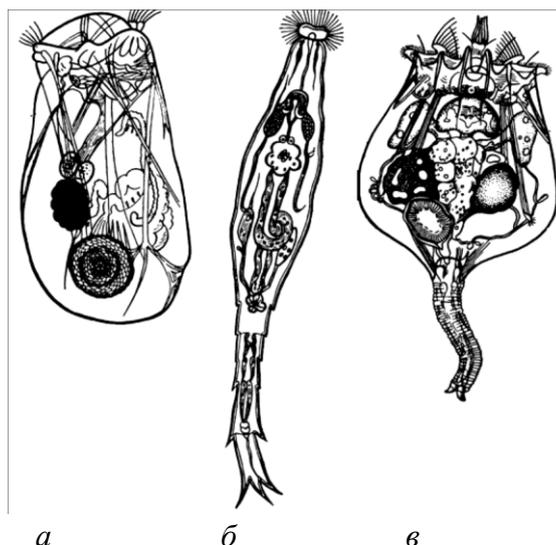


Рис. 7.19. Коловратки:
a – асплахина; *б* – ротифер; *в* – брахиноус

Черви (*Vermes*). Из червей, обитающих в природных водоемах и развивающихся на очистных сооружениях канализации, наибольшее значение имеют малощетинковые черви – олигохеты и круглые – нематоды (рис. 7.20). К числу самых распространенных олигохет относятся: *Limnodrilus* и *Aelosoma* длиной 0,2 – 10 мм. Более крупные *Tubifex* (1 – 4 см) и *Nais* (0,5 – 2 см) очень непритязательны в выборе места обитания, хорошо развиваются в водоемах с грязной водой. Живут олигохеты, зарывшись в ил. Пища их состоит преимущественно из органического детрита. Заглатывая иловые частички, черви частично минерализуют их.

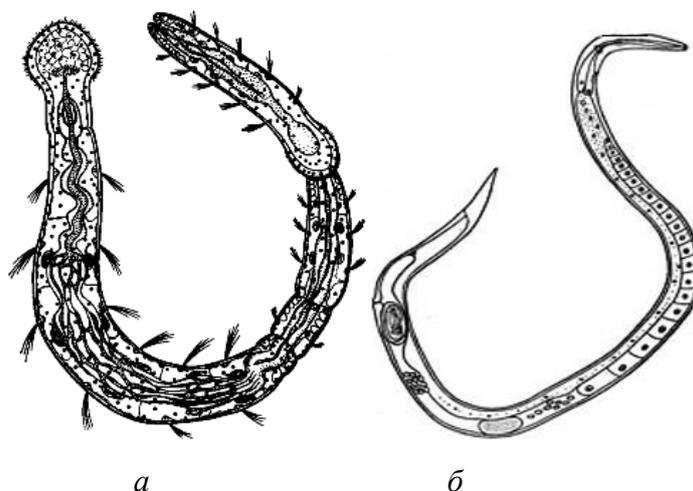


Рис. 7.20. Черви: *a* – *Aelosoma*; *б* – *Nematoda*

Круглые черви тоже илоеды, живут в водоемах и развиваются на очистных сооружениях и в биофильтрах. Среди червей много форм, веду-

щих паразитический образ жизни на одной или нескольких стадиях своего развития. К ним относятся гельминты, паразитирующие в организме человека.

Низшие ракообразные. Среди обитателей пресных водоемов к этой группе относятся веслоногие и ветвистоусые рачки. Веслоногие рачки, из которых наиболее распространены циклопы и диаптомусы, плавают с помощью нескольких пар грудных ног. Органами движения ветвистоусых рачков (дафний) служат антенны, оперенные плавательными щетинками (рис. 7.21).

Питаются низшие ракообразные бактериями, микроскопическими водорослями, органической взвесью. Сами рачки служат пищей рыбам.

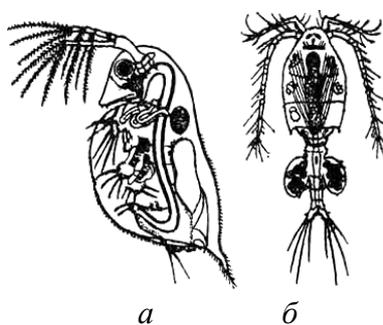


Рис. 7.21. Низшие ракообразные: *а* – дафния; *б* – циклоп

7.2. Питание и способы существования микроорганизмов

7.2.1. Типы питания микроорганизмов

Обмен веществ – ряд взаимосвязанных биохимических процессов, приводящих к обновлению состава живой клетки. В основе жизнедеятельности любого организма лежит обмен веществ и энергии.

Обмен веществ состоит из двух противоположно направленных процессов.

Диссимиляции – распад сложных органических веществ на более простые с выделением энергии, потребляемой в процессе жизнедеятельности.

Ассимиляции – создание сложных органических веществ из неорганических или менее сложных органических веществ, например, синтез белков, необходимых микроорганизмов из аминокислот, синтез сложных углеводов из глюкозы, синтез жиров из глицерина и жирных кислот. При этом на смену разрушающимся в процессе диссимиляции веществам син-

тезируются новые, молодые, таким образом, состав клетки постоянно обновляется, скорость обновления зависит от внешних факторов окружающей среды и наличия питательных веществ, а также внутреннего состояния клетки, ее активности, зрелости. Замедление процесса обмена веществ связано со старением клеток, прекращение обмена веществ – с их гибелью.

Через мельчайшие поры клеточной оболочки в клетку микроба попадают все необходимые питательные вещества. Микроб выделяет, при попадании на питательную среду, особые ферменты, которые растворяют питательные вещества, и только в таком состоянии они могут пройти через клеточную оболочку. Часть питательных веществ расходуется в процессе дыхания, другая часть – используется для синтеза белков, жиров, углеводов микроба взамен использованных и на рост микроба. Неиспользованные вещества, а также продукты жизнедеятельности микроба в растворенном состоянии выбрасываются через поры в окружающую среду. По способу питания микробы делят на три группы:

Автотрофы (*autos* – сам, *trophe* – пища). Это бактерии и водоросли, использующие неорганические вещества (углекислоту и карбонаты, азот воздуха, воду и другие) для синтеза органических веществ. Необходимую для синтеза органических веществ энергию они получают либо при фотосинтезе, используя энергию солнечного света (водоросли и пурпурные серобактерии), или при хемосинтезе – окисляя аммоний, серу, нитриты, соли $Fe(II)$ и т.д. (нитрифицирующие бактерии, железобактерии, бесцветные серобактерии и тионовокислые бактерии). В процессе фотосинтеза микробы потребляют водород воды, а выделяющийся при этом кислород создает благоприятные условия для развития аэробных форм микроорганизмов, минерализующие органические вещества (растворимость такого кислорода в 5 раз больше, чем кислорода воздуха).

Гетеротрофы (*heteros* – другой). К ним относятся микробы, использующие готовые органические вещества - гнилостные микробы, микробы брожения, плесневые грибки, дрожжи, актиномицеты. Их называют сапрофитами, так как они поселяются либо на мертвом, отжившем биоматериале, либо на органической питательной среде.

Паратрофы нуждаются в живом белке. К ним относятся все болезнетворные микробы. Их называют паразитами, так как они поселяются в живом организме. Существует ряд переходных форм.

По отношению к кислороду микроорганизмы подразделяют на:

– _____, или _____ – аэробные организмы, нуждающиеся в кислороде для дыхания. Помимо клеточного дыхания, эти

организмы используют кислород для окисления органических соединений, например, сахаров и жиров, с целью получения энергии. К облигатным аэробам относится большинство прокариотических организмов;

– – организмы, живущие и растущие только при отсутствии молекулярного кислорода в среде, кислород для них губителен;

– *факультативные анаэробы* – организмы, энергетические циклы которых проходят по анаэробному пути, но способные существовать при доступе кислорода, в отличие от облигатных анаэробов, для которых кислород губителен.

Классифицируются микробы и по способности усваивать различные вещества из водной среды в аэробных или анаэробных условиях. Основное значение имеют организмы, участвующие в круговороте биогенных элементов – С, N, P, S, O, H. Так, в группу микробов, участвующих в круговороте азота входят *протеолиты* (гидролизуют сложные белки до простых пептидов и аминокислот), *аммонификаторы*, *нитрификаторы*, *азотфиксирующие*, *денитрификаторы* и другие.

Одни микробы, участвующие в круговороте углерода, являются анаэробами, другие аэробами. Например, микроорганизмы, сбраживающие углеводы (целлюлозу) – анаэробы, а окисляющие углеводы – аэробы. Есть также микробы, окисляющие жиры, органическую кислоту, углеводы и другие органические соединения.

Микробы анаэробы донных отложений, разлагающие органические соединения, являются возбудителями метанового, водородного, масляно-кислого и других видов брожений.

В водоемах также существуют бактерии, окисляющие сероводород до серы или сульфатов (тионовые бактерии) и восстанавливающие сульфаты до серы и сероводорода (сульфатредуцирующие бактерии). В чистых водоемах могут содержаться и другие бактерии – автотрофы, например, железобактерии.

Фотосинтезирующие микробы в водоеме представлены водорослями – сине-зелеными, зелеными, диатомовыми.

7.2.2. Микроорганизмы и окружающая среда

В природе происходит постоянный круговорот веществ, и микроорганизмы играют исключительно важную роль в этом глобальном процессе. Микроорганизмы способствуют образованию почв, отложению некоторых

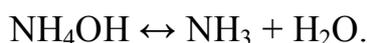
полезных ископаемых (некоторых видов железных серосодержащих руд). Одни микроорганизмы разлагают органические вещества до неорганических, другие, наоборот, синтезируют органические вещества из неорганических (CO_2 , N_2 , H_2O).

Каждая группа микроорганизмов разлагает определенные органические соединения, а так как групп микроорганизмов очень много, то ими разлагаются в природе практически все органические вещества отмерших растений, животных, человека. При этом образуются CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2O , нитриты, нитраты, и другие неорганические вещества, поступающие в биологический круговорот веществ.

Азот белка используется микроорганизмами в большинстве случаев в виде промежуточных продуктов распада (аминокислот) и конечных продуктов – солей аммония – для вторичного синтеза протеинов. Белок содержит углерод, фосфор, серу, водород, кислород, то есть, химические элементы необходимые для построения сложных органических веществ бактериальных клеток. Белок также высококалориен, поэтому служит источником энергии для бактериальных клеток. В процессе белкового обмена в животном организме образуется мочевины $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, которая под влиянием уробактерий гидролизуется:



эта соль также подвергается гидролизу. В результате появляется свободный аммиак:



Под влиянием нитритных бактерий (*nitrosomonas*) аммиак окисляется до азотистой кислоты, а аммонийные соли – до нитритов:



Затем нитратные бактерии (*bact. Nitrobacter*) окисляют нитриты в нитраты:



Окисление идет очень медленно (10 мг аммонийного азота окисляется за 10 дней до нитритов, а 10 мг нитритов – за 40 дней до нитратов).

В природе существуют микробы денитрификаторы, восстанавливающие азот азотнокислых солей до свободного азота. Эти микробы – факультативные анаэробы:



Процесс протекает в отсутствие кислорода воздуха при наличии органических веществ и нитратов. Очень распространен в природе.

Этот процесс может протекать при отсутствии органических веществ и наличии серы под действием микроорганизма *thiobacterium denitrificans*:



В природе существуют бактерии, как аэробы, так и анаэробы, которые способны фиксировать атмосферный азот. Это *azotobacter* и *bac. Amylobacter, Clostridium pasteurianum*. Они обогащают почву азотом.

7.2.3. Влияние различных факторов на жизнедеятельность микроорганизмов

Существование микроорганизмов регламентируется внешними условиями, называемыми экологическими факторами:

- температура;
- влажность;
- свет;
- биогенные элементы: С, N, P, S, H, O;
- солевой состав среды;
- осмотическое давление;
- pH;
- поверхностное натяжение.

Микробы приспосабливаются к внешней среде, резкие колебания этих факторов вызывает подавление их развития и даже гибель. Солнечные лучи, отсутствие питательных веществ, изменение pH, засуха и другие факторы губительны для микроорганизмов.

Некоторые микробы требуют дополнительного ввода в питательную среду определенных биологически активных веществ: витаминов, пиримидиновых или пуриновых оснований и других веществ, необходимых для построения нового клеточного материала. Такие микробы называются аук-

сотрофными по этим соединениям, а микроорганизмы, не нуждающиеся в таких веществах, называются *прототрофными*. В зависимости от условий культивирования потребность в веществах изменяется, например, при росте в анаэробных условиях некоторым плесневым грибам необходимы витамины биотин и тиамин, в аэробных же условиях они сами синтезируются микробами.

Влияние температуры. Жизненная активность большинства микробов проявляется при температуре от 0 до 80° С, для большинства бактерий – от 3 до 45° С. Существуют микробы, выдерживающие температуру более 100° С. По отношению к температуре различают следующие группы бактерий:

- *психрофильные* (холодолюбивые) бактерии, хорошо развиваются при температуре около 0° С.
- *мезофильные*, развиваются при средних температурах – от 5 до 40° С (оптимальная 32 – 35° С).
- *термофильные* (теплолюбивые) от 40 до 55° С (max 80° С).

При очень низких температурах многие микробы переходят в стадию скрытой жизни, анабиоза. Они выдерживают температуры до 190° С, но если чередуется замораживание – оттаивание, то микробы погибают.

Высокие температуры убивают большую часть микробов. Споры бактерий погибают при температуре 120° С и давлении 1,5 атм. в течение 20 – 40 минут. При повышении температуры инактивируется РНК и повреждается цитоплазма и клеточная мембрана. Любое изменение температуры снижает активность микробов, которая восстанавливается лишь постепенно.

Влияние света. Для водорослей, пурпурных и зеленых бактерий свет – основное условие существования. Его энергию они используют для синтеза органических соединений из неорганических.

На патогенные микробы свет действует губительно. Бактерицидные ультрафиолетовые лучи (УФ-лучи), усиливают окислительные процессы в клеточной мембране, а в цитоплазме микроорганизмов под действием света происходят фотохимические процессы, приводящие к гибели клеток.

Рассеянный свет не оказывает влияния на сапрофитные бактерии.

Влияние рН среды на активность микробов обусловлено взаимодействием протонов H^+ с ферментами, находящимися в цитоплазматической мембране и в клеточной стенке. Цитоплазматическая мембрана непроницаема для H^+ и OH^- ионов, поэтому на цитоплазму они не действуют. Изменение рН нарушает каталитическую деятельность эктоферментов и

ферментов, находящихся в цитоплазматической мембране и клеточной стенке. Для большинства бактерий оптимальное значение рН около 7,0.

Оптимальные значения рН для некоторых групп микроорганизмов: кишечная палочка 4,4 – 7,8; нитритные 4,8 – 8,8; нитратные 4,8 – 9,3; серные 1,0 – 4,0. Для патогенных микробов оптимальные значения рН 7,2 – 7,4; грибы и дрожжи лучше растут в кислой среде при рН 4 – 6; актиномицеты – в слабощелочных средах.

Бактерицидное действие ядовитых химических веществ. Микробы очень чувствительны к действию органических и неорганических веществ, не являющихся постоянными компонентами их среды обитания. Это соли тяжелых металлов: ртути, серебра, меди, свинца и других металлов. Их губительная концентрация от 0,1 до 1 мг/л. Споры микроорганизмов менее чувствительны. Ядовитыми для микробов являются хлор, известь, озон, перманганат калия и другие окислительные вещества, а также йод, мышьяк, цианистые соединения, фенолы, низшие спирты, эфиры, формальдегид, нафтенновые кислоты. Эти вещества адсорбируются на коллоидах цитоплазмы, нарушая обмен веществ и вызывая гибель микроорганизмов.

7.2.4. Понятие о биоценозе, биотоке, экосистеме

Биоценоз – естественное сообщество организмов, обитающих на одной территории, связанных цепями питания, обменом веществом и энергией. Водоем это единая экологическая система со сложными типами взаимоотношений между различными группами водных организмов. Важная роль в биоценозах водоемов принадлежит микроорганизмам.

В биоценозе существуют прямые и косвенные связи между населяющими его организмами. *Прямые связи* это непосредственный контакт организмов, *косвенные* – опосредованное влияние через изменение физико-химических свойств внешней среды под действием продуктов жизнедеятельности (метаболитов) организмов. Взаимодействия между различными группами микроорганизмов и другими живыми организмами характеризуются следующими видами: симбиоз, метабиоз, антагонизм, паразитизм.

Симбиоз или взаимовыгодные, дружественные взаимоотношения. Так, некоторые водоросли находятся в симбиозе с простейшими: поверхность водорослей является местом обитания простейших, которые очищают ее от бактерий.

Метабиоз – вещества, выделяющиеся микробами в процессе обмена веществ, используются другими микробами в качестве питательных веществ. Так, микробы минерализаторы, например, целлюлозоразлагающие бактерии поставляют органические кислоты, образующиеся при разложении целлюлозы, азотобактериям, для которых органические кислоты служат питательными веществами. Удаление органических кислот из среды благоприятно сказывается на развитии самих целлюлозоразлагающих бактерий.

Антагонизм это такие взаимоотношения, при которых продукты обмена одних микроорганизмов являются ядами для других. Например, вещества, выделяемые плесневыми грибами, подавляют жизнедеятельность гнилостных бактерий

Хищничество это использование одних микробов другими в качестве пищи. Так, некоторые виды инфузорий питаются другими простейшими, а также бактериями.

Паразитизм это такие отношения, при которых одни организмы способны жить только внутри других организмов и питаться живым органическим веществом. Например, бактериофаги обитают внутри бактерий, болезнетворные бактерии и вирусы – в организмах растений, животных, человека.

Количество и разнообразие микроорганизмов в природных водоемах определяется наличием питательных органических веществ, кислорода, рН, температурой и другими факторами. В подземных водах и атмосферных осадках количество микробов незначительно. Чем больше органических веществ в поверхностных водоемах, тем больше микроорганизмов в них. В воде рек количество микробов колеблется от нескольких тысяч до нескольких миллионов клеток в одном миллилитре воды. Особенно много их в донном иле, где органических веществ намного больше, в виде растительных и животных остатков. В водоемах с медленным током воды – озерах, водохранилищах количество микробов уменьшается при удалении от берегов, а также с увеличением глубины водоема. Видовой состав микроорганизмов очень разнообразен. Основным источником их поступления в поверхностные водоемы служит почва. Огромное количество микробов попадает в водоем со сточными водами.

Те микробы, которые составляют обычную нормальную микрофлору водоема, для которых вода – естественная среда обитания называются *автотонами*. Их состав постоянный и характерный для каждого водоема. Микробы же, поступающие в воду извне, например, со сточными водами

называются *аллохтонами*. Они спустя некоторое время отмирают, так как в водоеме иные условия: температура, рН, питательные вещества, чем в сточных водах. Кроме того, между микробами автохтонной и аллохтонной микрофлоры возникают антагонистические отношения, что ускоряет отмирание последней группы. Если загрязнения определенными соединениями постоянны (нефть, нефтепродукты), то в водоеме развивается новая автохтонная микрофлора.

В пределах единой экосистемы водоема формируются собственные группы водных организмов – *гидробионтов*, образующих биоценоз водоема.

Водные организмы, населяющие дно водоема и донные отложения, называются *бентосом*. Это водоросли, простейшие, грибы, коловратки, бактерии, осуществляющие превращения органических веществ в верхнем слое донных отложений. Они образуют на поверхности донных отложений пленку толщиной в несколько миллиметров. На больших глубинах микробентос в основном состоит из бактерий. Максимум микробов здесь летом и осенью.

Микробы, вызывающие обрастание твердых субстратов и подводных предметов относят к *перифитонам*.

Толща воды заселена микробами *планктона*. Растительные формы образуют фитопланктон, животные - зоопланктон. Среди них выделяют *микропланктон* с размерами от 50 мкм до 1 мм (простейшие, коловратки, некоторые водоросли и бактерии) и *карликовый планктон* или *наннопланктон*: бактерии, фаги и вирусы с размером до 50 мкм. Минимум микропланктона наблюдается в зимний период времени.

Крупные гидробионты, имеющие органы движения, называются *нектоническими* формами (рыбы, моллюски, черви и другие).

7.3. Санитарная микробиология

7.3.1. Патогенные микроорганизмы и инфекции, распространяющиеся через воду

Основной источник бактериального загрязнения водоемов – хозяйственно-бытовые и некоторые промышленные сточные воды. Сточные воды городской канализации содержат миллиарды микробных клеток в 1 мл. Микрофлора хозяйственно-бытовых сточных вод состоит в основном из сапрофитных микроорганизмов, выделяющихся из кишечника человека и

животных, а также микробов, смываемых с тела человека и окружающих предметов.

Один человек выделяет с испражнениями в сутки несколько триллионов микроорганизмов, в числе которых содержатся бактерии группы кишечных палочек, энтерококки, споровые аэробные и анаэробные палочки, лактобактерии, грибы и некоторые простейшие.

Болезни, вызываемые этими микроорганизмами, различны и в неблагоприятных случаях могут приводить к серьезным последствиям для человека. Через воду передается ряд инфекций: холера, брюшной тиф, дизентерия, лептоспироз, туляремия, полиомиелит, Ку-лихорадка, паратиф А и В, вирусные гепатиты А и Е, полиомиелиты 1 – 3 типов, энтеровирусные и аденовирусные заболевания, амебиоз, лямблиоз, лептоспироз, бруцеллез, туберкулез, туляремия, гельминтозы, кампилбактериозы, сальмонеллез.

Наиболее часто передаются человеку кишечные инфекции. Это объясняется преимущественной локализацией возбудителей в кишечнике больных и бактерионосителей, периодическим выделением их с фекалиями и мочой в хозяйственно-бытовые сточные воды и окружающую среду. Хотя вода и не является благоприятной средой обитания для патогенных форм микроорганизмов, они могут сохраняться в ней в течение нескольких суток и даже месяцев. Так, холерный вибрион может выживать в воде в течение нескольких месяцев и сохранять активность после замораживания.

Во многих странах и по настоящее время наблюдаются водные эпидемии холеры, брюшного тифа, сальмонеллез, колиэнтеритов.

Особенно высокую устойчивость в сточной воде и осадке имеют вирусы. Известно до 100 вирусов, которые выделяются с содержимым и поражают человека. Наиболее часто через воду распространяются возбудители инфекционного гепатита и полиомиелита.

Вода не является благоприятной средой для размножения болезнетворных микробов, но, тем не менее, они сохраняются и выживают в ней определенное время.

На продолжительность выживания патогенных микроорганизмов в воде влияют:

- биологические свойства возбудителей инфекционных болезней,
- доза обсеменения,
- степень загрязненности воды,
- наличие бактериофагов,
- химический состав и ее рН,
- солнечная радиация,

– температура.

Некоторые микроорганизмы (бациллы сибирской язвы, ботулизма и др. способны при попадании во внешнюю среду образовывать споры. У микобактерий туберкулеза и проказы повышенная устойчивость во внешней среде обусловлена наличием в бактериальной клетке высокого содержания липидов (25 – 40 %).

Бруцеллы при концентрации 10 млн. в 1 мл живут до 90 дней, а при 10000 – только 45 дней.

В грязной воде патогенные микробы гибнут быстрее, так как в ней большая вероятность присутствия микробов-антагонистов.

При низкой температуре патогенные бактерии сохраняются в воде более длительное время, например, тифозные бактерии при 0° С выживают до 9 недель а при 18° С – только 4 недели.

В сохранении патогенных микроорганизмов в водоемах некоторую роль играют холоднокровные животные: рыбы, лягушки, раки, устрицы. Так, возбудители туляремии, рожи свиней, листерии в течение нескольких дней выживают в организме водяных крыс, лягушек, моллюсков. Вибрионы холерные и паразитические (возбудители гастроэнтеритов) способны длительное время выживать в организме креветок, крабов, омаров.

В сточные воды с выделениями людей и животных попадают яйца гельминтов. Наиболее часто присутствуют в таких водах яйца аскарид, остриц. Биологические особенности развития обуславливают деление гельминтов на две группы: геогельминты и биогельминты. *Геогельминты* развиваются во внешней среде без смены хозяина. К ним относятся аскарида, власоглав. Заражение человека происходит при попадании такой воды в рот ли путем внедрения личинок в кожный покров.

К *биогельминтам* относятся свиной и бычий цепни, лентецы и др. В водоемах они могут использовать в качестве организмов-хозяев пресноводных рыб, раков. Количество яиц гельминтов в сточных водах может исчисляться сотнями в 1 л.

7.3.2. Санитарно-показательные микроорганизмы и требования к ним

В качестве санитарно-показательных организмов, применяемых для оценки вероятности содержания в воде патогенной микрофлоры, используют микроорганизмы, для которых постоянной средой обитания является кишечник человека и животных. Количественный учет микроорганизмов –

индикаторов загрязнения позволяет дать более точную оценку степени бактериального загрязнения воды. Основные требования, предъявляемые к санитарно-показательным микроорганизмам:

1) они должны иметь общую естественную среду обитания с патогенными микроорганизмами и выделяться во внешнюю среду в большом количестве;

2) во внешней среде санитарно-показательные микроорганизмы должны по возможности равномерно распределяться и быть более устойчивыми, чем патогенные. Они должны дольше сохраняться в воде, практически не размножаясь, иметь большую устойчивость к воздействию различных неблагоприятных факторов, у них возможно в меньшей степени должна проявляться изменчивость свойств и признаков;

3) методы определения санитарно-показательных микроорганизмов должны быть простыми, быстрыми и иметь достаточную степень достоверности.

Из микроорганизмов естественной микрофлоры человека и животных в наибольшей степени этим требованиям соответствуют бактерии группы кишечных палочек (БГКП). В настоящее время принято в качестве санитарно-показательных микроорганизмов использовать не отдельные виды или роды микроорганизмов, а группы микроорганизмов, объединенные рядом общих признаков. Это упрощает анализ и обеспечивает большую точность определения. К бактериям группы кишечных палочек относятся граммотрицательные, не-спорообразующие палочки, сбрасывающие лактозу с образованием кислоты и газа при 37° С в течение 24 – 48 ч или сбрасывающие глюкозу с образованием кислоты и газа при той же температуре в течение 24 ч и не обладающие оксидазной активностью.

Оксидазный тест используется для идентификации бактерий семейства *Enterobacteria* (энтеробактерии), в которое входят БГКП, неокрашивающиеся по Граму, и вырастающие на стандартной питательной среде водные сапрофиты, не имеющие санитарно-показательного значения. Эти группы бактерий-сапрофитов отличаются от БГКП тем, что обладают ферментом – оксидазой. Поэтому при контакте колоний микроорганизмов, вырастающих при посеве питьевой воды на стандартной питательной среде, с раствором фенилендиаминовых соединений колонии микроорганизмов, проявляющих оксидазную активность, окрашиваются в синий цвет. Подавляющее большинство колоний, не изменивших цвета, образовано БГКП, но среди них могут быть кокки, спорообразующие и граммотрицательные палочки, не имеющие санитарно-показательного значения. Они

исключаются из общего количества после прямого микроскопирования и при отсутствии образования газа при сбраживании глюкозы при 37° С. Таким образом, основным критерием отнесения микроорганизмов к санитарно-показательным БГКП является оксидазный тест и способность сбраживать глюкозу с образованием газа при 37° С. Если необходимо уточнить данные о происхождении, характере и давности фекального загрязнения, то используют в качестве санитарно-показательного микроорганизма бактерии рода *Escherichia* (эшерихия), наличие которых в воде указывает на свежее загрязнение воды и увеличивает эпидемиологическую опасность.

Энтерококки приняты в качестве санитарно-показательных микроорганизмов в стандартах некоторых стран (Великобритания, США), а в нашей стране они используются в качестве дополнительного теста при исследовании воды. Они входят в состав постоянной микрофлоры кишечника человека и наряду с БГКП в огромном количестве содержатся в бытовых сточных водах. Преимущества энтерококков перед БГКП заключается в том, что они являются более достоверным тестом на фекальное загрязнение, устойчивы к действию бактерицидных веществ, в воде водоемов не размножаются. Затруднения возникают из-за нечеткого определения группы энтерококков, которые должны использоваться в качестве индикаторов загрязнения.

Санитарно-показательные микроорганизмы рассмотренных групп не могут быть использованы для оценки загрязнения водоемов вирусами. Вирусы обладают более высокой устойчивостью, чем патогенные бактерии, к воздействиям внешней среды и более длительное время сохраняются в воде водоемов. В качестве санитарно-показательных микроорганизмов в отношении энтеровирусов можно использовать бактериофаги кишечных бактерий. Этот тест с достаточной достоверностью может быть применен для санитарной оценки качества воды рек в зонах сильного или умеренного загрязнения.

7.3.3. Биологический контроль степени обеззараживания питьевых вод

Для оценки санитарного режима водоемов может быть использовано отношение БГКП к группе энтерококков. При загрязнении водоема сточными водами, не подвергавшимися обеззараживанию, БГКП преобладают над группой энтерококков. При обеззараживании сточных вод БГКП отмирают в большей степени, и соотношение числа БГКП к количеству энтеро-

кокков уменьшается почти до единицы.

Это отношение может быть использовано для контроля за обеззараживанием сточных вод, причем анализ должен проводиться не более чем через 20 ч после спуска сточных вод, так как отдельные виды энтерококков быстро отмирают в водоеме. Комплексное определение БГКП и энтерококков позволяет получить более точные данные для оценки санитарного состояния водоема, при выборе источника водоснабжения, установить границы и степень загрязнения водоема.

В Республике Беларусь микробиологическое качество сбрасываемых сточных вод регламентируется следующими показателями (СанПиН № 10-7-2003 г.):

- вода не должна содержать возбудителей инфекционных заболеваний;
- коли-индекс в сточных водах не должен превышать 1000 Кл./л;
- содержание колифагов (БОЕ) должно быть не более 1000 БОЕ/л.

Для сточных вод, используемых в открытых системах промышленного водоснабжения, коли-индекс должен составлять не более 100 Кл./л, индекс колифагов не более 100 БОЕ/л.

Для обеспечения безопасности питьевой воды в эпидемиологическом отношении предусматривается определение косвенных показателей: степень общего бактериального загрязнения и содержание бактерий группы кишечной палочки (БГКП). Общее количество бактерий в неразбавленной воде должно быть не более 100 в 1 мл. Количество БГКП, определяемое на плотной стандартной среде с применением концентрирования бактерий на мембранных фильтрах, должно быть не более 3 в 1 л воды (коли-индекс). Наименьший объем воды, в котором находится одна кишечная палочка (коли-титр), должен быть не менее 300 мл.

К качеству воды по бактериологическим показателям в крупнейших городах предъявляются более строгие требования: коли-индекс должен быть не более 2, коли-титр – не менее 500. При наличии бактериального загрязнения воды выше допустимых норм проводятся дополнительные исследования на присутствие бактерий – показателей свежего фекального загрязнения - кишечных палочек преимущественно *Escherichia coli*. Наличие их устанавливается по способности ферментировать лактозу до кислоты и газа при 43° С в присутствии ингибиторов посторонней микрофлоры.

Требования к питьевой воде предусматривают отсутствие в воде микроорганизмов зоо- и фитопланктона, видимых невооруженным глазом. В то же время в воде, поступающей на водопроводные очистные сооруже-

ния, могут встречаться практически все представители планктона водоема. Особенно большое количество фитопланктона наблюдается в период цветения водоемов. Некоторые формы микроорганизмов (зеленые и диатомовые водоросли) обладают высокой устойчивостью к действию обеззараживающих реагентов. Поэтому для контроля за ходом эффективности процесса очистки и обеззараживания воды на очистных сооружениях водопровода проводится гидробиологический анализ воды, который заключается в обнаружении и установлении видового и количественного состава микроорганизмов, присутствующих в воде на разных этапах ее обработки. Результаты гидробиологического анализа выражают числом клеток микроорганизмов в 1 м³ воды. Изучение видового состава микроорганизмов планктона и ее количественная характеристика позволяют проводить корректировку в процессе очистки воды.

В воде поверхностных источников водоснабжения коли-индекс не должен превышать 1000 ни в одной из исследуемых проб. При более сильном бактериальном загрязнении (большем значении коли-индекса) необходимо проведение дополнительных санитарно-бактериологических исследований для уточнения и идентификации бактериального загрязнения: энтерококков, бактериофагов, кишечных палочек, патогенных кишечных микроорганизмов. Присутствие *Escherichia coli* в количестве более 1000 в 1 л воды указывает на свежее загрязнение водоема бытовыми сточными водами. Отношение числа БГКП к количеству *Escherichia coli* в такой ситуации, как правило, меньше 10. Такой водоем не может быть использован для целей водоснабжения, поскольку в нем создаются неблагоприятные в эпидемиологическом отношении условия. На наличие фекального загрязнения указывает и значительное количество энтерококков в пробе воды (более 1000).

Для характеристики качества воды подземных водоисточников проводится санитарно-бактериологическое исследование на общее содержание бактерий, БГКП и дополнительно на энтерококки, так как они более устойчивы к действию низкой температуры и имеют более длительный период выживания в подземных водах сравнительно с БГКП.

7.4. Обеззараживание воды

По данным ВОЗ, уже в 70-х годах структура заболеваемости двух третей населения земного шара свидетельствовала о явном, преобладании инфекционных заболеваний, обусловленных загрязнением водоемов.

Процесс обработки воды, проводимый для полного удаления патогенных и снижения общего числа микроорганизмов, называется *обеззараживанием*. Оно может осуществляться химическими и физическими методами. К химическим методам относятся хлорирование, озонирование, обработка солями тяжелых металлов и др. Обеззараживание воды физическими методами заключается в воздействии на микроорганизмы ультрафиолетовых лучей, ультразвука, высокой температуры.

При анализе материалов, характеризующих эффективность обеззараживания на очистных сооружениях канализации, их работа оценивается как удовлетворительная, когда 85 % проб за каждый 30-дневный период не превышают указанные нормативы.

Среди химических методов обеззараживания наиболее распространенным в настоящее время является хлорирование.

7.4.1. Хлорирование

Хлорирующие агенты. Хлор и хлорсодержащие вещества применяются для обеззараживания сточных вод, ликвидации запахов, уничтожения водорослей в охлаждающей воде. Хлор также предотвращает пенообразование в жиро- и маслотовушках, уничтожает личинки мух на биофильтрах, участвует в обезвреживании ядовитых веществ, например, соединений циана.

Механизм бактерицидного действия хлора и его кислородсодержащих соединений заключается во взаимодействии с составными частями клетки микроорганизма, в первую очередь с ферментами. Потеря биоактивности фермента происходит в результате окисления, хлорирования, замещения. Изменения в структуре ферментов ведут к нарушению обмена веществ в клетке микроорганизма и последующему ее отмиранию.

При выборе дезинфицирующего средства следует учитывать содержание в нем *«активного» хлора*. Активным называется количество молекулярного хлора, отвечающее окислительной способности данного соединения относительно иодистого калия в кислой среде.

Понятие «активный» хлор определяет не истинное содержание хлора в соединении, а окислительную способность соединения в кислой среде относительно иодистого калия.

Содержание активного хлора (в %) в хлорсодержащих веществах можно посчитать по следующей формуле:

$$\text{Cl}_2(\%) = (nM:M_0)100 \quad (7.1),$$

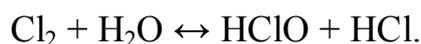
где n – число гипохлоритных ионов (ClO^-) в молекуле хлорсодержащего вещества;

M_0 – молекулярная масса хлорсодержащего вещества;

M – молекулярная масса хлора.

Наиболее распространенным методом обеззараживания сточных вод является ее обработка газообразным хлором или его кислородными соединениями – гипохлоритами (солями хлорноватистой кислоты гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и гипохлорит натрия NaOCl) и диоксидом хлора ClO_2 .

Хлор может непосредственно добавляться к воде или добавляться к ней в виде раствора (хлорной воды). При растворении хлора в воде происходит его гидролиз с образованием двух кислот: хлорноватистой и хлороводородной (соляной):



Хлорноватистая кислота является сильным окислителем, в растворах диссоциирует с образованием гипохлорит-иона:



Константа диссоциации HClO при 18°C равна $3,7 \cdot 10^{-8}$.

Для небольших количеств сточных вод используется хлорная известь 25 – 35 %-ным содержанием активного хлора, который одновременно с хлорированием коагулирует коллоидные вещества сточных вод из-за образования гидроокиси кальция. Наиболее вероятная формула хлорной извести $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хлорная известь представляет собой белый гигроскопичный порошок с характерным запахом. Под действием диоксида углерода, влаги, воздуха и света она разлагается:



При растворении хлорной извести происходит взаимодействие с водой с образованием хлорноватистой кислоты. Соотношение содержания хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона изменяется в зависимости от рН: с увеличением рН увеличивается доля гипохлорит-иона и уменьшается

доля хлорноватистой кислоты. Из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала процесс обеззараживания воды обеспечивает хлорноватистая кислота:



Во избежание потери активности хлорную известь транспортируют и хранят в закрытой таре.

В последние годы для обеззараживания воды вместо хлорной извести применяют гипохлорит кальция. Содержание активного хлора в нем достигает 50 – 60 %. Гипохлорит кальция представляет собой порошок белого цвета. Его транспортируют и хранят в металлических барабанах. Пыль гипохлорита вызывает раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, глаз, кожи. Во избежание взрыва нельзя допускать загрязнения продукта органическими соединениями, маслами.

В некоторых странах используется диоксид хлора – ClO_2 , который представляет собой газ зеленовато-желтого цвета, с резким запахом. Он обладает более сильным обеззараживающим действием, чем хлор, время его контакта с водой меньше, но получение диоксида хлора достаточно дорогое.

Для обеззараживания воды на локальных установках и в полевых условиях применяются органические хлорамины. Это соединения, в которых один или оба атома водорода в аминогруппе $-\text{NH}_2$ замещены атомами хлора (моноклорамины RNHCl и дихлорамины RNCl_2 , где R – органический радикал). Гидролиз хлораминов в воде проходит значительно медленнее, чем других хлорсодержащих реагентов, применяющихся для обеззараживания, поэтому активный хлор сохраняется в воде более длительное время. Бактерицидное действие хлораминов обуславливается тем, что гидролиз их в зависимости от pH сопровождается образованием хлорноватистой кислоты или гипохлорит-иона.

Хлороемкость воды. Общее количество хлора, которое расходуется на взаимодействие с окисляющимися примесями, определяет хлоропоглощаемость или хлороемкость воды. Она зависит от свойств примесей, времени контакта, температуры воды и количества хлора. Бактерицидная активность реагентов определяется окислительным потенциалом и способностью взаимодействовать с составными частями клеток микроорганизмов. Обеззараживающее действие реагента зависит от таких свойств обрабатываемой воды, как pH, наличие органических и неорганических ве-

ществ, способных к окислению, взвешенных и коллоидных примесей. Энергично взаимодействуют с хлором азотсодержащие органические вещества. Присутствие в воде взвешенных веществ резко ухудшает процесс обеззараживания, так как хлор адсорбируется частицами взвеси. Но в то же время микроорганизмы, находящиеся внутри этих частиц, не подвергаются воздействию обеззараживающего реагента. Хлор реагирует и с такими неорганическими восстановителями, как сульфиты, сероводород, соединения железа (II), аммиак.

Количество хлора должно быть таким, чтобы после окисления примесей в воде остался некоторый избыток активного хлора – остаточный хлор, повышающий эффект обеззараживания. Время контакта хлора с водой для обеззараживания – 30 минут. От температуры хлороемкость зависит незначительно.

Расчет реагента производят по активному хлору. Пробным хлорированием устанавливается доза хлора и время контакта с водой. Остаточные концентрации активного хлора до 0,5 мг/л быстро исчезают при введении хлорированных сточных вод в водоем.

При концентрации хлора $[Cl_2]$ до 1 мг/л хлороемкость пропорциональна времени контакта, при концентрации хлора более 1 мг/л наблюдается логарифмическая зависимость.

Хлороемкость воды в отсутствие солевого аммиака для грунтовых, озерных вод с окисляемостью до 10 мг/л составляет 0,6 – 2,5 мг/л. Для воды с окисляемостью от 10 до 20 мг/л хлороемкость – 2,5 – 4,5 мг/л. Для воды с окисляемостью выше 20 мг/л хлороемкость от 5 мг/л и выше.

Во избежание образования хлорфенольных запахов и привкусов при хлорировании речной воды, содержащей примеси фенолов, применяют хлорирование с аммонизацией. Аммонизация осуществляется введением в очищаемую воду аммиака или солей аммония.

При наличии в воде аммонийных солей и аммиака хлороемкость воды увеличивается вследствие образования неорганических моно- и дихлораминов. Количество Cl_2 , необходимое для разрушения образовавшихся в воде хлораминов, должно быть примерно в 10 – 20 раз больше концентрации аммиака в воде.

Концентрация свободного остаточного хлора должна быть не менее 0,3 мг/л и не более 0,5 мг/л после тридцатиминутного контакта хлора с водой, а концентрация связанного остаточного хлора должна быть не менее 0,8 и не более 1,2 мг/л после часового контакта.

Хлороемкость воды (хлоропоглощаемость) определяется соотношением действия многих факторов и не является постоянной. Поэтому она, как и оптимальная доза Cl_2 , определяется экспериментально с помощью графиков, отражающих зависимость количества остаточного хлора от дозы Cl_2 .

В зависимости от времени введения хлора в воду различают *предварительное хлорирование (прехлорирование)* и *постхлорирование*, завершающее процесс очистки воды. Прехлорирование проводится обычно с повышенными дозами хлора. При постхлорировании доза остаточного хлора строго регламентируется.

В зависимости от количества вводимого хлора различают *нормальное хлорирование* и *перехлорирование*. При нормальном хлорировании для обеззараживания или при хлорировании как профилактическом мероприятии доза хлора регламентируется заданной концентрацией остаточного хлора. Перехлорированием называется обеззараживание повышенными дозами хлора. Оно проводится при пуске новых водопроводных сетей для предупреждения обрастаний, а также для снижения интенсивности запахов и привкусов исходной воды. При значительном загрязнении органическими веществами и непостоянстве бактериологических показателей воду хлорируют дважды: перед очисткой и после – для обеззараживания.

Достоинства и недостатки метода. Несмотря на высокую эффективность в отношении патогенных бактерий, отсутствие после обработки повторного роста этих бактерий, хлорирование при дозе остаточного хлора 1,5 мг/л не обеспечивает необходимой эпидемической безопасности в отношении вирусов, цист простейших и лямблий. Известно существование хлоррезистентной микрофлоры, относящейся к условнопатогенным и патогенным микроорганизмам – являющихся стабильными контаминантами городских систем водоснабжения и водоотведения. Негативным свойством хлорирования также является образование хлорорганических соединений: тригалогенметанов, хлорфенолов, *n*-нитрохлорбензолов, хлораминов, а также диоксинов, образующихся при взаимодействии природных фенольных соединений, находящихся в воде с хлором, вводимым в нее. Хлорорганические соединения, по данным многочисленных исследователей, по отношению к человеку обладают высокой токсичностью, мутагенностью и канцерогенностью. Недавно выделены и идентифицированы новые соединения, такие как хлордибензопарадиоксины, фураны, обладающие высокой токсичностью к живым организмам, источниками загрязнения которыми являются промышленные производства, предприятия бытового об-

служивания населения (химчистки), использующие продукцию хлорорганических производств. Диоксины и фураны являются биологически неокисляемыми веществами и не подвергаются очистке на действующих в настоящее время коммунальных и промышленных очистных сооружениях.

Существенным недостатком хлорирования (особенно для крупных и средних очистных сооружений) является необходимость обеспечения высокой степени безопасности и надежности хлорного хозяйства.

В последние годы поднимается вопрос о необходимости полного отказа от хлорирования сточных вод при их очистке. Согласно санитарных правил и норм сточные воды, сбрасываемые в водоемы, содержащие возбудителей инфекционных заболеваний бактериальной, вирусной и паразитарной природы, опасные по эпидемическому критерию, должны быть обеззаражены, а количество остаточного хлора в них не должно превышать 1,5 мг/л. Но даже небольшое количество остаточного хлора, как показали исследования, проведенные в Мосводоканал НИИпроекте, токсично для фауны водоемов, приводит к практически полному прекращению процессов их самоочищения. Беспокойство, вызванное повышенной токсичностью следов остаточного хлора и хлораминов, привело к принятию администрацией многих штатов США в конце 70-х гг. требований, ограничивающих остаточную концентрацию хлора до 0,1 мг/л.

7.4.2. Перспективы использования соединений йода и брома в качестве обеззараживающих реагентов

Кроме соединений хлора, в практике обезвреживания сточных вод могут быть использованы соединения брома и йода, обладающие окислительной активностью. Несмотря на обилие литературы, имеются противоречивые сведения о бактерицидной активности данных галогенов. Высокими окислительными свойствами обладают межгалогидные соединения. Химическое поведение хлорида брома в воде сходно с поведением хлора. BrCl в течение миллисекунд реагирует с водой, образуя гипобромовую кислоту HBrO , которая быстро соединяется с аммиаком, образуя при этом бромамины. Они далеко превосходят хлорамины в бактерицидной и противовирусной активности. В настоящее время препараты брома применяются для обеззараживания воды плавательных бассейнов, йод в качестве самостоятельного средства используется для обеззараживания воды в замкнутых системах, в частности, в системе жизнеобеспечения космических станций. Несмотря на перспективность использования соединений

брома и йода для дезинфекции сточных вод, они не нашли широкого применения, с одной стороны, из-за высокой стоимости, с другой стороны – возможности образования йод- и бромпроизводных, обладающих токсичным действием и отдаленными эффектами.

7.4.3. Озонирование воды

Наиболее распространенным химическим методом обеззараживания с использованием соединений кислорода является озонирование. Основателем технологии озонирования является Франция, которая в 1997 г. отметила столетие эффективного использования озона в водоподготовке. Расширяется применение O_3 в качестве окислителя вместо Cl_2 при обработке питьевой воды и промышленных сточных вод в США и Японии. В США получило распространение применение озона на сооружениях доочистки сточных вод после их биохимической очистки.

Благодаря высокому окислительному потенциалу озон вступает во взаимодействие со многими минеральными и органическими веществами, разрушает клеточные мембраны и стенки, окислительно-восстановительную систему бактерий и их протоплазму, приводя к инактивации микроорганизмов. Обработка сточных вод озоном на заключительном этапе позволяет получить более высокую степень их очистки, обезвредить различные токсичные соединения.

Озон является одним из наиболее сильных окислителей, уничтожающих бактерии, споры и вирусы (в частности, вирусы полиомиелита). Преимущество озонирования – под действием озона одновременно с обеззараживанием вода обесцвечивается, устраняются запахи и привкусы, улучшаются вкусовые качества. Озон не меняет натуральные свойства воды, так как не прореагировавший O_3 через несколько минут превращается в кислород (O_2). Недостаток озонирования – отсутствие эффекта последействия.

Озон получают при действии на кислород атмосферного воздуха «тихого», то есть, без искр электрического разряда в аппаратах – озонаторах при напряжении более 10 кВт. Получают O_3 непосредственно на очистных сооружениях. Полученную озono-воздушную смесь растворяют в воде, затем дозируют в обрабатываемую воду. Выход озона – 18 г из 1 м³ воздуха. Озонирование дороже хлорирования, так как это энергоемкий процесс.

Бактерицидное действие озона связано с протеканием реакций окисления – озонолиза. Вступают в реакции свободные радикалы, образующиеся при разложении озона в воде. Бактерицидное действие озона проявляется при $[O_3] > 0,1$ мг/л. При остаточной дозе O_3 равной 0,3 мг/л через 4 минуты инактивируется 99,99 % вирусов. Кишечная палочка погибает при дозе O_3 2 мг/л. Споры бактерий полностью погибают только при $[O_3] \geq 10$ мг/л. Время контакта O_3 с водой необходимое для инактивации микробов (обеззараживания) – 3 – 10 минут. Доза O_3 , необходимая для обеззараживания выбирается опытным путем пробным озонированием воды, контроль обеззараживания ведут по остаточному озону. Концентрация остаточного озона равная 0,05 – 0,1 мг/л обеспечивает бактерицидный эффект при озонировании очищенной воды. Доза озона, необходимая для обеззараживания, определяется и соотношением числа вегетативных и споровых форм и поэтому изменяется в зависимости от времени года. Зимой при дозе O_3 3 – 4 мг/л общее число бактерий уменьшается на 95 %, а коли-индекс на 100 %. Весной общее количество бактерий при той же дозе O_3 снижается только на 30 – 40 %, а коли-индекс – на 70 – 80 %. Весной и летом бактерицидная доза O_3 равна 4 – 5 мг/л. При концентрации O_3 более 3 мг/л у воды появляется ароматический запах.

Для обесцвечивания растворенных соединений расходуется 0,05 – 0,15 мг O_3 на 1 градус цветности, для коллоидных примесей до 0,5 мг. Озон хорошо устраняет запахи, вызываемые актиномицетами, плесневыми грибами, водорослями, органическими и неорганическими соединениями (устранение запаха – дезодорация). Для повышения степени обесцвечивания и дезодорации воды используют двойное озонирование.

Однако, как показывают данные большинства исследователей для инактивации вирусов в сточной воде, требуются значительно более высокие дозы озона чем для тех же микроорганизмов в чистой воде. Обеззараживание сточных вод озоном целесообразно применять после ее очистки на фильтрах или после физико-химической очистки, обеспечивающей снижение содержания взвешенных веществ не менее чем, до 3 – 5 мг/л и БПКполн до 10 мг/л.

Принципиальные трудности при обеззараживании озоном связаны с образованием токсичных побочных продуктов, низкой растворимостью озона в воде, его собственной высокой токсичностью и взрывоопасностью. Сведения по токсичности продуктов озонолиза органических соединений в воде весьма ограничены и противоречивы, т.к. идентифицирована только небольшая их часть. Озонирование сточных вод может способствовать

вторичному росту микроорганизмов, вследствие образования биоразлагаемых органических соединений в воде, являющихся доступными источниками углерода для бактерий. Кроме химического воздействия, озон проявляет себя и в качестве флокулянта, что позволяет применять его уже на стадии механической обработки воды для коагулирования взвешенных частиц.

Обработка воды озоном усложняется также его коррозионной активностью. Озон и его водные растворы разрушают сталь, чугун, медь, резину и эбонит. Поэтому все элементы озонаторных установок и трубопроводы, по которым транспортируются его водные растворы, должны изготавливаться из нержавеющей стали или алюминия. В этих условиях продолжительность службы установок и трубопроводов из стали 15 – 20 лет, а алюминия 5 – 7 лет.

7.4.4. Олигодинамия

Это метод обеззараживания воды солями тяжелых металлов. Ионы тяжелых металлов взаимодействуют с цитоплазмой клеток микробов, инактивируя ферменты, что приводит к их гибели. Для обеззараживания используют соединения серебра и меди (II). Соединения серебра проявляют бактерицидное действие при концентрации в воде более 0,04 мг/л. Эффективность действия зависит от доз и времени контакта ионов Ag^+ с водой. При дозе 0,04 – 0,2 мг/л полное обеззараживание воды достигается через 2 часа после ввода соединений серебра. Бактерицидное действие значительно увеличивается при повышении температуры. Ионы тяжелых металлов разрушают только вегетативные клетки, но не действуют на споры. Обеззараживание ведется при добавлении солей серебра, контактом воды с металлическим серебром, посеребренными зернами кварца, но лучший эффект дает электрохимическое разряжение серебряного анода.

Электрохимически приготовленная серебряная вода, по данным Л. А. Кульского, по своей бактерицидности обладает большей силой, чем применяемый на практике дезинфицирующий хлор. При введении серебра в количестве 1 мг/л в природную воду, искусственно зараженную большими дозами различных бактерий, оказалось, что полное обеззараживание наступает через 2 ч. По устойчивости к действию серебряной воды исследованные бактерии можно расположить в возрастающий ряд: стафилококки < стрептококки < бактерии брюшного тифа < бактерии дизентерии < группы кишечной палочки. Самой устойчивой к действию ионов серебра

является кишечная палочка, которая служит индикатором на чистоту обеззараживания воды. Если после очистки в воде не будет содержаться кишечной палочки, то все вышеперечисленные бактерии тем более будут отсутствовать в ней

На эффект обеззараживания сильно влияет присутствие ионов, дающих с ионами серебра труднорастворимые соединения (Cl^- , Br^{2-} , S^{2-} , I^- и др.). Лучший эффект обеззараживания достигается при обработке осветленных вод.

Дозировка серебра в воду осуществляется в специальных аппаратах – ионаторах. При обработке воды серебром его доза для каждого водоемника должна устанавливаться пробным обеззараживанием, так как она зависит от солевого состава воды.

«Серебряную воду» готовят отдельно и затем добавляют ее определенными дозами в очищаемую воду. Этим методом обеззараживается вода в санаториях, больницах, на кораблях и т. д. Она может применяться для консервирования продуктов питания, обработки артезианских скважин, колодцев, труб и лечебных целей.

Обеззараживать воду серебром можно в том случае, если она не содержит много солей и взвешенных веществ. Мутные воды обеззараживаются очень медленно с очень низким эффектом очистки.

7.4.5. Обеззараживание ультрафиолетовыми лучами

Наибольшим бактерицидным действием обладают ультрафиолетовые (УФ) лучи с длиной волны 200 – 295 мкм. Эту область ультрафиолетового излучения называют бактерицидной. Максимум бактерицидного действия наблюдается при длине волны 260 мкм. Эффект обеззараживания воды зависит от количества затраченной бактерицидной энергии, которая определяется произведением интенсивности бактерицидного облучения на продолжительность облучения. Это значит, что один и тот же эффект может быть получен при большей интенсивности и меньшей продолжительности облучения или при меньшей интенсивности и большем времени облучения.

Бактерицидное действие УФ лучей объясняется протеканием фотохимических реакций, приводящих к нарушению обмена веществ в клетке микроорганизма, образованию биологически активных веществ и коагуляции белковых макромолекул. При дозе облучения, вызывающей 100 %-ную гибель микроорганизмов наблюдается уменьшение объема клеток,

толщины клеточных оболочек, отделение оболочек от цитоплазмы. Но незначительные дозы УФ излучения стимулируют жизнедеятельность микроорганизмов.

Наличие в воде взвесей и соединений, окрашивающих воду, ведет к снижению бактерицидности УФ лучей вследствие их поглощения этими соединениями. Поэтому метод имеет недостатки: применим для вод с высокой прозрачностью и бесцветных, в основном УФ излучением обеззараживаются подземные воды; стоимость УФ обеззараживания больше, чем хлорирования.

Контроль обеззараживания ведется по бактерицидному анализу. Из всех облучаемых видов бактерий кишечного-тифозной группы наибольшей сопротивляемостью обладают кишечные палочки. Они полностью не погибают даже при 5-секундном облучении. Поэтому кишечная палочка может служить показателем эффекта обеззараживания при обработке, воды, загрязненной патогенными неспоро-образующими бактериями. В том случае, когда обеззараживанию подвергается вода, содержащая устойчивые спорообразующие бактерии (например, бациллы сибирской язвы), критерием для определения дозы облучения должна служить сопротивляемость наименее чувствительных к ультрафиолетовым лучам спорообразующих бактерий.

Создание мощных источников излучения, новые конструктивные решения УФ-установок, снабженных чувствительными датчиками, позволяющими измерять и контролировать интенсивность излучения в обрабатываемой воде и обеспечивать автоматическое регулирование интенсивности в зависимости от качества обрабатываемой воды, сделали этот метод конкурентоспособным, сравнимым по стоимости с хлорированием.

Начиная с 80-х годов эта технология интенсивно развивается для водоочистки и водоподготовки питьевых и сточных вод. В настоящее время только в Северной Америке более 1500 муниципалитетов используют ультрафиолетовое облучение для обеззараживания очищенных СВ. Крупнейшая в мире УФ-станция, производительностью более 1 млн. м³/сут., расположена в г. Калгари (Канада). Ожидается, что в ближайшие 10 лет около 25 % сточных вод в США будет обеззараживаться ультрафиолетом. Технология УФ дезинфекции СВ начала активно применяться и в России.

В Республике Беларусь так же имеется некоторый опыт эксплуатации установок по УФ-обеззараживанию сточных вод. На очистных сооружениях Мозырьского нефтеперерабатывающего завода производительностью 54 тыс. м³/сут., осуществляющих очистку сточных вод НПЗ и хозяй-

ственно-бытовых стоков в 2003 г. была внедрена технология УФ-обеззараживания биологически очищенных сточных вод. По результатам лабораторных исследований, за период эксплуатации комплекса промышленного УФ-обеззараживания (2003 – 2006 г.г.) большинство проб по числу общих колиформных бактерий, колифагов соответствовали требованиям. Однако наблюдались и отдельные случаи превышения допустимых норм, что, возможно, связано с колебаниями величины расхода сточной воды и концентрации взвешенных веществ в установке.

Данные факты свидетельствуют о том, что при использовании УФ-обеззараживания необходимо учитывать все факторы, влияющие на процесс дезинфекции. В настоящее время накоплен обширный материал по воздействию УФ-излучения на различные виды микроорганизмов, которые по устойчивости к ультрафиолету располагаются в ряд: вегетативные бактерии < вирусы < бактериальные споры < цисты простейших. При этом установлено, что УФ-излучение действует на вирусы намного эффективнее, чем хлор.

Действие ультрафиолетового облучения имеет ряд преимуществ перед хлорированием: при УФ облучении не изменяются вкус и химические свойства воды, бактерицидное действие УФ лучей намного быстрее, чем хлора, уничтожаются и бактерии и их споры, эксплуатация установок намного проще, отсутствует реагентное хозяйство, возможна полная автоматизация процесса.

Безреагентный и экологически чистый ультрафиолетовый метод обработки в сравнении с озонированием требует в два раза меньше капиталовложений и в пять раз меньше эксплуатационных затрат. Это связано с небольшими затратами электроэнергии (в 3 – 5 раз меньшими, чем при озонировании); отсутствием необходимости в специальном обслуживающем персонале; с отсутствием организации специальных мер безопасности. УФ-облучение, в отличие от окислительных технологий, не меняет химический состав воды. Степень УФ-дезинфекции не линейно, а экспоненциально растет с увеличением дозы УФ-излучения, поэтому незначительное увеличение УФ-мощности при заданном расходе обрабатываемой воды в несколько раз повышает степень дезинфекции. Многочисленные исследования показали отсутствие вредных эффектов после облучения воды даже при дозах, намного превышающих практически необходимые.

Обеззараживаемая ультрафиолетом вода должна иметь достаточную прозрачность, поскольку в загрязненных водах интенсивность проникания УФ-лучей быстро затухает. Степень влияния мутности и цветности воды

на эффект обеззараживания УФ-лучами оценивается по коэффициенту пропускания (поглощения) воды в ультрафиолетовой области. В зависимости от качества обрабатываемой воды, её назначения, колеблются дозы УФ-излучения.

Опыт эксплуатации промышленных УФ-систем на различной воде показал, что приемлемыми с эксплуатационной и энергетической точек зрения являются воды с содержанием взвешенных частиц не более 30 мг/л, цветностью не более 500 – 600, содержанием железа не более 2 – 3 мг/л. Эти характеристики определяют границу конкурентоспособности УФ-технологии дезинфекции. Необходимо отметить, что в 2004 г. в Беларуси впервые разработана и утверждена Инструкция 2.1.5.11-10-7-2004 «Санитарный надзор за обеззараживанием сточных вод ультрафиолетовым излучением».

7.4.6. Обеззараживание воды ультразвуком

Под влиянием ультразвуковых волн гибнут животные и растительные клетки, простейшие и микроорганизмы. Эффективность обеззараживания зависит от времени воздействия ультразвука на воду, интенсивности ультразвукового поля, частоты ультразвуковых колебаний, толщины слоя обрабатываемой воды и от морфологических особенностей объектов. Максимальное бактерицидное действие наблюдается при частоте колебаний 500 – 1000 кГц. Под действием ультразвука отмирают бактерии и их споры.

Бактерицидное действие ультразвука связано с его способностью образовывать вокруг объектов, находящихся в воде, полости из ничтожного размера пузырьков, которые изолируют объекты от окружающей среды, создавая вокруг них местные давления в десятки тысяч атмосфер, – явление *ультразвуковой кавитации*. Резкая смена физического состояния жидкости, происходящая с частотой ультразвука, действует разрушающе на вещества, находящиеся в ультразвуковом поле.

Полагают, что гибель бактерий обусловлена механическим разрушением клеток под влиянием условий, создаваемых ультразвуком. Нарушение жизненных функций клетки вызывается главным образом распадом белкового вещества протоплазмы.

Особенно чувствительны к ультразвуковым волнам гидры, инфузории, циклопы и другие организмы.

Установлено, что ультразвук уничтожает и более крупные организмы, которые наносят исключительный вред питьевому и техническому водоснабжению. К ним относятся видимые невооруженным глазом личинки насекомых (ручейников, хироноид и подёнок)» олигохеги, некоторые нематоды, губки, мшанки, моллюски дрейсены, пиявки и др. Многие из этих организмов поселяются на очистных сооружениях водопроводных станций, при благоприятных условиях размножаются и заселяют большие пространства. Все перечисленные виды погибают в поле ультразвуковых волн. Под действием ультразвука погибают также фауна и флора морского планктона.

Лабораторными опытами установлено, что этим методом в тонких слоях жидкости в течение 1 – 2 мин уничтожается до 95 % бактерий группы кишечной палочки. Имеются данные о бактерицидном действии ультразвуковых волн на дизентерийные палочки, сыпнотифозный вирус и др. Молоко после действия ультразвука становится стерильным.

Из-за ограниченной мощности генераторов ультразвуковых колебаний метод не нашел широкого применения.

7.5. Процессы загрязнения и самоочищения водоёмов

7.5.1. Характер и источники загрязнения водоёмов

Основным источником загрязнения водоемов являются бытовые, производственные, сельскохозяйственные и ливневые сточные воды. Кроме того, немаловажную роль в загрязнении водоемов играют смывы с площади водосбора при орошении. Часть загрязнений попадает в водоем с подземными водами и из воздуха, при купании людей и животных. Вклад каждого из этих источников в загрязнение водоема определяется конкретными условиями.

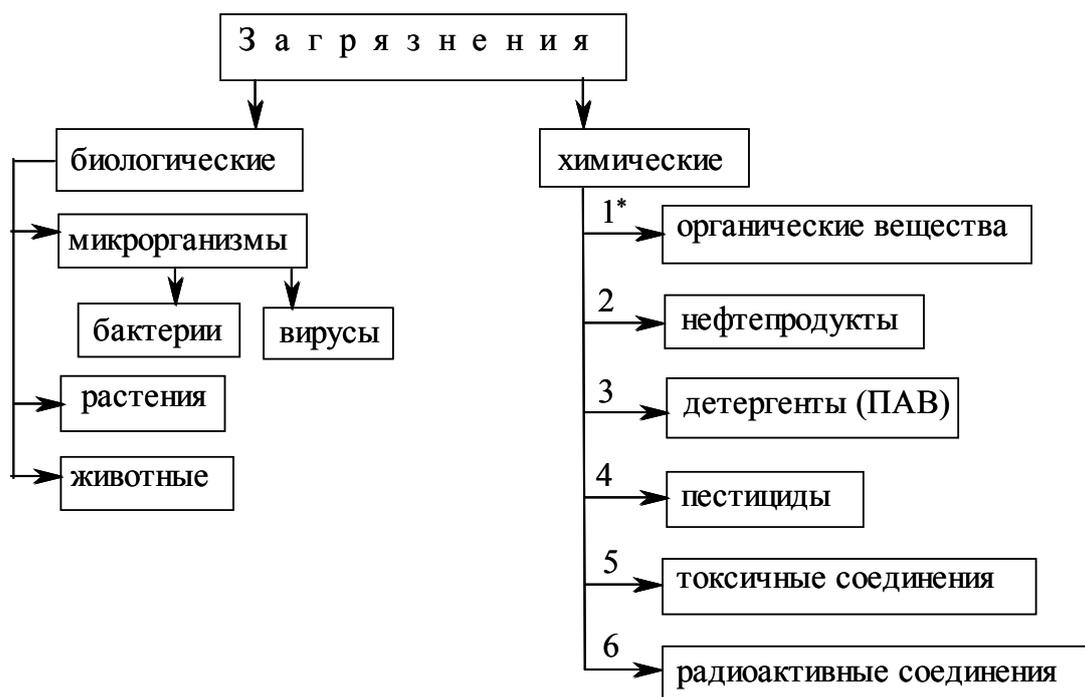
Загрязнение водоема проявляется в нарушении биологического равновесия, в создании которого принимают участие все микроорганизмы водоема. Выделяют три фазы во взаимодействии между сточными водами и водой водоема:

- 1) изменение физических, физико-химических свойств воды, токсичное действие на гидробионты;
- 2) воздействие на процессы, протекающие в биоценозах водоема;
- 3) стабилизация условий в водоеме в процессе самоочищения.

Интенсивность, характер и продолжительность воздействия поступающих в водоем загрязнений на санитарный режим, химический состав воды и условия жизнедеятельности водных организмов определяется их свойствами. Так, соединения-восстановители, легко окисляющиеся растворенным в воде кислородом, вызывают резкое нарушение санитарного режима водоема сразу же после спуска сточных вод. И, наоборот, некоторые биологически неразлагающиеся органические соединения (хлорорганические пестициды) могут обнаруживаться в воде далеко (за десятки и даже сотни километров) от места их поступления в водоем. Нарушение жизнедеятельности водных организмов, ухудшение качества воды может вызываться соединениями, продуцируемыми некоторыми группами микроорганизмов в самом водоеме.

Существует несколько классификаций видов загрязнений сточных вод с учетом их воздействия на микроорганизмы водоема.

Классификация видов загрязнения природных вод, предложенная Л. В. Григорьевой:



* - сюда относят соединения, не обладающие свойствами веществ 2 – 5 групп

В других классификациях кроме выделенных групп учитываются удобрения, продукты жизнедеятельности водных организмов и взвешенные вещества. Между этими группами нет резкого разграничения, их действие взаимосвязано и взаимно обусловлено. Одни из них могут влиять и

изменять свойства других, а в целом их действие сводится к влиянию на микроорганизмы водоема.

Загрязнения, поступающие в водоем из внешних источников, вызывают *первичное загрязнение водоема*. В то же время поступающие в водоем соединения подвергаются трансформации, видоизменяются, что сопровождается изменением их свойств и степени влияния на микроорганизмы водоема и вызывает *вторичное загрязнение водоема*. Водные микроорганизмы, аккумулирующие радиоактивные изотопы, включаются в пищевую цепь и вызывают повышение концентрации радиоактивных веществ в организмах других гидробионтов (рыб, ракообразных). После отмирания этих гидробионтов радиоактивные элементы усваиваются донными микроорганизмами или накапливаются в них. Соединения тяжелых металлов в природных водах быстро осаждаются, вызывая загрязнение донных отложений. По при изменении условий, например при увеличении или снижении рН, растворимость их может увеличиваться и они вызывают вторичное загрязнение воды водоема. Бактерии, в том числе и патогенные, попадающие в донные отложения, сохраняются в них определенное время и при перемешивании воды могут снова вымываться из иловых отложений.

7.5.2. Роль биогенных элементов в процессах эвтрофикации

Развивающиеся в большом количестве растительные и животные организмы после отмирания также вызывают вторичное загрязнение водоема, способствуя повышению содержания органического вещества в водоеме (*эвтрофикации*).

Поступление биогенных элементов (азота, фосфора, калия) происходит при смыве удобрений с полей, со сбрасываемыми при орошении коллекторно-дренажными водами, с пылью, сдуваемой с поверхности почвы. Значительное количество биогенных веществ поступает в водоемы также со сточными водами после биологической очистки. Соединения азота могут мигрировать в грунтовые воды, вызывая их загрязнение. Повышение концентрации азота и фосфора в воде водоема вызывает усиленное развитие высших водных растений, что способствует зарастанию и засорению водохранилищ, каналов и других водоемов с замедленным стоком. Для массового развития планктона, водорослей, вызывающих цветение, достаточно повышение концентрации фосфора в воде до нескольких миллиграммов в литре. Изменение качества воды во время цветения и нарушение кислородного режима при массовом отмирании фитопланктона и водной

растительности способствуют ухудшению санитарного режима водоема. В итоге этих процессов происходит увеличение органического вещества в донных отложениях и питательных веществ в толще воды, т. е. происходит эвтрофикация водоема.

Эвтрофикация водоёма приводит к зарастанию водохранилищ, каналов, водоводов высшей водной растительностью (макрофитами). В результате снижается пропускная способность сетей и каналов, наблюдается загрязнение водоема. В зарослях создаются условия для отложения личинок кровососущих насекомых, возникают трудности при ловле рыбы. Вторичное загрязнение водоема продуктами распада макрофитов сопровождается нарушением кислородного режима, сменой биоценозов, возникновением благоприятных условий для массового развития микроорганизмов планктона, обрастаний.

Для борьбы с зарастанием водоемов рекомендуются различные физические методы: скашивание растений, затенение водоема путем посадки деревьев по берегам канала. Химические методы борьбы с зарастаниями заключаются в обработке водоемов гербицидами. Биологические методы заключаются в разведении таких травоядных рыб, как белый амур, толстолобик, и животных (ондатры, нутрии).

7.5.3. Система сапробности и ее применение для оценки степени загрязнения водоемов

Для оценки санитарного состояния водоема наряду с физико-химическими и бактериологическими методами исследования используется гидробиологический метод, основанный на изучении видового и количественного состава водных организмов биоценозов. На основании полученных данных можно сделать вывод о степени и продолжительности загрязнения водоема и о его способности к самоочищению.

Водоем представляет собой единую экологическую систему, поэтому для определения его санитарного состояния изучаются группы гидробионтов, населяющие толщу воды (фито- и зоопланктон), донные отложения (бентос) и водные организмы обрастаний (перифтон). При санитарной оценке водоема наибольшее значение имеют организмы тех зон водоема, где с наибольшей напряженностью идут процессы самоочищения, т. е. население донных отложений и обрастаний.

Биологический метод исследования водоемов основан на том, что отдельные группы гидробионтов могут жить только при определенной

степени загрязнения водоема органическими веществами. Способность гидробионтов, обусловленную их физиологическими особенностями, жить в воде с определенной степенью загрязнения органическими соединениями принято называть *сапробностью*.

Экологическая характеристика различной степени загрязнения водоемов дается по зонам сапробности. В зависимости от степени загрязнения воды выделяют следующие зоны сапробности: *полисапробную* (*p*); *α-мезосапробную* (*αm*), *β-мезосапробную* (*βm*) и *олигосапробную* (*o*). Иногда выделяют пятую зону – *катаробную* (*k*), соответствующую самым чистым водам.

Полисапробная зона (зона сильного загрязнения) соответствует свежему загрязнению водоема бытовыми сточными водами. Она характеризуется наличием большого количества сложных белковых соединений. Свободный кислород отсутствует, поэтому протекают биохимические процессы, имеющие восстановительный характер. В результате разложения органических соединений образуются сероводород, метан, диоксид углерода, аммиак. Основное население этой зоны представлено большим количеством бактерий. Численность их может достигать миллиона и более в 1 мл воды. Наряду с бактериями в этой зоне развиваются бесцветные жгутиковые, грибы, в иле находятся малощетинковые черви – тубифициды. Общее количество видов 30 – 36, возможны колебания видового состава в зависимости от времени года.

α-Мезосапробная зона характеризуется большей степенью распада органических веществ. В воде появляется небольшое количество кислорода, который обуславливает протекание окислительно-восстановительных процессов. В результате распада белковых соединений содержится большое количество аминокислот, аммиака. Сероводород и диоксид углерода присутствуют в незначительном количестве. В этой зоне появляются фотосинтезирующие формы микроорганизмов. Количество бактерий исчисляется сотнями тысяч в 1 мл. Широко распространены жгутиковые, грибы, инфузории. Встречаются некоторые виды сине-зеленых и зеленых водорослей и коловратки. В иле находятся тубифициды. Общее число видов 70 – 76.

β-Мезосапробная зона характеризуется наличием продуктов минерализации органических соединений – аммонийных солей, нитратов, нитритов. Содержание органических веществ невелико. В воде имеется достаточное количество растворенного кислорода, характер протекающих процессов – окислительный. По сравнению с предыдущими зонами резко уве-

личивается количество видов (116 – 133) с одновременным уменьшением количества особей одного вида. Количество бактерий исчисляется десятками тысяч в 1 мл. Показательным для зоны является преобладание зеленых, диатомовых, сине-зеленых водорослей. Широко представлены коловратки, инфузории, низшие ракообразные, насекомые, рыбы. Эта зона соответствует качеству воды прудов, водохранилищ со стабильным санитарным режимом, рек.

Олигосапробная зона – зона чистой воды – характеризуется окончанием окисления органических веществ, поступивших в водоем. Азот присутствует преимущественно в форме нитратов. Вода может быть пересыщена кислородом. Разнообразен видовой состав водных организмов (более 163). Количество бактерий невелико (до 1000 в 1 мл).

Катаробная зона отличается крайне незначительным содержанием органических веществ. К этой зоне относятся грунтовые, пластовые, минеральные воды, очищенные природные воды, обработанные хлором, озоном.

В классической системе сапробности не учитывается влияние токсичных веществ, попадающих в водоем, на жизнедеятельность микроорганизмов – биоиндикаторов загрязнения, так как зоны сапробности характеризуются отношением микроорганизмов к количеству растворенного кислорода. Поэтому для оценки влияния токсичных веществ на процесс самоочищения водоема В. И. Жадиным были предложены три шкалы оценки загрязнения: по степени сапробности, токсобности и сапро-токсобности. *Токсобность* характеризует свойство водных организмов выживать в водах с различной степенью загрязнения токсичными веществами. Аналогично зонам сапробности выделяются поли-, мезо- и олиготоксобные зоны. Водоемы или их зоны, в которых невозможна жизнедеятельность водных организмов из-за высокой степени загрязнения токсичными примесями, относятся к гипертоксобным.

7.5.4. Роль различных групп микроорганизмов в самоочищении водоёма

Сточные воды, попадая в водоем, способствуют увеличению мутности воды, изменению ее химического состава, рН, уменьшению содержания растворенного кислорода, снижению окислительно-восстановительного потенциала, резкому увеличению количества микроорганизмов, среди которых могут быть и патогенные. Нарушение нор-

мального режима водоема, прежде всего, проявляется в значительном поглощении растворенного кислорода. Сточные воды несут иногда порядка нескольких г/л взвешенных веществ. Производственные сточные воды часто содержат вещества, губительные для водных организмов. Бытовые сточные воды вносят в водоемы органические соединения и являются источником патогенных микроорганизмов и гельминтов.

Самоочищение водоема происходит под действием

1. физических процессов: разбавление, осаждение грубодисперсных примесей;
2. физико-химических процессов: коагуляции коллоидов;
3. химических процессов: гидролиз, окислительно-восстановительные процессы;
4. биологических процессов.

В процессе самоочищения от органических веществ основная роль принадлежит биологическим факторам. В водоемах с проточной водой самоочищение осуществляется быстрее, чем в водоемах с замедленным стоком. Это связано с лучшей аэрацией воды и большей скоростью окисления органических веществ.

Донные отложения водоемов также подвергаются биохимическому распаду, но характер протекания этих процессов иной, чем в толще воды. Донный ил является хорошим сорбентом органических веществ, и на его поверхности происходят интенсивные биохимические процессы. Выделяют три группы биоценоза дна:

- накопители органического вещества;
- минерализаторы;
- захоронители.

В малозагрязненных водоемах население дна представлено, в основном, минерализаторами (до 90 %). В искусственных каналах, облицованных щебнем, бетоном, создаются условия для развития гидробионтов-накопителей. Минерализация органических веществ в них затруднена. Условия для накопления органических веществ создаются и в водохранилищах.

С увеличением содержания органических веществ в водоеме происходит интенсивное развитие микрофлоры, состоящей из микроорганизмов-минерализаторов. Скорость и интенсивность процесса самоочищения увеличивается при увеличении температуры.

Процесс самоочищения водоема при значительном загрязнении происходит через все зоны сапробности с соответствующей сменой биоценозов.

Разложение органических веществ в аэробных условиях осуществляется микроорганизмами, окисляющими сложные органические соединения углерода, азота, серы, фосфора, железа и других элементов в простые неорганические формы. В анаэробных условиях образуются продукты распада, которые могут обладать большей токсичностью, чем исходные. Основная роль в самоочищении водоема от органических биологически разлагаемых веществ принадлежит бактериям. Кроме них в этом процессе участвуют водоросли, грибы, простейшие.

Процесс биологического самоочищения водоема осуществляется всем сообществом гидробионтов, образующих единую экологическую систему.

Загрязнение водоема токсичными примесями или любое нарушение целостности этой системы способствует замедлению или полному прекращению процесса самоочищения. Активность биологического самоочищения зависит от воздействия факторов внешней среды, но способность к самоочищению не безгранична.

Факторами, определяющими протекание процесса самоочищения, являются:

1. кислородный режим водоема;
2. pH;
3. окислительно-восстановительный потенциал.

При концентрации кислорода менее 0,1 – 0,5 мг/л изменяется направленность биохимических процессов.

Для нормальной жизнедеятельности водных организмов, участвующих в процессе самоочищения, необходимо присутствие таких биогенных элементов, как азот и фосфор. Практически полное отсутствие азота в воде наблюдается иногда в период массового развития водорослей, что создает неблагоприятные условия для бактериального окисления безазотистых органических веществ, поступающих в водоем.

Роль зоопланктона в процессе самоочищения заключается в снижении биомассы и продукции фитопланктона. Одновременно продукты жизнедеятельности зоопланктона способствуют стимулированию процесса фотосинтеза и приросту биомассы фитопланктона. Таким образом, зоопланктон определенным образом регулирует количество фитопланктона в водоеме. Чем быстрее регенерируются биогенные вещества, содержащиеся в бактериях, в результате жизнедеятельности животных организмов, тем более интенсивно идет процесс самоочищения.

В процессе самоочищения важную роль играет высшая растительность. Водные растения способствуют улучшению санитарного режима водоема, являются энергичными потребителями неорганических форм биогенных элементов. Но при массовом их развитии происходит засорение водоема (канала, водохранилища) и в период отмирания наблюдается самозагрязнение водоема растительными остатками.

Большую работу по разложению органических веществ выполняют микроорганизмы обрастаний. Роль водорослей заключается в продуцировании кислорода и создании благоприятных условий для микроорганизмов, окисляющих органические вещества. Кроме того, некоторые водоросли сами используют органические соединения в качестве питательных веществ. Простейшие способствуют удалению тонкой взвеси и коллоидных примесей, а также уничтожают бактерии. Коловратки, низшие ракообразные способствуют коагуляции и осаждению взвешенных веществ. Микроорганизмы способны аккумулировать радиоактивные изотопы.

Попадающие в водоем пестициды, ПАВ, соли тяжелых металлов способствуют ингибированию процессов биологического самоочищения, а при достаточно высоких концентрациях вызывают отмирание организмов биоценоза.

В процессе самоочищения водоема некоторые легкоокисляющиеся органические вещества могут подвергаться химическому окислению. Но основная часть органических загрязнений удаляется из воды в результате биохимического окисления. Завершается процесс самоочищения нитрификацией.

7.5.5. Самоочищение от патогенной микрофлоры

В сильно загрязненных сточных водах, особенно в присутствии токсичных соединений, патогенные микроорганизмы отмирают довольно быстро. Время их выживания колеблется от нескольких часов до нескольких суток. При разбавлении сточных вод действие неблагоприятных факторов снижается. В отсутствие хорошо развитой микрофлоры и микрофауны в водоеме патогенные микроорганизмы могут сохраняться в течение нескольких месяцев. Длительность выживания микроорганизмов возрастает при низкой температуре.

Некоторые патогенные микроорганизмы сохраняют способность к размножению даже в воде водоемов, образуют споры. Выделяют следую-

щие группы факторов, обуславливающих сроки выживания патогенных микроорганизмов в воде:

- биологические особенности возбудителей заболевания;
- количество попадающих в водоем микроорганизмов;
- одновременное попадание в водоем биологического субстрата их естественного обитания;
- особенности водоема;
- температурный фактор;
- комплекс гидрометеорологических факторов;
- сопутствующая микрофлора и гидробионты.

При большом бактериальном загрязнении воды патогенными микроорганизмами срок их выживания в водоеме увеличивается. Этому же способствует поступление в водоем частиц биологического субстрата, на котором развиваются патогенные микроорганизмы. Такие патогенные микроорганизмы, как возбудители дизентерии, холерный вибрион, переносят замораживание, поэтому вспышка инфекционных заболеваний может произойти в теплый период следующего года. В процессе самоочищения водоемов и при биологической очистке сточных вод значительную роль играют бактериофаги. Сильным бактерицидным действием обладают продукты жизнедеятельности некоторых водорослей и грибов.

Патогенные микроорганизмы поедаются простейшими: реснитчатыми инфузориями, амебами, коловратками, ракообразными и червями.

Мощным биологическим фактором самоочищения водоемов и почвы является микроорганизм – *Bdellovibrio bacteriovorus* «бактериопиявка», выделенный из почвы. Этот микроорганизм обладает высокой бактерицидной активностью по отношению ко многим видам бактерии, в том числе и патогенным. В отличие от бактериофагов, которые тоже играют заметную роль в процессах бактериального самоочищения водоемов, бделловибрио не обладает специфичностью действия, использует для питания не только живых, но и мертвых бактерий.

РАЗДЕЛ 8. ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ВОДОПРОВОДНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЯХ

8.1. Влияние деятельности гидробионтов на работу очистных сооружений водопровода

8.1.1. Цветение водоёма,

его влияние на работу очистных сооружений водопровода и меры борьбы с ним

Вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности микроорганизмов, как и сами микроорганизмы, могут стать причиной ухудшения качества воды, особенно в водоемах с замедленным стоком, которые работают как гигантские отстойники. Возможны также нарушения в работе гидротехнических сооружений. Наиболее частыми проявлениями жизнедеятельности микроорганизмов, которые затрудняют процесс самоочищения в водоемах, эксплуатацию водозаборов и систем охлаждения, вызывают изменение качества воды, являются цветение водоемов, обрастания, появление запахов и привкусов у воды.

Для водохранилищ, как и для озер, характерным является массовое развитие водорослей (цветение водоема). Это явление можно рассматривать как новый фактор самозагрязнения водоема. В глубоких водоемах цветение обычно происходит в верхних слоях, в мелководных — по всей глубине. При цветении преобладает один или два вида микроорганизмов. Цветение длится некоторое время, а затем пропадает. Оно может быть вызвано различными водорослями. В начале весны наблюдается цветение диатомовыми водорослями, при этом вода приобретает желтовато-коричневый цвет. В середине лета часто наблюдается цветение водоемов сине-зелеными водорослями, которые придают воде голубовато-зеленый цвет и неприятный привкус и запах.

Цветение, вызываемое сине-зелеными водорослями, является особенно значительным по размерам и влиянию на режим водохранилищ. Массовому развитию сине-зеленых водорослей способствует:

- повышение концентрации биогенных элементов,
- достаточно высокая температура воды,
- инсоляция,
- ухудшение кислородного режима.

Основная масса сине-зеленых водорослей развивается в водоеме на глубине 2 – 3 м. В летний период сине-зеленые водоросли в водохранилищах могут составлять до 90% общей массы фитопланктона. В местах скопления сине-зеленых водорослей обитают только коловратки, количество бактерий-сапрофитов резко снижается. Во время нагонов ветром в прибрежной зоне водохранилищ образуется сплошная масса водорослей, в которой биомасса сине-зеленых водорослей достигает сотен килограммов на 1 м³. Водоросли выделяют особые антибиотические вещества, токсичные

не только для бактерий, но и для других гидробионтов, а также для домашних животных и человека. В 1 кг сырой массы водорослей обнаруживают до 14 – 15 мг фенолов.

При массовом развитии водорослей затрудняется работа водозаборных сооружений, ухудшается фильтрация воды. Малые размеры клеток водорослей (4 – 7 мкм) делают неэффективным применение микропроцеживания. Водоросли образуют на поверхности фильтров слизистую, непроницаемую для воды пленку, поэтому необходима частая промывка фильтров. Запахи и привкусы, появляющиеся у воды в период цветения, при применении обычной технологической схемы очистки питьевой воды не устраняются.

Резкое нарушение санитарного режима водоема наблюдается и при массовом отмирании водорослей. При распаде сине-зеленых водорослей в результате деятельности протеолитических и аммонифицирующих бактерий повышается содержание аммонийного азота, диоксида углерода, резко снижается содержание растворенного кислорода, что является причиной массовой гибели рыб.

Профилактика цветения заключается в предупреждении загрязнения водоема биологически разлагаемыми органическими веществами, биогенными элементами.

Биологические методы борьбы с цветением заключаются в создании искусственных поверхностей обрастания в зоне поступления воды в водохранилище для интенсификации процессов биологического самоочищения. Практикуется также создание условий для развития высшей водной растительности, являющейся потребителем биогенных веществ.

Физические методы борьбы с цветением заключаются в искусственном замутнении воды глиной, аэрации, применении всасывающих устройств для удаления водорослей. Для выделения водорослей в системах технического водоснабжения, в небольших водоемах и резервуарах возможно применение коагуляции сульфатом алюминия.

Химические методы борьбы с цветением заключаются в обработке водоемов пестицидами, сульфатом меди. Токсичность этих соединений для других водных организмов ограничивает использование их в широких масштабах.

Перспективным методом борьбы с цветением водоемов является биологический, основанный на использовании микроорганизмов-антагонистов водорослей. Выделено 25 антагонистов сине-зеленых водорослей. Определенную роль играет прогнозирование времени и интенсив-

ности цветения.

8.1.2. Влияние гидробионтов на работу гидротехнических сооружений.

Работе сооружений технического и питьевого водопровода наносят большой вред микроорганизмы обрастаний. Они вызывают засорение и обрастание водозаборных сооружений, внутренних стенок труб, вызывая их сужение. В теплообменных установках нарушается режим теплообмена. Попадание в воду живых или погибших микроорганизмов повышает концентрацию взвешенных веществ, появляются запахи и привкусы.

На формирование обрастаний, их характер и интенсивность влияют:

- химический состав воды,
- ее температура,
- скорость потока,
- количество растворенного кислорода,
- содержание питательных веществ,
- свойства материала, контактирующего с водой.

В чистых водах обрастания чаще всего обусловлены железобактериями, серобактериями, водорослями, моллюсками, губками, мшанками. При малом количестве питательных веществ в воде микроорганизмы планктона тоже вызывают обрастания. Теплообменная аппаратура, гидротехнические сооружения также подвержены обрастаниям железобактериями. Присутствие сероводорода в воде создает условия для развития серобактерий, окисляющих его до серы или сульфатов. Для полисапробной зоны характерно развитие зооглейных форм бактерий, образующих слизистые скопления.

Максимальное развитие организмов обрастаний наблюдается при температуре, близкой к оптимальной для данной группы. Так, некоторые виды железобактерий развиваются при низкой температуре воды. Большинство же микроорганизмов обрастаний является мезофилами с температурными оптимумами 15 – 20 и 35 – 37 °С. Изменение температуры сопровождается сменой микроорганизмов обрастаний. При понижении температуры в загрязненных водах преобладают нитчатые бактерии и грибы. Летом грибы в обрастаниях практически отсутствуют. Быстрее всего развиваются в обрастаниях нитчатые и зооглейные бактерии.

При использовании воды, загрязненной органическими веществами, для охлаждения промышленных установок обрастания зооглейными бак-

териями могут развиваться в теплообменной аппаратуре уже через 10 ч, нитчатыми – через 36 ч.

В водах, содержащих сероводород, развиваются серобактерии, представляющие собой нити, плавающие в воде. Эти бактерии окисляют сероводород до свободной серы, которая откладывается в их клетках. При значительной концентрации сероводорода образуются пучки этих нитей, вызывающие механическую закупорку труб. Содержание в охлаждающей воде повышенного количества сульфатов создает предпосылки для массового развития бактерий, восстанавливающих сульфаты до сероводорода и сульфидов, которые вызывают сильную коррозию металлических труб.

Обрастания в водопроводной сети и теплообменной аппаратуре чаще всего вызываются железобактериями. Эти бактерии относятся к автотрофам, и поэтому они живут в водах, содержащих незначительное количество органических веществ. Они поглощают из воды соединения железа (II) и окисляют их до железа (III):



Среди железобактерий встречаются нитчатые формы, выделяющие образующийся гидроксид железа (III) в слизистую оболочку, общую для всей нити; и одноклеточные формы, у которых гидроксид железа откладывается в виде спиральных ниток вне клетки. Образующийся гидроксид железа (III) снижает вкусовые качества воды. При концентрации железа в воде выше 0,8 – 1,0 мг/л и при благоприятных условиях развивающиеся в трубах железобактерии могут вызвать полное зарастание внутренней поверхности. Железобактерии могут развиваться и в водопроводной сети. Кроме того, они способствуют быстрому исчезновению остаточного хлора, тем самым снижают его обеззараживающее действие.

Прикрепленные водоросли не приносят ощутимого вреда подводным сооружениям. Значительно больший вред оказывают водоросли планктона, вызывающие во время цветения водоема закупорку труб. Из животных наибольший вред приносит моллюск дрейссена, вызывающий обрастание водоприемных сооружений и водоводов.

Наиболее эффективные мероприятия по борьбе с обрастаниями заключаются в изменении нежелательных свойств воды (обезжелезивание, удаление сероводорода, снижение возможности поступления органических веществ), предотвращение цветения и массового развития высшей водной растительности в водоеме – источнике водоснабжения.

Для удаления обрастаний в трубопроводах применяются промывка горячей (45 °С) водой и различные виды химического воздействия: хлорирование, введение веществ, вызывающих отмирание микроорганизмов обрастаний.

Для борьбы с биологическими обрастаниями, вызываемыми зооглейными, нитчатými бактериями, грибами, дрейссеной, применяют хлорирование воды. Развитие водорослей предотвращается обработкой воды сульфатом меди (II) (0,2 – 0,4 мг/л Cu^{2+}).

В воде, поступающей на водопроводные очистные сооружения, содержатся микроорганизмы, для которых водоем является естественной средой обитания (бактерии – сапрофиты и автотрофы, водоросли, простейшие и др.). В ней могут обнаруживаться и патогенные формы. Часть из них, сорбированные частицами грубодисперсных примесей, выделяется из воды в процессе отстаивания. Важным условием улучшения качества воды при этом является присутствие достаточного количества растворенного кислорода. Появление участков с кислородным дефицитом обуславливает развитие анаэробных процессов разложения органических веществ, которые сопровождаются образованием соединений с неприятным запахом. Предварительное хлорирование воды перед обработкой способствует снижению численности микроорганизмов. При коагулировании воды микроорганизмы сорбируются растущими хлопьями и переходят в осадок. До и после фильтрования в воде может оставаться до 10 % жизнеспособных бактериальных клеток. Возможность присутствия патогенных бактерий и вирусов делает необходимым обеззараживание воды.

Высокая эффективность задержки бактерий наблюдается в контактных осветлителях. Фильтрование воды через осветлитель совмещается с контактной коагуляцией взвешенных частиц. При этом происходит задержка микроорганизмов вместе с грубодиспергированными и коллоидными примесями.

8.1.3. Микробиологическая коррозия

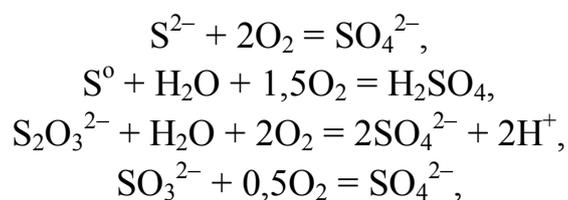
Биологическая, или микробная коррозия – процесс разрушения материалов под влиянием грунта или электролитов, ускоренный микроорганизмами. Роль микроорганизмов в процессах коррозии сводится к ускорению деполяризации катода путем ферментативного переноса электронов, выделению коррозионных продуктов обмена и образованию пар дифференциальной аэрации.

Многие виды бактерий – активные коррозионные агенты. Микроорганизмы обрастаний часто вызывают или усиливают коррозию металлов. Если микроорганизмы выделяют вещества, способные вызывать или усиливать коррозию металла, например кислоты, то разрушение его может происходить на некотором удалении от места массового развития микроорганизмов. Продукты выделения микроорганизмов, например, диоксид углерода, могут вызывать коррозию бетона. При транспортировке сточных вод по трубам создаются условия для развития анаэробов, например бактерий, восстанавливающих сульфаты, что сопровождается образованием таких коррозионных агентов, как сероводород. Некоторые виды плесневых грибов (*Penicillium*, *Aspergillus*) и актиномицетов вызывают коррозию натурального каучука.

Коррозия в аэробных условиях. Коррозия в аэробных условиях возникает при наличии достаточного количества кислорода в воздушном пространстве или в воде (в растворенном виде). Аэробной коррозии подвержены железобетонные и металлические трубопроводы и сооружения из металла и бетона.

Основные агенты микробной коррозии в данных условиях – серобактерии, тионовые и нитрифицирующие бактерии, железобактерии.

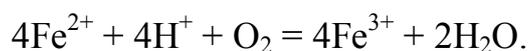
В результате жизнедеятельности тионовых бактерий в качестве конечного продукта метаболизма выделяется серная кислота



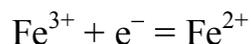
создающая агрессивную среду, которая служит причиной коррозии металла.

Коррозионность среды при понижении pH объясняется увеличением концентрации ионов H^+ , поддерживающих катодную реакцию.

Однако роль тионовых бактерий в коррозии металла не ограничивается созданием агрессивной среды. Тиобациллы вида *Thiobacillus ferrooxidans* способны окислять Fe(II) до Fe(III) по реакции:



Образующееся трехвалентное железо выступает как активный окислитель, способный принимать электроны с поверхности металла

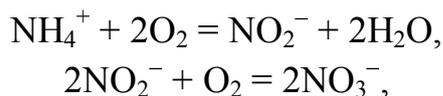


и играть роль деполяризатора. Образующееся Fe^{2+} снова окисляется тиобактериями. Такой циклический процесс способен постоянно поддерживать коррозию металла.

С деятельностью тионовых бактерий связано и разрушение бетонных сооружений. Развиваясь на бетонной поверхности, тионовые бактерии снижают pH контактирующей с бетоном воды путем выделения кислоты. В кислой среде защитная пленка карбоната кальция разрушается. Это создает возможность диффузии воды вглубь бетона и растворения его компонентов. Кроме того, продукты жизнедеятельности тионовых бактерий – сульфаты – участвуют в образовании в бетоне так называемой «цементной бациллы» – гидросульфатоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Это соединение способно расширяться в 2 – 2,5 раза, что приводит к разрушению бетона.

Под действием тионовых бактерий разрушаются не только металлы и бетон, но и сплавы, содержащие серу, а также резина, поскольку в ней после вулканизации содержится сера.

Нитрифицирующие бактерии могут быть причиной коррозии пористых материалов на основе цемента. Окисляя аммиак, они продуцируют азотную кислоту



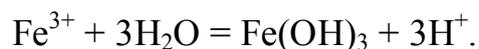
которая реагирует с CaCO_3 бетона, переводя его в хорошо растворимую форму $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В данном случае коррозия бетона проявляется в образовании альвеол или шелушении поверхности бетона.

С деятельностью железобактерий связывают микробную аэробную коррозию водопроводных труб. Поселяясь в трубах, они образуют на их стенках слизистые скопления, обладающие высокой механической прочностью и поэтому не смываемые током воды. Прочность этих скоплений обусловлена волокнистой структурой оболочек железобактерий.

Коррозия начинается с появления на внутренней поверхности трубы желтых или темно-коричневых налетов, или каверн, состоящих из гидроксида трехвалентного железа. Каверны возникают, как правило, на неров-

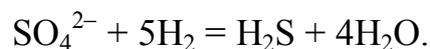
ностях труб. Участки труб под кавернами оказываются изолированными от воды и доступ кислорода к ним затруднен. Напротив, участки омываемые водой, аэрируются хорошо. Таким образом, развитие железобактерий приводит к образованию на поверхности труб зон с различной степенью аэрации. На участках труб покрытых кавернами и свободными от них устанавливаются различные значения электродных потенциалов, что приводит к возникновению коррозионного тока. Участки под кавернами функционируют как аноды. Хорошо аэрируемые участки являются катодами.

Деятельность железобактерий приводит к окислению Fe(II) в Fe(III) и к его гидролизу



Образование Fe(OH)₃ сопровождается снижением pH, т.е. созданием коррозионной среды. Кроме того, в результате интенсивного потребления железобактериями кислорода и роста отложений Fe(OH)₃ анаэробные условия на анодных участках усугубляются, что ведет к увеличению разности потенциалов между катодом и анодом, и, следовательно, к ускорению процесса коррозии.

Коррозия в анаэробных условиях. Коррозию в анаэробных условиях вызывают сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfovibrio*, развивающиеся при pH 6,8 – 8 при наличии в среде сульфатов, источников электронов и питания. Будучи строгими анаэробами, эти бактерии часто обнаруживаются в средах, богатых кислородом, где они обитают в ассоциации с аэробными (часто слизиобразующими) бактериями, создающими необходимые условия для анаэробнозиса. Молекулярный водород, образующийся на катодных участках, используется данными бактериями для восстановления сульфатов



Выделяющийся сероводород способен связывать двухвалентное железо и восстанавливать Fe(OH)₃ с образованием плотного осадка FeS.

Таким образом, сульфатредуцирующие бактерии способствуют процессу коррозии, ускоряя деполяризацию катода и выделяя коррозионный продукт – сероводород.

Способы защиты от микробиологической коррозии. Специальных средств защиты от микробиологической коррозии не существует. Защитные битумные или полимерные покрытия, а также защитные пленки обеспечивают изоляцию металлической поверхности от воды, а, следовательно,

и от микробного воздействия. В некоторых случаях используются бактерицидные или бактериостатические вещества. Например, эффективным бактериостатом для сульфатредуцирующих бактерий служит кислород, поэтому усиление аэрации способствует замедлению коррозии, вызванной сульфатредуцирующими бактериями. Как мера предотвращения коррозии этого типа может быть использовано подщелачивание среды (когда это возможно), так как рост и развитие сульфатредуцирующих бактерий полностью подавляются при $\text{pH} > 9$.

РАЗДЕЛ 9. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ МИКРООРГАНИЗМОВ

Полная биологическая очистка сточных вод является эффективным способом предотвращения загрязнения водоемов биохимически разлагаемыми органическими соединениями. Сущность ее заключается в разложении органических веществ, содержащихся в сточных водах, в результате жизнедеятельности микроорганизмов. На очистных сооружениях городской канализации биологической очистке подвергаются бытовые и производственные сточные воды. Последние по мере необходимости, например при наличии токсичных соединений, подвергаются предварительной обработке.

Разложение органических веществ в процессе биологической очистки может происходить в аэробных и анаэробных условиях. Аэробные процессы обычно используются для окисления загрязнений, остающихся в сточной воде после отстаивания. Окисление аэробными микроорганизмами осуществляется:

- в естественных условиях – биологические пруды, поля орошения, поля фильтрации.
- на искусственных очистных сооружениях – аэротенки, биофильтры, аэрофильтры.

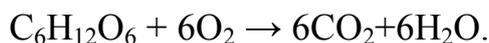
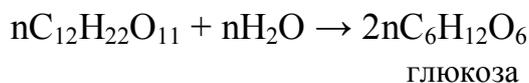
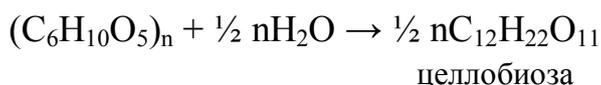
Анаэробные биохимические процессы используются для разложения осадка сточных вод и иногда в качестве предварительной ступени очистки концентрированных производственных сточных вод. Этот способ обработки осадка сточных вод называется сбраживанием, которое осуществляется в септиках, двухъярусных отстойниках и метантенках.

9.1. Аэробные процессы очистки сточных вод

9.1.1. Окисление органических веществ в аэробных условиях

Органические вещества имеют предварительный и основной пути окисления. Предварительное разрушение органических соединений происходит в результате гидролиза или окисления их до таких веществ, которые затем вступают на основной путь биохимического окисления.

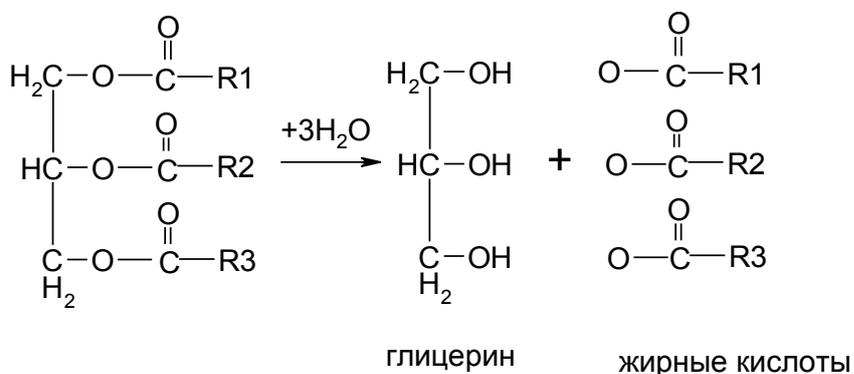
Разложение целлюлозы начинается с ферментативного гидролиза вначале до дисахарида целлобиозы, а затем – до глюкозы:



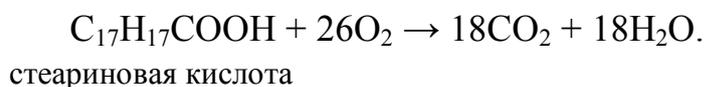
Разложение целлюлозы в аэробных условиях осуществляется рядом бактерий, актиномицетами и грибами.

Пектиновые вещества, входящие в состав оболочек растительных клеток и заполняющие межклеточное пространство, по своей химической природе являются сложными полимерными соединениями. В аэробных условиях они разрушаются некоторыми плесневыми грибами. Окисление пектиновых веществ тоже идет в две стадии. Сначала в результате ферментативного гидролиза образуются менее сложные водорастворимые соединения, которые затем окисляются до диоксида углерода и воды.

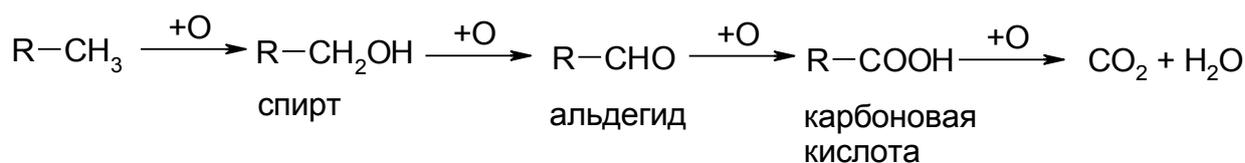
Разложение жиров начинается с их гидролиза под влиянием фермента – липазы, содержащейся во многих микроорганизмах – пигментных бактериях, актиномицетах, плесневых грибах родов *Aspergillus* и *Penicillium*:



Трехатомный спирт – глицерин быстро окисляется до диоксида углерода и воды. Высшие жирные кислоты, не растворимые в воде, окисляются значительно труднее и медленнее. Под воздействием микроорганизмов в аэробных условиях они окисляются до диоксида углерода и воды:



Некоторые микроорганизмы в аэробных условиях разлагают **углеводороды** с различной длиной углеродной цепи, от метана до сложных углеводородов нефти. Группа метаноокисляющих микроорганизмов под действием ферментов трансформирует метан в диоксид углерода и воду. Углеводороды с большим числом углеродных атомов окисляются другими группами бактерий по различным механизмам. Основным путем можно представить схемой



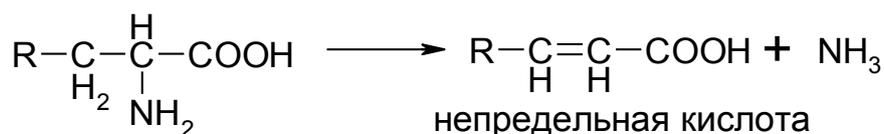
Многие **соединения ароматического ряда**, например фенол и его гомологи, являются токсичными по отношению к микроорганизмам. Но существуют специфические микроорганизмы из групп микобактерий, бацилл, способные разлагать эти соединения при определенной концентрации их в окружающей среде. На деятельности этих микроорганизмов основан биохимический метод обесфеноливания воды. Наиболее полно и быстро окисление этих соединений происходит в воде при достаточном количестве кислорода. В этих условиях соединения ароматического ряда разлагаются до диоксида углерода и воды без образования промежуточных продуктов.

Азотсодержащие органические соединения широко распространены в природе, так как азот входит в состав белков. Белки непосредственно не могут усваиваться микроорганизмами. Однако некоторые группы микроорганизмов обладают способностью выделять во внешнюю среду протеолитические экзоферменты, которые гидролизуют белки с образованием соединений с меньшей молекулярной массой, способных проникать через оболочку клетки

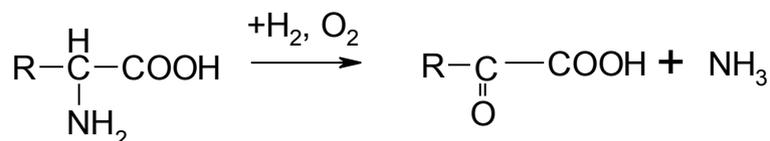


Образовавшиеся аминокислоты под влиянием других микроорганизмов, содержащих фермент трансаминазу, подвергаются дезаминированию, т. е. разложению с выделением аммиака. Оно осуществляется различными путями.

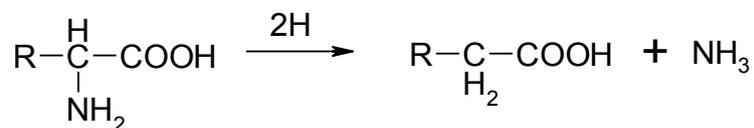
Прямое дезаминирование:



Окислительное дезаминирование:



Восстановительное дезаминирование:



Процесс разложения продуктов гидролиза белковых соединений микроорганизмами с образованием аммиака называется *аммонификацией*, а микроорганизмы – *аммонификаторами*.

Окисление белковых соединений происходит до конца с образованием аммиака, диоксида углерода, воды. Если в белках содержится сера, то в качестве промежуточных соединений образуются еще меркаптаны (тиоспирты), а при полном распаде образуется сероводород.

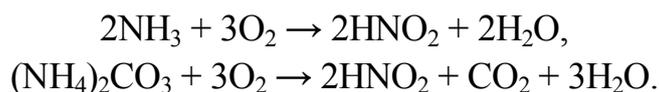
Карбамид (мочевина) представляет собой продукт белкового обмена у животных и человека. Под действием фермента уреазы карбамид гидролизуется уробактериями с образованием аммиака и диоксида углерода:



Разложение карбамида осуществляется в основном аэробными микроорганизмами. Образующийся карбонат аммония подвергается гидролизу

с образованием гидрокарбоната аммония и гидроксида аммония. Наличие этих соединений обуславливает буферные свойства сточной жидкости.

Нитрификация. Аммиак, образовавшийся в результате разложения азотсодержащих органических соединений, используется в качестве энергетического материала нитрифицирующими бактериями. Энергия, необходимая для жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий, получается в результате ферментативных реакций окисления аммиака и солей аммония кислородом:



Азотистая кислота в присутствии достаточного количества кислорода окисляется другой группой микроорганизмов – нитрифицирующими бактериями до азотной кислоты:



Этот процесс протекает при энергичной аэрации.

Процессы окисления аммиака и азотистой кислоты называются нитрификацией, а бактерии – нитрифицирующими или нитрификаторами. На первой стадии нитрификации образуются нитриты, а на второй – нитраты. При недостаточной щёлочности воды, образующиеся при нитрификации азотистая и азотная кислоты, могут вызывать разрушение подводных бетонных сооружений.

Разложение серосодержащих соединений. Сера входит в состав некоторых белков. При гидролитическом распаде белков она восстанавливается до сероводорода, который представляет собой токсичное соединение для многих групп микроорганизмов. Но в водоемах и почве встречаются серобактерии, окисляющие восстановленные соединения серы до свободной серы и сульфатов. Эти бактерии живут при высоких концентрациях сероводорода в окружающей среде. Сероводород для них служит источником энергии для синтеза органического вещества.

Окисление сероводорода осуществляется в два этапа.

1. При достаточном количестве сероводорода образуется свободная сера, которая откладывается в клетках серобактерии в виде включения:

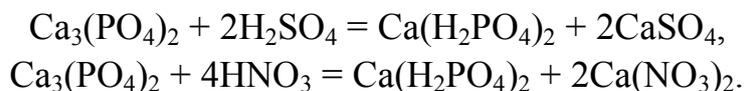


2. При снижении концентрации сероводорода в окружающей среде идет окисление серы до сульфатов:



К серобактериям, окисляющим сероводород через образование свободной серы, относятся бесцветные и пурпурные серобактерии. Пурпурные серобактерии (сем. *Thiorodaceae*) содержат пигмент бактериопурпурин. Они способны получать энергию путем фотосинтеза. Группа тионовых бактерии окисляет сероводород непосредственно до сульфатов.

Превращение соединений фосфора. Фосфор входит в состав таких жизненно важных соединений, как нуклеиновые кислоты, АТФ. При разложении этих соединений освобождается фосфорная кислота, которая образует с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} труднорастворимые фосфаты. Перевод их в растворимые соединения (гидро- дигидрофосфаты) называется мобилизацией фосфатов. Он осуществляется под действием кислот (азотной, серной), образующихся в результате жизнедеятельности некоторых серобактерий и тарификаторов:



Поскольку все биохимические процессы проходят при участии ферментов, то при поступлении органических веществ иного химического состава и строения жизнедеятельность микроорганизмов из-за токсичного действия может полностью нарушаться или же в течение некоторого времени происходит приспособление (адаптация) микроорганизмов к изменившимся условиям. Следствием этого является выработка новых ферментов, под действием которых начинает разлагаться новый вид органического загрязнения. Период адаптации может длиться от нескольких дней до нескольких месяцев.

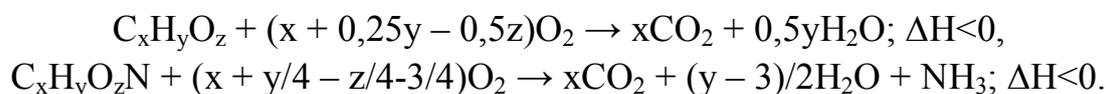
Разложение ПАВ. Постоянными компонентами городских сточных вод являются поверхностно-активные вещества. По отношению к биохимическому окислению они делятся на «мягкие» и «жесткие». Жесткие ПАВ практически не подвергаются биохимическому окислению. Способность ПАВ к биохимическому окислению определяется их химической структурой. ПАВ, имеющие разветвленную углеводородную цепь, содержащую бензольное ядро, и неноногенные ПАВ наиболее устойчивы к био-

химическому окислению. Способность к биохимическому окислению ПАВ может быть повышена при адаптации микроорганизмов, которую следует начинать с введения малых количеств ПАВ.

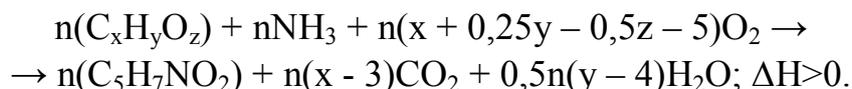
9.1.2. Общая направленность аэробных процессов

Общую направленность процессов аэробного окисления, осуществляемых бактериями-гетеротрофами, можно условно описать следующими схемами:

1) окисление органических веществ в процессе энергетического обмена:



2) синтез биомассы клеток микроорганизмов в процессе конструктивного обмена:



3) окисление органических веществ, входящих в состав клеток микроорганизмов:



Условно принятые обозначения: $C_xH_yO_z$ – безазотистое органическое вещество; $C_xH_yO_zN$ азотсодержащее соединение; $C_5H_7NO_2$ – формула, выведенная на основе среднестатистического соотношения между элементами в синтезируемом клеткой веществе. Количество кислорода, необходимое для окисления органических примесей в ферментативных реакциях конструктивного и энергетического обмена (см. схемы 1 и 2), характеризует полное БПК.

После окисления органических примесей сточных вод происходит разложение содержимого клеток микроорганизмов (см. схему 3). Коэффициенты (x , y , z) и среднестатистическое соотношение между основными элементами могут отличаться для разных групп микроорганизмов. Поэтому эта схема весьма условна, но с помощью ее можно проследить общий

ход процессов преобразования органических веществ при аэробных способах очистки сточных вод. Первый и третий процессы являются экзотермическими, а второй (биосинтез) – эндотермическим.

9.1.3. Микрофлора и микрофауна активного ила

Действующим началом при очистке сточных вод в аэротенках является активный ил, представляющий собой частицы органических веществ, населенные различными группами микроорганизмов – аэробов и факультативных анаэробов. С физико-химических позиций активный ил представляет собой структурированную коллоидную систему, обладающую высокой сорбционной способностью. Состав активного ила определяется природой органических примесей и поэтому может изменяться качественно и количественно.

Он получается при длительной аэрации биологической пленки биофильтров или бытовых сточных вод. Аэрация воды способствует созданию оптимальных условий для жизнедеятельности микроорганизмов и интенсификации процессов окисления органических веществ. Кроме того, перемешивание воздухом способствует поддержанию активного ила во взвешенном состоянии.

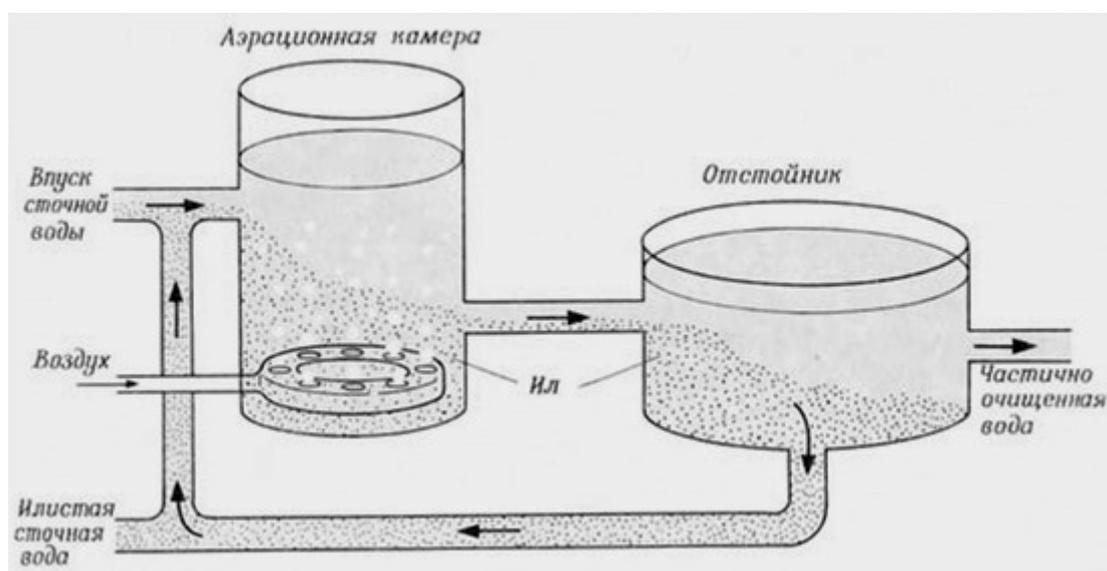


Рис. 9.1. Схема очистки воды с участием активного ила

В жидкости, очищаемой на аэротенках происходят следующие изменения:

1. Уменьшение концентрации загрязнений из-за разбавления.

2. Адсорбция загрязнений на активированном иле (15 – 30 мин.) – 1-я фаза окисления.
3. Постепенное уменьшение органических веществ – 2-я фаза окисления.
4. Постепенное уменьшение азота аммонийных солей и нитритов, рН 6,8 – 8,5.

Основными представителями биоценозов активного ила являются бактерии, осуществляющие биохимические процессы разложения органических веществ. Среди них представлены все группы бактерий, разлагающих безазотистые и азотсодержащие органические соединения и недоокисленные неорганические вещества; протеолиты, гидролизующие белковые соединения; аммонификаторы; бактерии, разлагающие углеводы, жиры, органические кислоты; нитрификаторы; серобактерии и др.

Бактерии в процессе очистки воды образуют слизистые скопления – зооглеи, которые характерны для хорошо сформированного активного ила. Одним из наиболее типичных для активного ила организмов является бактерия *Zoogloea ramigera*. Возможно, наиболее важной характеристикой как этого организма, так и многих других видов, существующих в активном иле, является способность синтезировать и секретировать в среду полисахаридный гель. Именно наличие геля обуславливает агрегацию микроорганизмов и образование хлопьевидных скоплений (флокул), называемых активным илом.

Кроме бактерий в активном иле развиваются грибы и актиномицеты. Водоросли обычно встречаются редко и в небольшом количестве.

Хороший активный ил отвечает следующим требованиям:

- высокая адсорбционная активность;
- высокая метаболическая активность;
- высокая скорость оседания.

Способность активного ила к осаждению характеризуется иловым индексом. Эта величина определяется по объему ила, образующегося после 30-минутного отстаивания жидкости, содержащей 3 мг/л ила. Соотношение между объемом (мл) ила и массой сухого вещества, содержащегося в 1 г ила, называется иловым индексом. При хорошей работе аэротенка иловый индекс составляет 100 – 120 мл/г. Повышение илового индекса до 150 – 200 мл/г свидетельствует о нарушении работы аэротенка.

Если объем осевшего ила превышает объем суспендированных твердых частиц, например, в 200 раз, то такой ил не удовлетворяет предъявляемым к нему требованиям, поскольку он будет вытекать из отстойника

вместе с очищенными сточными водами. Такое состояние называют объемной перегрузкой; в этом случае обработанные сточные воды не будут отвечать соответствующим стандартам.

Резкие изменения концентраций загрязняющих веществ в поступающих сточных водах или грубое нарушение режима эксплуатации системы водоочистки могут привести к условиям, неблагоприятным для роста полезных популяций, что в свою очередь позволит другим видам микроорганизмов занять доминирующее положение в системе. Отсюда следует, что результаты как объемной перегрузки, так и нормального режима работы системы водоочистки представляют собой проявления принципов конкуренции видов в смешанных популяциях.

При затрудненной аэрации или избыточном поступлении в аэротенк органических загрязнений наблюдается смена биоценоза активного ила. При длительности анаэробных условий более 15 мин происходит значительное увеличение количества факультативных анаэробов и подавляется жизнедеятельность аэробных форм. Подобная смена групп микроорганизмов сопровождается образованием неоседающего ила (вспуханием). При этом в активном иле наблюдается массовое развитие нитчатых бактерий и грибов (*Fusarium*).

Микрофауна активного ила представлена разнообразными группами простейших (жгутиковыми, саркодовыми, инфузориями), коловратками, встречаются малощетинковые черви (олигохеты), реже – водные клещи. Представители микрофауны очень чувствительны к концентрации органических соединений, количеству растворенного кислорода, наличию токсичных соединений. Поэтому в зависимости от изменения степени загрязнения воды в процессе очистки или интенсивности аэрации воды в активном иле наблюдается преобладание различных групп простейших.

Так, при сильном загрязнении воды органическими примесями (в начале процесса очистки, при плохой работе аэротенка) в активном иле развиваются в большом количестве из саркодовых мелкие амебы, бесцветные жгутиковые. Инфузории при неблагоприятных условиях из вегетативных форм превращаются в цисты, а при недостатке растворенного кислорода прикрепленные формы переходят в подвижную стадию.

При хорошей работе аэротенка в активном иле встречается большое количество видов простейших. Особенно характерны брюхожесничные инфузории.

Если наблюдается дефицит питательных веществ (голодающий ил), происходит уменьшение размеров инфузорий и они начинают инцистиро-

ваться. В активном иле, перегруженном органическими примесями, развиваются сосущие инфузории (*Suctoria*). Развиваются водные клещи и рачки (циклопы).

В активном иле в период завершения окисления органических веществ и протекания процесса нитрификации развиваются в большом количестве прикрепленные инфузории (например, *Carchesium*), раковинные (*Arcella*) и крупные голые амёбы. Довольно часто встречаются коловратки (*Philodina*, *Notommata* и др.).

Способность отдельных групп микрофауны развиваться при определенных условиях используется для проведения гидробиологического анализа. При микроскопировании активного ила или биопленки дается характеристика видового и количественного состава микроорганизмов, определяется их жизнеспособность. В сочетании с технологическим анализом это позволяет сделать вывод о работе сооружения.

При характеристике работы сооружения следует учитывать интенсивность развития индикаторных форм микроорганизмов, а не отдельных видов. Анализ кривых роста для бактерий и других микроорганизмов показывает, какие микроорганизмы сопутствуют определенной фазе развития бактериальной микрофлоры активного ила.

Так, фаза задержки роста бактерий в активном иле сочетается с преобладанием в нем амёб и жгутиковых.

В логарифмической фазе из простейших наибольшее развитие получают жгутиковые, увеличивается количество свободно плавающих инфузорий. Эта фаза соответствует интенсивному разложению органических примесей, но скоплений бактерий не образуется.

В фазе замедленного роста и стационарной фазе количество бактерий почти не изменяется, но идет образование хлопка активного ила. Этой фазе соответствует максимум развития свободноплавающих инфузорий.

Фаза отмирания бактерий (эндогенная) соответствует окончанию разложения органического вещества. Численность бактерий уменьшается в результате отмирания из-за недостатка питательных веществ и потребления их простейшими. В этой фазе из простейших преобладают прикрепленные инфузории, присутствуют свободноплавающие и коловратки. Окисление клеточного материала отмирающих бактерий идет параллельно с процессом нитрификации (нитрифицирующий ил). Роль простейших сводится к поеданию бактерий, а также к потреблению взвешенных веществ.

Процесс минерализации органических веществ может нарушаться в

присутствии токсичных соединений, ПАВ, тяжелых металлов и др. Биологическая токсичность примесей производственных сточных вод оценивается по изменению дегидрогеназной активности. Дегидрогеназа – окислительно-восстановительный фермент, участвующий в процессе дыхания. Она очень чувствительна к действию токсичных соединений. По степени подавления активности дегидрогеназы у микроорганизмов активного ила или биопленки можно о влиянии этих соединений на их жизнедеятельность. Определение проводится в присутствии индикаторов, изменяющих окраску при переходе из окисленного состояния в восстановленное под действием дегидрогеназы.

Биологическая очистка считается полной, если БПК очищенной сточной воды составляет менее 20 мг/л, и неполной, если БПК превышает 20 мг/л.

Полная биологическая очистка может проводиться в двух режимах: обычная аэрация (до начала нитрификации и минерализации активного ила) и длительная аэрация (полное окисление), при которой частично минерализуется активный ил и идет процесс нитрификации. Понятие «полная биологическая очистка» является условным, так как часть биологически окисляющихся и неокисляющихся в этих условиях органических соединений остается в очищенной воде.

Биохимические процессы разложения органических веществ в биофильтре осуществляются микроорганизмами биологической пленки, формирующейся на зернах загрузки в период его созревания. Население биопленки представлено, в основном, теми же группами микроорганизмов, что и в биоценозе активного ила, но в ней более широко представлены зеленые, синезеленые и диатомовые водоросли, а также грибы, черви, личинки насекомых. Степень развития различных групп микроорганизмов в биофильтре определяется составом сточных вод, условиями обработки воды. Видовой состав биопленки подвержен также сезонным колебаниям. Водоросли развиваются в верхних слоях, но диатомовые могут встречаться и в нижних слоях загрузки. Простейшие также развиваются преимущественно в верхних слоях (в неорошаемой зоне) и в нижних. Бактерии населяют все слои загрузки биофильтра. В отличие от биоценоза активного ила в биопленке содержится большое количество анаэробов, иногда до 29%. В нижних слоях загрузки наблюдается развитие большого количества червей (зона червей). Смена биоценозов по высоте загрузки характерна для биофильтров. В них живут микроорганизмы, свойственные α - и β -мезосапробной зонам. В верхних слоях живут микроорганизмы α -

мезосапробной зоны: здесь встречается большое количество нитчатых бактерий, водорослей, грибов, из простейших – бесцветные жгутиковые. В средних слоях количество этих микроорганизмов уменьшается и на смену им приходят брюхо- и кругоресничные инфузории. Нижние слои заселены микроорганизмами β -мезосапробной зоны. Бактериальное население представлено авто- и гетеротрофами.

9.2. Анаэробные процессы очистки сточных вод

В технологии очистки городских сточных вод *анаэробное окисление* применяют в основном к *концентрированным субстратам*. На станции биологической очистки к их числу относятся:

1. *Сырой осадок* – образуется при предварительном (перед биологической очисткой) отстаивании сточной воды.

2. *Избыточный активный ил, или биопленка.*

Осадок и активный ил относятся к группе гидрофильных органических субстратов, легко гнивающих и потому подлежащих обработке.

Основными органическими компонентами осадка и ила являются белки, жиры и углеводы, в сумме составляющие 75 – 85 % беззольного (органического) вещества. Остальные 15 – 20 % приходятся на долю лигнино-гумусового комплекса. Количественные соотношения веществ указанных классов в осадке и иле заметно различаются. В активном иле больше белков, так как он представляет собой живую биомассу, а осадке преобладают жиры и углеводы.

Важная характеристика осадка и ила – бактериальная обсемененность и наличие яиц гельминтов. Около 40 – 50 % бактерий, присутствующих в сточной воде, и примерно столько же яиц гельминтов при отстаивании переходят в осадок. Еще около 40 % биологических загрязнений оказывается в активном иле. Так как суммарный объем этих осадков обычно не превышает 1 % от объема сточной воды, очевидно, что концентрация биологических загрязнений в них существенно больше, чем в исходной воде. Это делает осадки чрезвычайно опасными в санитарно-эпидемиологическом отношении, поэтому одной из целей обработки осадков является их обезвреживание.

9.2.1. Метановое брожение, характеристика кислотной и щелочной фаз брожения

Анаэробное окисление органических компонентов осадка осуществляют по типу брожения. Брожение называют метановым, так как метан – один из конечных продуктов процесса. Биохимическое разложение в анаэробных условиях может происходить в сооружениях-септиках, представляющих собой отстойник, через который медленно проходит сточная жидкость. В двухъярусном отстойнике осадок отделен от проходящей сточной жидкости, его разложение осуществляется в иловой камере.

На очистных сооружениях большой производительности осадок сточных вод выделяется в первичных отстойниках и вместе с избыточным активным илом подвергается сбраживанию в *метантенках*. Интенсивность и глубина разложения осадка, прежде всего, определяются его составом, который колеблется по соотношению содержания основных органических компонентов (углеводов, белков, жироподобных соединений) и неорганических веществ. Обычно в осадке городских сточных вод содержится 70 – 80 % органических веществ. Так, примерный состав осадка (%): белки 24, углеводы 23, жироподобные вещества до 30.

Процесс сбраживания можно проводить либо в мезофильном режиме при 30 – 35 °С, либо в условиях термофильных температур 50 – 55 °С. В последнем варианте достигается полное обезвреживание осадков.

Биоценоз микроорганизмов, сбраживающих осадок, называют *анаэробным илом*. В отличие от активного ила азротенков анаэробный ил – чисто бактериальный с чрезвычайно разнообразным населением. Условно бактериальное население анаэробного ила можно разделить на две группы: кислотообразующие бактерии и метаногенные или метанообразующие бактерии.

Кислотообразующие бактерии представлены облигатными и факультативными анаэробами. Из бродящего осадка разными исследователями выделено от 50 до 92 видов бактерий, из них около половины способны образовывать споры. В совокупности кислотообразующие бактерии способны использовать в качестве источников энергии и элементов для конструктивного обмена все компоненты осадка и ила. Время генерации многих видов кислотообразующих бактерий составляет 20 – 60 мин. Они способны жить в широком интервале значений рН и окислительно-восстановительного потенциала.

Все *метаногенные бактерии* – облигатные анаэробы, очень чувствительные к любым даже слабым окислителям. Они очень медленно размножаются: время генерации составляет от 24 ч до нескольких суток.

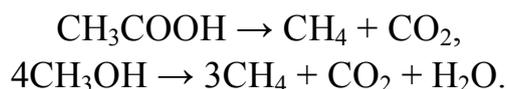
Последовательность биохимических превращений сложных органических компонентов осадка и активного ила в процессе брожения принято описывать *схемой Баркера*. В соответствии с этой схемой метановое сбраживание представляют как двухстадийный процесс, включающий стадии кислотообразования и метанообразования.

Стадия кислотного брожения. Эту стадию осуществляют кислотообразующие бактерии. Обладая высокой гидролитической активностью, бактерии гидролизуют белки, жиры и углеводы осадка и ила, превращают их в соединения, легко проникающие внутрь клеток. Внутриклеточные превращения продуктов гидролиза белков, жиров и углеводов приводят к образованию кислот и спиртов жирного ряда, H_2 и CO_2 . Более 70 % образовавшихся кислот приходится на долю уксусной кислоты, около 25 % составляют масляная и пропионовая кислоты, в небольших количествах образуются капроновая и валериановая кислоты.

Стадия щелочного или метанового брожения. Метаногенные бактерии, осуществляющие эту стадию, не способны утилизировать сложные органические компоненты осадков, но потребляют низшие жирные кислоты и соответствующие спирты – продукты метаболизма кислотообразующих бактерий. Биологическая роль образования метана состоит в получении клеткой необходимой энергии.

Метановое брожение идет в нейтральной или слабощелочной среде. Существуют два основных пути образования метана.

1. Восстановление метильной группы уксусной кислоты и метилового спирта:



2. Восстановление диоксида углерода:



где AH_2 – жирные кислоты, кроме уксусной, и спирты, кроме метилового.

Около 70 – 75 % метана образуется из уксусной кислоты, а остальное – из диоксида углерода, водорода и других соединений.

Образующийся газ содержит обычно 62 – 65 % метана и 30 – 35 % углекислого газа. Сероводород при нормально протекающем щелочном брожении отсутствует, так как он связывается в форме сульфидов. Водно-

рода содержится не более 0,5 %, азота – около 2,2 – 2,8 %. Количество газа и его состав зависят от соотношения различных групп органических загрязнений в осадке. Так, при увеличении количества белков или снижении содержания жиров в осадке выход газов уменьшается.

Разложение азотсодержащих органических соединений в анаэробных условиях. Разложение белковых соединений в анаэробных условиях заканчивается образованием таких продуктов неполного распада, как амины, аминокислоты ароматического ряда, меркаптаны, сероводород. Многие из образующихся веществ имеют неприятный запах.

Степень и интенсивность разложения белковых соединений зависит от химической структуры белка и вида микроорганизмов. Аминокислоты, образующиеся в процессе распада белков в анаэробных условиях, подвергаются восстановительному дезаминированию с образованием предельных органических кислот и аммиака. Органические кислоты могут разлагаться с образованием метана и диоксида углерода. Продуктами аммонификации в анаэробных условиях будут метан, аммиак и диоксид углерода.

Образующийся аммиак может накапливаться в разлагающемся субстрате или подвергаться «биологическому закреплению», т. е. усваиваться микроорганизмами. При разложении белков, содержащих серу, образуются тиоспирты, тиоэферы, сероводород.

9.2.2. Оптимальные условия существования микроорганизмов, осуществляющих процесс брожения

В нормально работающем метантенке обе стадии брожения идут синхронно. Любые нарушения режима сбраживания в первую очередь сказываются на метаногенных бактериях, поэтому усилия технологов направлены на поддержание оптимальных условий жизнедеятельности метанообразующих бактерий. Нормальное течение процесса метанового брожения определяется такими факторами, как:

- температура,
- время сбраживания,
- степень перемешивания,
- соотношение между количеством свежего и сброженного осадка,
- химический состав осадка,
- pH,
- щелочность,
- концентрация летучих органических кислот,

- наличие токсичных примесей,
- биогенных элементов,
- достаточное количество микроорганизмов.

Термофильное брожение имеет ряд преимуществ перед мезофильным. К ним относятся большая скорость и глубина распада органических соединений, увеличение объема выделяющегося газа. При перегрузке метантенка свежим осадком создаются условия для протекания кислого брожения. Сбраживание осадка нарушается также при поступлении в бродящую массу веществ, токсичных для метанпродуцирующих бактерий.

Метановое брожение идет в интервале рН 5,64 – 8,2. Оптимум составляет 7,0 – 7,6. Несмотря на присутствие кислот, рН бродящей массы изменяется очень незначительно, что связано с буферными свойствами иловой воды, обусловленными присутствием свободной угольной кислоты и гидрокарбонатов. Повышение щелочности вызывается наличием аммонийного азота. Свободная угольная кислота, взаимодействуя с основаниями, частично переходит в гидрокарбонаты, что также способствует повышению рН.

Метановое брожение нарушается тогда, когда появляются условия для задержки процесса на стадии кислого брожения. Этому способствует перегрузка сооружения свежим осадком, малое количество микроорганизмов, резкое колебание температуры и рН свежего осадка ниже оптимума, неравномерное поступление осадка. Нарушение процесса метанового брожения проявляется в снижении выхода газа с единицы объема поступающего осадка, изменении его качественного состава и уменьшения содержания метана, возрастании количества диоксида углерода и водорода и выделении сероводорода. В иловой воде увеличивается содержание органических (жирных) кислот, снижается щелочность и рН. Наблюдается вспенивание осадка, он увеличивается в объеме, изменяется его цвет (из темно-серого он становится грязно-желтым), появляется неприятный запах.

Контроль за работой метантенка ведется по качественному составу и количеству образующегося газа, осадка и по иловой жидкости. При нормальном протекании метанового брожения иловая вода должна иметь следующие показатели: рН 6,8 – 7,5; щелочность 40 – 60 ммоль-экв/л, жирные кислоты не более 10 – 12 ммоль-экв/л, NH_4^+ более 500 мг/л.

Сброженный осадок содержит большое количество соединений азота, фосфора и других биогенных элементов. Поэтому после дополнитель-

ного обезвоживания и сушки может быть использован в качестве удобрения.

9.2.3. Бактериологический и гельминтологический контроль степени обезвреженности осадка

При термофильном брожении наблюдается полное отмирание патогенных микроорганизмов и дегельминтизация. Яйца гельминтов погибают при 49° С в течение 3 ч, а при 53° С – через час. Возбудители брюшного тифа, дизентерии, паратифа отмирают при термофильном брожении через несколько часов. Метановые бактерии очень чувствительны к колебаниям температуры. Поэтому в интервале температур 37 – 42° С брожение осадка замедляется, что связано с неблагоприятным воздействием температуры, низкой для развития термофилов и высокой – для мезофилов.

После высушивания содержание бактерий в иле снижается в 3800 раз по сравнению со сточной жидкостью, а кишечная палочка отсутствует полностью, что указывает на безопасность ила в санитарно-гигиеническом отношении.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (ДНЕВНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

1. Химический состав и строение молекулы воды. Водородные взаимодействия. Агрегатные состояния воды. Структура воды в различных агрегатных состояниях.
2. Аномалии воды.
3. Химические свойства воды.
4. Растворы. Классификация растворов.
5. Растворимость веществ в воде. Факторы, влияющие на растворимость.
6. Способы выражения состава растворов.
7. Неэлектролиты. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов. Первый и второй законы Рауля, закон Вант-Гоффа.
8. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Закон действующих масс. Правило Вант-Гоффа.
9. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Особенности каталитических процессов.
10. Реакции обратимые и необратимые. Константа химического равновесия.
11. Принцип Ле-Шателье.
12. Электролиты. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты, степень диссоциации, активность. Зависимость степени диссоциации от концентрации, температуры, присутствия посторонних электролитов.
13. Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
14. Физико-химические свойства растворов электролитов. Первый и второй законы Рауля, закон Вант-Гоффа.
15. Произведение растворимости. Условие выпадения осадка малорастворимого электролита. Влияние на растворимость малорастворимого электролита одноименного иона.
16. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели. Активная и общая кислотность. Методы определения рН раствора.
17. Буферные растворы, их состав, свойства и применение.
18. Гидролиз солей (дать определение, привести пример). Константа гидролиза.
19. Степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от природы электролита, концентрации, температуры, рН. Взаимосвязь степени и константы гидролиза.
20. Строение, общая характеристика и классификация ионитов.

21. Сорбционные свойства и селективность ионитов. Обменная ёмкость ионитов.
22. Окислительно-восстановительные реакции. Важнейшие окислители и восстановители. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Окислительно-восстановительные свойства воды.
23. Электролиз растворов электролитов с растворимыми и инертными электродами.
24. Коррозия. Виды коррозии. Методы защиты от коррозии.
25. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем. Строение коллоидной частицы.
26. Седиментационная и агрегационная устойчивость дисперсных систем. Причины устойчивости коллоидных систем. Свойства дисперсных систем.
27. Разрушение дисперсных систем: флокуляция. Требования к коагулянтам.
28. Разрушение дисперсных систем. Коагулянты на основе железа и алюминия, принцип их действия, зависимость коагулирующей способности от рН воды. Влияние коагулянтов на рН обрабатываемой воды.
29. Основные стадии, протекающие при коагулировании воды. Факторы, влияющие на скорость коагуляции. Сравнительная характеристика железных и алюминиевых коагулянтов.
30. Безреагентные методы коагуляции.
31. Флокулянты. Классификация флокулянтов, принцип их действия. Примеры наиболее часто применяемых флокулянтов.
32. Сорбция. Физическая и химическая адсорбция.
33. Адсорбционные равновесия.
34. Поверхностное натяжение. Уравнение Гиббса.
35. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества. Правило Траубе-Дюкло.
36. Водные ресурсы земли. Водные ресурсы Беларуси. Водопотребление.
37. Особенности химического состава природных вод.
38. Классификация природных вод на основе их фазово-дисперсной характеристики (Л.А. Кульского).
39. Физико-химические показатели качества воды: температура, запах, вкус и привкус.
40. Физико-химические показатели качества воды: взвешенные вещества, прозрачность и мутность, цветность.
41. Химические показатели качества воды: окисляемость, биохимическое потребление кислорода (БПК), хлороёмкость.

42. Химические показатели качества воды: активная реакция среды, щёлочность, жёсткость.
43. Химические показатели качества воды: ионный состав, азотсодержащие вещества, кремниевая кислота, сероводород, иодиды и фториды, ионы тяжелых металлов.
44. Методы реагентного умягчения воды, их эффективность, контроль процессов реагентного умягчения.
45. Физико-химические способы умягчения воды. Умягчение воды методом ионного обмена. Общая характеристика, классификация и свойства ионитов.
46. Углекислота и ее формы. Определение свободной угольной кислоты, гидрокарбонат- и карбонат-ионов.
47. Основная карбонатная система природных вод, основное карбонатное равновесие.
48. Показатели стабильности воды.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ (ЗАОЧНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

1. Химический состав и строение молекулы воды. Водородные взаимодействия.
2. Агрегатные состояния воды. Аномалии воды.
3. Химические свойства воды.
4. Растворимость веществ в воде. Факторы, влияющие на растворимость.
5. Способы выражения состава растворов.
6. Неэлектролиты. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов. Первый и второй законы Рауля, закон Вант-Гоффа.
7. Электролиты. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты, степень диссоциации, активность. Зависимость степени диссоциации от концентрации, температуры, присутствия посторонних электролитов.
8. Диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
9. Физико-химические свойства растворов электролитов. Первый и второй законы Рауля, закон Вант-Гоффа.
10. Произведение растворимости. Влияние на растворимость малорастворимого электролита одноимённого иона. Условие выпадения осадка.
11. Диссоциация воды. Ионное произведение воды, pH , pOH .
12. Количественные характеристики кислотности. Методы определения pH раствора.

13. Буферные растворы, их состав, свойства и применение.
14. Гидролиз солей (дать определение, привести пример). Константа гидролиза.
15. Степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от природы электролита, концентрации, температуры, рН. Взаимосвязь степени и константы гидролиза.
16. Окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Окислительно-восстановительные свойства воды.
17. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем.
18. Методы получения дисперсных систем. Строение коллоидной частицы.
19. Седиментационная и агрегационная устойчивость дисперсных систем. Причины устойчивости дисперсных систем.
20. Разрушение дисперсных систем.
21. Поверхностное натяжение. Уравнение Гиббса.
22. Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества. Правило Траубе-Дюкло.
23. Сорбция. Виды сорбции. Характеристика физической и химической сорбции.
24. Адсорбционные равновесия. Теория Лэнгмюра.
25. Адсорбционные равновесия. Теория БЭТ, теория Фрейндлиха.
26. Особенности химического состава природных вод.
27. Классификация природных вод на основе их фазово-дисперсной характеристики.
28. Физико-химические показатели качества воды: температура, запах, вкус и привкус.
29. Физико-химические показатели качества воды: взвешенные вещества, прозрачность и мутность, цветность.
30. Химические показатели качества воды: окисляемость, биохимическое потребление кислорода (БПК), хлороёмкость.
31. Химические показатели качества воды: активная реакция среды, щёлочность, жёсткость.
32. Химические показатели качества воды: ионный состав, азотсодержащие вещества, кремниевая кислота, сероводород, иодиды и фториды, ионы тяжелых металлов.
33. Удаление коллоидно-дисперсных примесей коагулированием. Требования к коагулянтам.
34. Коагулянты на основе железа и алюминия, принцип их действия, зависимость коагулирующей способности от рН воды. Влияние коагулянтов на рН обрабатываемой воды.

35. Основные стадии, протекающие при коагулировании воды. Факторы, влияющие на скорость коагуляции. Сравнительная характеристика железных и алюминиевых коагулянтов.
36. Выбор дозы коагулянта.
37. Безреагентные методы коагуляции.
38. Флокулянты. Классификация флокулянтов, принцип их действия. Примеры наиболее часто применяемых флокулянтов.
39. Хлорирование: хлорирующие реагенты, бактерицидное действие, хлорёмкость воды, разновидности хлорирования. Достоинства и недостатки метода.
40. Озонирование. Получение озона, бактерицидность, выбор оптимальных режимов озонирования. Достоинства и недостатки метода.
41. Перспективы использования йода, хлорида брома в качестве обеззараживающих реагентов. Олигодиномия: бактерицидное действие, области и способы применения. Достоинства и недостатки методов.
42. Обеззараживание воды ультрафиолетовыми лучами: бактерицидное действие, выбор оптимальных режимов, контроль за обеззараживанием, перспективы использования. Обеззараживание ультразвуком. Достоинства и недостатки методов.
43. Методы реагентного умягчения воды, их эффективность, контроль процессов реагентного умягчения.
44. Умягчение воды методом ионного обмена. Общая характеристика, классификация и свойства ионитов.
45. Методы удаления из воды соединений марганца, корректировка содержания в воде фтора.
46. Методы удаления из воды соединений железа и кремниевой кислоты
47. Углекислота и ее формы. Определение свободной угольной кислоты, гидрокарбонат- и карбонат-ионов.
48. Основная карбонатная система природных вод, основное карбонатное равновесие.
49. Показатель стабильности воды.
50. Морфологическая характеристика основных групп микроорганизмов.
51. Типы питания и способы существования микроорганизмов. Микроорганизмы и окружающая среда.
52. Патогенные микроорганизмы и инфекции, распространяющиеся через воду. Санитарные показательные микроорганизмы и требования к ним.
53. Характер и источники загрязнения водоёмов. Первичное и вторичное загрязнение водоёмов. Роль биогенных элементов в процессах эвтрофикации.

54. Система сапробности организмов и её применение для оценки степени загрязнённости водоёмов.
55. Вредная деятельность гидробионтов: цветение водоёма, его влияние на работу очистных сооружений водопровода и меры борьбы с ним.
56. Микробиологическая коррозия.
57. Окисление органических веществ в аэробных условиях. Общая направленность аэробных процессов.
58. Микрофлора и микрофауна активного ила, состав бактериального населения илов и факторы, определяющие его. Аэротенки.
59. Микрофлора и микрофауна биоплёнки, состав бактериального населения и факторы, определяющие его. Биологические фильтры.
60. Метановое брожение, характеристика микрофлоры кислотой и щелочной фаз брожения. Оптимальные условия существования микроорганизмов, осуществляющих процесс брожения.

ВОПРОСЫ К ЗАЧЁТУ (ДНЕВНАЯ ФОРМА ОБУЧЕНИЯ)

1. Хлорирование: хлорирующие реагенты, бактерицидное действие, хлорёмкость воды, разновидности хлорирования. Достоинства и недостатки метода.
2. Озонирование. Получение озона, бактерицидность, выбор оптимальных режимов озонирования. Достоинства и недостатки метода.
3. Перспективы использования йода, хлорида брома в качестве обеззараживающих реагентов. Олигодиномия: бактерицидное действие, области и способы применения. Достоинства и недостатки методов.
4. Обеззараживание воды ультрафиолетовыми лучами: бактерицидное действие, выбор оптимальных режимов, контроль за обеззараживанием, перспективы использования. Обеззараживание ультразвуком. Достоинства и недостатки методов.
5. Морфологическая характеристика основных групп микроорганизмов.
6. Типы питания и способы существования микроорганизмов. Микроорганизмы и окружающая среда.
7. Патогенные микроорганизмы и инфекции, распространяющиеся через воду. Санитарные показательные микроорганизмы и требования к ним.
8. Характер и источники загрязнения водоёмов. Первичное и вторичное загрязнение водоёмов. Роль биогенных элементов в процессах эвтрофикации.
9. Система сапробности организмов и её применение для оценки степени загрязнённости водоёмов.

10. Вредная деятельность гидробионтов: цветение водоёма, его влияние на работу очистных сооружений водопровода и меры борьбы с ним.
11. Микробиологическая коррозия.
12. Окисление органических веществ в аэробных условиях. Общая направленность аэробных процессов.
13. Микрофлора и микрофауна активного ила, состав бактериального населения илов и факторы, определяющие его. Аэротенки.
14. Микрофлора и микрофауна биоплёнки, состав бактериального населения и факторы, определяющие его. Биологические фильтры.
15. Метановое брожение, характеристика микрофлоры кислотной и щелочной фаз брожения. Оптимальные условия существования микроорганизмов, осуществляющих процесс брожения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. – М.: ВШ, 1979.
2. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – М.: ВШ, 1983.
3. Кирюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. – М.: Стройиздат, 1995.
4. Водоподготовка: Справочник / под ред. Беликова С.Е. – М.: Аква-Терм, 2007.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. Рабиновича В.А., Рубиной Х.М. – М.: Интеграл-Пресс, 2005.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1976 и др. годы.