

В. А. Клячко, И. Э. Апельцин

Очистка природных вод

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 504
ББК 20.1
В11

В11 **В. А. Клячко**
Очистка природных вод / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин – М.: Книга по Требо-
ванию, 2012. – 579 с.

ISBN 978-5-458-25697-1

ISBN 978-5-458-25697-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

1. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

4. Используемые для водоснабжения природные воды могут содержать растворенные, коллоидные и грубодисперсные вещества, а также бактерии, растительные и животные организмы.

Выбор метода водоподготовки производится на основе изучения показателей качества воды водоисточника, полученных в результате проведения физико-химических, санитарно-бактериологических и технологических анализов. Одновременно учитываются требования к качеству воды, которые предъявляются ее потребителями.

Принято подразделять показатели качества воды на физические, химические и санитарно-бактериологические.

К физическим показателям относятся температура воды, содержание в ней взвешенных веществ, цветность, запахи и привкусы.

Химический состав воды обычно характеризуют следующими показателями: ионный состав, жесткость, щелочность, окисляемость, активная концентрация водородных ионов (рН), сухой и прокаленный остаток, общее солесодержание (сумма катионов и анионов), растворенный кислород, свободная углекислота, сероводород, активный хлор (при хлорировании воды).

В связи с возможным загрязнением водоисточника производственными и бытовыми сточными водами может понадобиться определение ряда специфических вредных веществ, обычно не содержащихся в природных водах (например, меди, свинца, цинка, ртути, мышьяка, фенолов, нефтепродуктов, масел, радиоактивных веществ).

Для получения достоверных сведений о составе воды важно правильно производить отбор проб, их хранение и транспортирование. Правила отбора проб регламентированы ГОСТ 4979—49 [7] и ГОСТ 5215—50 [8]. Рекомендуемый нормативными документами порядок отбора проб воды для химических и бактериологических анализов вкратце сводится к следующему [3].

Из открытых водоемов пробы воды следует отбирать именно в том месте и с той глубины, на которых предполагается устраи-

вать водоприемные сооружения. Пробы нужно отбирать в весеннее половодье, летом при низком горизонте воды, в период осенних дождей и в середине зимы — в каждый сезон не менее трех проб. Из озер и больших водохранилищ дополнительно следует отбирать пробы после длительного волнения, а из устьев рек, впадающих в моря, — также во время нагона воды с моря.

Из артезианских скважин пробы воды следует отбирать после непрерывной откачки не менее 12 ч, при этом расход откачиваемой воды должен быть не менее 30% предполагаемого эксплуатационного дебита скважины.

Из безнапорных подземных источников (скважин, шахтных колодцев) рекомендуется отбирать не менее девяти проб — по три пробы весной, летом и зимой. Из напорных артезианских скважин, получающих воду из хорошо защищенного от загрязнения водоносного горизонта, достаточно сделать анализы двух проб, взятых в любое время года, одна после другой не менее чем через 24 ч.

Если требуется определить качество подземной воды при отсутствии подготовленных к откачке скважин, то для ориентировочной оценки можно отбирать пробы воды из ближайших скважин, питающихся из того же водоносного горизонта, на котором предполагается базировать подземный водозабор.

Каждую пробу отправляют в лабораторию на анализ в сопровождении подробных указаний о месте отбора пробы, температуре воды в источнике, дате и часе отбора, внешнем виде воды во время отбора (мутности, окраске) и запахе. Кроме того, необходимо указать метеорологические условия во время отбора пробы и в предыдущие 10 дней (температура воздуха, осадки).

Для полного анализа воды следует отбирать пробу объемом не менее 5 л.

Содержание в воде углекислоты, закисного и окисного железа, а также величину рН желательно определять на месте у водоисточников, сразу после отбора пробы. Если при отборе пробы обнаружен запах сероводорода, то его концентрацию лучше определить, зафиксировав пробу на месте у водоисточника.

Остальные определения можно проводить после доставки проб в лабораторию, желательно в день отбора пробы. Если это невозможно, то пробы рекомендуется хранить в холодильнике, но не более 72 ч для незагрязненной и не более 48 ч для загрязненной воды.

Порядок и места отбора проб воды при осуществлении контроля за работой сооружений и аппаратов водоподготовительных установок предусматриваются эксплуатационными инструкциями.

2. ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Содержание в воде взвешенных веществ определяют весовым методом по приращению веса бумажного или мембранного филь-

тра, через которые фильтруют определенный объем исследуемой воды. Вес фильтра до и после фильтрования с задержанным осадком определяют после высушивания до постоянного веса при температуре 105° С. При небольшом содержании в воде взвешенных веществ предпочтительно производить определение с помощью мембранных фильтров.

В связи с тем что весовое определение содержания в воде взвешенных веществ является длительным и трудоемким, пользуются также косвенными методами определения прозрачности воды по шрифту и по кресту [6], а также с помощью фотоэлектрических колориметров или нефелометров. На водоочистных станциях применяются также автоматически действующие регистрирующие мутномеры различных конструкций.

Между весовым содержанием в воде взвешенных веществ и прозрачностью по шрифту или по кресту нет однозначной зависимости. Прозрачность воды зависит не только от количества содержащихся в ней взвешенных веществ, но также от крупности, формы и цвета частиц взвеси. Для упрощения эксплуатационного контроля на каждой водоочистной станции рекомендуется путем параллельного определения прозрачности воды и весового содержания в ней взвешенных веществ построить график их связи. Пользование таким графиком облегчает контроль за очисткой воды, поскольку допустимое содержание взвешенных веществ в воде как хозяйственно-питьевого, так и технического назначения обычно нормируют в весовых единицах. Пример такого графика для одной из рек средней полосы европейской части СССР представлен на рис. I.1.

Содержащиеся в природных водах взвешенные вещества имеют различную степень дисперсности. В технологии очистки воды степень дисперсности взвешенных частиц принято характеризовать так называемой гидравлической крупностью, т. е. скоростью осаждения частиц взвеси в неподвижной воде, имеющей температуру 10° С.

В табл. I.1 приведена примерная классификация взвешенных веществ по гидравлической крупности.

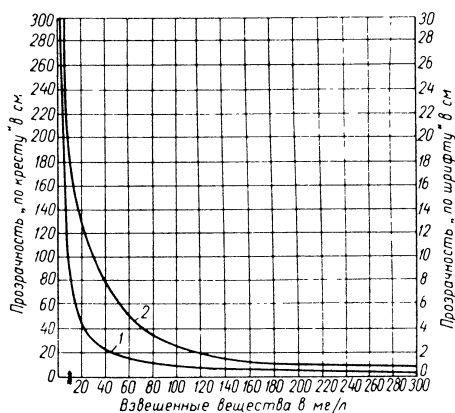


Рис. I.1. График зависимости прозрачности воды по кресту 1 и по шрифту 2 от содержания взвешенных веществ

Таблица I.1

Гидравлическая крупность взвешенных веществ природных вод

Взвесь	Гидравлическая крупность в мм/сек	Приблизительный размер частиц взвеси в мм
Песок:		
крупный	100	1
средний	50	0,5
мелкий	7	0,1
Ил	1,7—0,5	0,05—0,027
Мелкий ил	0,07—0,017	0,01—0,005
Глина	0,005	0,0027
Тонкая глина	0,0007—0,00017	0,001—0,0005
Коллоидные частицы	0,00007	0,0001—0,000001

Предельно допустимое содержание взвешенных веществ в воде, подаваемой хозяйственно-питьевыми водопроводами, нормировано ГОСТ 2874-~~75~~ [4]. Согласно этому ГОСТу содержание взвешенных веществ в питьевой воде должно быть не более 2 мг/л .

В последнее время в санитарно-технической литературе наблюдается тенденция к снижению предельно допустимой концентрации взвешенных веществ, так как считается, что это повышает санитарную безопасность воды в отношении вирусных инфекций.

Ряд производств химической, нефтяной, текстильной, бумажной, радиотехнической и других видов промышленности предъявляет к воде такие же или даже более высокие требования, чем при водоснабжении населенных мест. Эти требования обычно определяются специалистами-технологами различных производств.

3. ИОННЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

В большинстве случаев общее солесодержание природных вод количественно определяется катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и анионами HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Остальные ионы содержатся в незначительных количествах, хотя иногда существенно влияют на свойства воды.

Вода как электролит электрически нейтральна, т. е. сумма содержащихся в воде катионов, выраженная в мг-экв/л , равняется сумме анионов. Этим пользуются для вычисления содержания в воде суммы катионов Na^+ и K^+ по формуле

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}).$$

Как известно, в природных водах в растворе содержатся ионы, а не молекулы солей. Тем не менее в некоторых случаях представляет интерес определение гипотетического состава со-

лей, который помогает выявить некоторые свойства воды, имеющие значение в процессах водоподготовки. В основу определения гипотетического состава солей могут быть положены различные принципы. Для процессов очистки воды целесообразно получить состав солей, последовательно образующих малорастворимые соединения при повышении величины рН воды, поскольку этот прием используют при многих процессах водоподготовки, напри-

$Fe^{2+} = a$	$Ca^{2+} = b$	$Mg^{2+} = c$	$Na^{+} + K^{+} = d$
$HCO_3^{-} = e$		$SO_4^{2-} = f$	$Cl^{-} = g$
$Fe(HCO_3)_2 = a$	$Ca(HCO_3)_2 = b$	$Mg(HCO_3)_2 = e - a - b$	$MgSO_4 = a + b + c - e$
			$Na_2SO_4 + K_2SO_4 = e + f - a - b - c$
			$NaCl + KCl = a + b + c - a - e - f$

Рис. 1.2. Диаграмма гипотетического состава солей в воде (концентрации ионов даны в мг-экв/л)

мер при обезжелезивании аэрацией или известкованием, умягчении известью или известью и содой и т. п.

Построение диаграммы гипотетического состава солей заключается в том, что на двух параллельных шкалах в масштабе откладывают концентрации катионов и анионов, выраженные в мг-экв/л, в последовательности, показанной на рис. 1.2. При этом имеется в виду, что при величине рН=5÷6 происходит выделение осадка $Fe(OH)_3$ (нерастворимая гидроокись железа начинает образовываться при величине рН>3), при величине рН≈8,5 осаждается гидрат закиси железа, при величине рН=8,5÷9 — карбонат кальция, а при величине рН>10÷10,3 — гидроокись магния.

На диаграмме катионы расположены слева направо в порядке возрастания основных свойств, а анионы — в порядке возрастания кислотных свойств. По сочетаниям на диаграмме катионов и анионов определяют гипотетический состав солей. Методика расчета концентраций солей ясна из рис. 1.2.

Общее содержание растворенных в воде веществ нередко приближенно характеризуют величинами сухого и прокаленного остатка.

Сухой остаток определяют в лаборатории путем выпаривания определенного объема предварительно профильтрованной через бумажный фильтр воды (для отделения взвешенных веществ) и

последующего высушивания остатка при температуре 105—120°С до постоянного веса. Сухой остаток должен выражать содержание растворенных в воде нелетучих при указанной температуре веществ.

Однако сухой остаток не всегда с достаточной точностью характеризует их содержание, поскольку на его величину влияет способность некоторых соединений не полностью отдавать влагу и кристаллизационную воду при температуре 105—120°С. При этой температуре некоторые органические вещества начинают окисляться, вследствие чего происходит изменение их веса.

Прокаленный остаток определяют путем прокаливания сухого остатка при температуре 800°С. При этом происходит сначала обугливание, а потом сгорание углерода органических веществ, улетучивается оставшаяся в сухом остатке влага, частично улетучиваются хлориды, частично разлагаются карбонаты и удаляется CO_2 . Поэтому величина прокаленного остатка лишь приближенно характеризует содержание в воде растворенных солей.

Согласно ГОСТ 2761—57 [3] установлен предельно допустимый сухой остаток в воде источников централизованного водоснабжения 1000 мг/л, при этом содержание в воде сульфатных ионов не должно превышать 500 мг/л и хлоридных — 350 мг/л.

При отсутствии в данном районе источника водоснабжения, отвечающего этим требованиям, должно производиться опреснение воды. В исключительных случаях с разрешения органов Государственного санитарного надзора допускается использование воды с большим сухим остатком. Для ряда технологических процессов — производства пластмасс, киноплёнки, радиотехнических изделий, искусственных волокон и др. — требуется более глубокое обессоливание воды.

В пресных водах из катионов обычно преобладает кальций, но по мере возрастания общего солесодержания воды обычно увеличивается доля натрия. Концентрация катионов магния в поверхностных водах обычно бывает значительно меньше, чем кальция, но при увеличении солесодержания воды относительное содержание магния по сравнению с кальцием возрастает. Соленые воды обычно характеризуются преимущественным содержанием катионов натрия.

Сульфатные ионы содержатся в подавляющей части природных вод. В водах с небольшим солесодержанием обычно концентрация ионов SO_4^{2-} бывает больше, чем ионов Cl^- , но в солоноватых подземных водах и соленых водах озер и морей преобладают чаще всего хлоридные ионы. Исключением являются подземные воды, контактирующие с гипсосодержащими породами. На содержание SO_4^{2-} в природных водах влияет концентрация в воде катионов Ca^{2+} вследствие образования малорастворимого сульфата кальция, который способен в зависимости от температуры воды образовывать осадки в виде трех модификаций: при

температуре до 60°С образуется преимущественно осадок двухводного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в интервале температур 60—100°С — полуводный $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при температуре более 100°С — безводный CaSO_4 (ангидрит).

Хлоридные ионы представляют собой обычный компонент природных вод, причем их содержание колеблется в весьма широких пределах. В водах рек и пресных озер, особенно северных, концентрации Cl^- бывают весьма малыми. В водах морей и соленых озер хлоридные ионы являются основным компонентом растворенных солей.

Вследствие их большой растворимости хлористые соли могут присутствовать в воде в больших концентрациях; так, растворимость при температуре 20°С хлористого натрия и хлористого калия составляет около 26%, хлористого кальция — более 42%, хлористого магния — 35%.

При исследовании процессов водоподготовки следует учитывать влияние больших концентраций хлоридов на повышение растворимости малорастворимых соединений (например, карбоната и сульфата кальция, гидроокисей магния, алюминия и железа) вследствие увеличения ионной силы растворов и соответственного уменьшения коэффициентов активности ионов.

Содержание в природных водах **ионов аммония** NH_4^+ , **нитритных** NO_2^- и **нитратных** NO_3^- может служить показателем загрязнения воды фекальными стоками, хотя в некоторых случаях может явиться следствием растворения содержащих азот горных пород. Поэтому наличие в воде азотсодержащих соединений нужно рассматривать совместно с общей санитарно-гигиенической обстановкой водозабора и расположенных выше по течению выпусков сточных вод, а также с бактериологическими анализами воды.

Наличие в воде аммонийных соединений и нитритов может указывать на недавнее загрязнение водоема. С течением времени происходит их окисление до нитратов, поэтому, обнаружив их в воде, можно предположить, что ранее имело место загрязнение ее бытовыми стоками.

Фтор в повышенных концентрациях встречается преимущественно в подземных водах тех районов, водоносные горизонты которых представлены породами, содержащими фтор.

В южной части СССР в водах отдельных скважин содержание фтора доходит до 6 мг/л; в Молдавии — до 12 мг/л; в водах среднего карбона Московской, Рязанской и Калининской областей встречается содержание фтора до 6 мг/л; воды аллювиальных отложений Казахстана содержат в отдельных случаях до 5 мг/л фтора; в подмерзлотных водах Якутии содержание фтора достигает 4 мг/л. В водах рек фтор встречается в небольших концентрациях. По данным С. Н. Черкинского [11], из исследованных 150 рек СССР (в том числе Волга, Кама, Дон, Тобол,

Урал, Обь, Лена, Иртыш, Ангара) в 82% случаев содержание фтора оказалось менее 0,3 мг/л, в 14% случаев — 0,3—0,5 мг/л и в 3% случаев — 0,5—0,8 мг/л.

Хотя фтористый кальций и фтористый магний являются малорастворимыми соединениями, наличие в воде кальция и магния не приводит к осаждению CaF_2 и MgF_2 при тех небольших концентрациях фтора, которые обычно содержатся в природных водах. В связи с этим самоочищения рек от фтора практически не происходит, если наблюдается их загрязнение вследствие спуска фторсодержащих производственных вод или местного питания реки грунтовыми водами, содержащими фтор.

Общепризнанной гигиенистами является оптимальная норма фтора в питьевой воде в пределах 0,7—1 мг/л. При превышении этой нормы у людей, пользующихся такой водой, наблюдается флюороз зубов — появляются сначала белые мелоподобные, а затем пигментированные пятна на зубах, прочность зубов уменьшается. В связи с указанным ГОСТ 2874—54 [4] установлено предельно допустимое содержание фтора в питьевой воде 1,5 мг/л.

С другой стороны, исследованиями гигиенистов установлено, что при недостаточном содержании фтора в рационе людей, и в первую очередь в питьевой воде, население болеет кариесом зубов. Обеспечение постоянной оптимальной концентрации фтора в питьевой воде (0,7—1 мг/л) является, по-видимому, наиболее надежным средством обеспечения в рационе населения необходимых доз фтора.

В связи с указанным на многих водопроводах СССР, Европы и Америки предусматриваются меры по поддержанию в питьевой воде оптимальных концентраций фтора. При недостатке в воде фтора предусматривается фторирование воды, т. е. добавление в воду фторсодержащих химических соединений; при избытке в воде фтора по сравнению с предельно допустимой концентрацией производится обесфторивание воды (очистка воды от фтора).

Йод имеется в незначительных количествах в большинстве природных вод. Его физиологическое значение связывают с распространением эндемического зоба, заболевания, возникающего при недостатке йода в рационе людей. Нормальным считается, если питьевая вода и пища вместе дают на каждого жителя 0,05—0,1 мг йода ежедневно. Если в данном районе природные воды содержат недостаточное количество йода, то произрастающие там сельскохозяйственные продукты, как правило, также содержат его мало. Согласно статистическим данным в США в местностях с содержанием йода в питьевой воде 0,00001—0,0001 мг/л число случаев заболевания эндемическим зобом составляло 15—30 на 1000 жителей, а в местностях с содержанием йода в питьевой воде 0,0014—0,01 мг/л наблюдался только один случай заболевания на 1000 человек.

Йодирование питьевой воды для борьбы с эндемическим зобом пока еще не получило практического применения, отчасти потому, что повышение содержания йода в питьевой воде оказывает неблагоприятное действие на отдельных лиц. Преимущественное распространение в районах с недостатком йода получило снабжение населения йодированной пищевой поваренной солью.

4. ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

При расчетах, связанных с процессами водоподготовки, приходится определять растворимость различных соединений и состояния химических равновесий в водах с различным ионным составом. В этих случаях необходимо учитывать коэффициенты активности ионов, зависящие от ионной силы растворов.

Как известно, все уравнения, записываемые на основе закона действия масс, действительны лишь в том случае, если в них включены активные (активности), а не истинные (общие) концентрации ионов в растворе.

Связь между активной и общей концентрацией определяется уравнением

$$a_i = f_i [C_i], \quad (1.1)$$

где a_i — активность (активная концентрация) иона i в г-ион/л;
 f_i — коэффициент активности иона i ;
 $[C_i]$ — общая концентрация иона i в растворе в г-ион/л.

Величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора μ , характеризующей степень влияния электростатических сил взаимодействия между ионами.

Ионная сила раствора вычисляется по формуле

$$\mu = 0,5 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2), \quad (1.2)$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ — концентрации отдельных ионов в растворе, выраженные в г-ион/л;

$Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ — валентности тех же ионов.

Для пресных вод с общим солесодержанием до 1000 мг/л и преимущественным содержанием катионов кальция и магния ионную силу раствора при ориентировочных расчетах можно вычислять по эмпирической формуле

$$\mu = 0,000022P, \quad (1.3)$$

где P — общее солесодержание воды в мг/л.

Значение P при ориентировочных расчетах можно принимать равным величине сухого остатка воды.

Для определения коэффициентов активности пользуются различными вариантами формулы Дебая — Гюккеля, при этом для малых солесодержаний можно пользоваться упрощенными вариантами этой формулы, а для повышенных солесодержаний

приходится учитывать дополнительные члены этой формулы, которые зависят от среднего радиуса ионов, высаливающего действия содержащихся в растворе соединений и других факторов.

Влияние дополнительных факторов обычно учитывается эмпирическими коэффициентами, рекомендуемыми различными авторами.

В расчетах, связанных с процессами водоподготовки, при ионной силе раствора $\mu < 0,01$, что соответствует примерно соле-содержанию 500 мг/л, можно пользоваться сокращенным вариантом формулы Дебая — Гюккеля

$$\lg f_i = -0,5Z_i^2 \sqrt{\mu}; \quad (1.4)$$

при больших величинах соле-содержания можно пользоваться формулой

$$\lg f_i = -\frac{0,5Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}}. \quad (1.5)$$

Эта же формула рекомендована, например, для расчетов растворимости сульфата кальция в морских и океанских водах и их концентратах, получающихся в испарительных опреснительных установках [20], при величинах ионных сил растворов до единицы.

Молярные или ионные концентрации принято обозначать химической формулой соединения в квадратных скобках, активные концентрации — в круглых скобках, либо буквой a с индексом иона. Например, ионные концентрации: $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$; активные концентрации: (HCO_3^-) , (Ca^{2+}) , либо $a_{\text{HCO}_3^-}$, $a_{\text{Ca}^{2+}}$.

В практике водоподготовки одним из распространенных технологических приемов является получение малорастворимых соединений, выделяемых в виде осадков.

Если в результате химической реакции между ионами A и B образуется малорастворимое соединение



то на основании закона действия масс между остающимися в растворе после образования осадка концентрациями A , B и A_mB_n существует зависимость

$$\frac{(A)^m (B)^n}{[A_mB_n]} = \frac{f_A^m [A]^m f_B^n [B]^n}{[A_mB_n]} = K$$

или

$$(A)^m (B)^n = f_A^m [A]^m f_B^n [B]^n = K [A_mB_n] = PP_{A_mB_n}. \quad (1.7)$$

Для малорастворимых соединений концентрация в растворе вещества A_mB_n мала и в присутствии осадка этого вещества при данной температуре раствора может считаться величиной