

Лекция 3

Примеси природных вод

В соответствии с отдельными этапами большого кругооборота воды различают атмосферную (дождь, туман, снег), поверхностную (реки, озера, пруды, болота), подземную (артезианские скважины, шахтные колодцы) и соленую воду (морья, океаны).

Атмосферная вода, выпадающая на земную поверхность в виде осадков, содержит газы, поглощаемые из воздуха, кислород, азот, угольную кислоту, органические и неорганические вещества. В промышленных районах и больших населенных пунктах атмосферные осадки содержат оксиды серы, частицы пыли и сажи. Суммарное солесодержание атмосферных осадков 10-50 мг/кг.

Попадая на поверхность земли и просачиваясь через грунт, атмосферная вода встречается с минеральными солями (CaCO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4), газами и органическими веществами. Часть органических веществ при помощи бактерий реагируют с растворенным в воде кислородом, образуя минеральные кислоты (серную, азотную и др.).

В подпочвенных водах легче всего растворяются, NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 . Труднорастворимые карбонаты кальция, магния и железа в присутствии свободной угольной кислоты, образуют бикарбонаты, диссоциирующие на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и анионы HCO_3^- . Наиболее распространенными в природных водах являются бикарбонаты кальция и магния.

Подземные воды отличаются большим разнообразием химического состава. Степень их минерализации колеблется в пределах от 100/мг/кг до нескольких граммов на 1 кг. Наиболее минерализованными являются воды океанов и открытых морей. Их солесодержание составляет приблизительно 7,5-35 г/кг.

Летом и зимой питание водотоков осуществляется в основном за счет подземного стока и, следовательно, концентрация растворенных солей в это время года возрастает. Весенние паводковые воды характеризуются очень

низким содержанием воды, но при этом резко возрастает концентрация грубодисперсных и коллоидных примесей за счет смыва их с поверхности тальными водами. Таким образом, при планировании места водозабора необходимо учитывать не только географическое расположение и характер почв и грунтов, но и сезонные изменения состава природных вод (по показаниям последних нескольких лет).

Наряду с природным существует производственно-бытовой круговорот воды, создаваемый в результате потребления ее для различных целей (охлаждение, коммунальное водоснабжение и т. п.). Бытовые примеси относятся к классу органических веществ, которые окисляются под воздействием кислорода и микроорганизмов. Производственные стоки определяются типом предприятия и могут содержать кислоты, щелочи, органические соединения и т. д.

Сбрасываемые в водоемы сточные воды отличаются большим разнообразием содержащихся в них примесей. В настоящее время определены предельно допустимые концентрации (ПДК) для основных вредных веществ, сбрасываемых в водоемы (табл. 1).

Таблица 1

Нормативы предельно допустимых концентраций вредных химических веществ в питьевой воде

Показатель	ПДК
Водородный показатель pH	6-9
продолжение таблицы 1	
Жесткость общая, мг-экв/дм ³	7
Неорганические примеси, мг/дм ³ :	
Al ³⁺	0,5
Fe	0,3
Mn	0,1
Cu	1,0

Ni	0,1
NO ₃ ⁻	45
Hg	0,0005
Pb	0,03
SO ₄ ²⁻	500
F ⁻	1,2
Cl ⁻	350
PO ₄ ³⁻	3,5
Cr ⁶⁺	0,05
Zn ²⁺	5,0
Na	200
Общая минерализация, мг/дм ³	1000
Окисляемость перманганатная, мг O ₂ /дм ³	5,0
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,1
Cl остаточный свободный)	0,3-0,5
Полиакриламид, мг/дм ³	2,0
Гидразин, мг/дм ³	0,01
Бенз(а)пирен, мг/дм ³	0,005
Кислота малеиновая, мг/дм ³	1,0
Кислота ОЭДФ, мг/дм ³	0,6

продолжение таблицы 1

Цветность, град	20
Общая α-радиоактивность, Бк/дм ³	0,1
Общая β-радиоактивность, Бк/дм ³	1,0

Характеристика примесей природных вод

Многообразие примесей в природных водах не позволяет создать их классификацию по какому-то единому признаку, поэтому принято

классифицировать эти примеси по нескольким признакам. Количество же этих классификаций дает довольно объективную их характеристику.

По степени дисперсности: примеси могут быть разделены на грубодисперсные (размеры частиц - более 100 нм), коллоидно-дисперсные (имеют малые размеры от 1 до 100 нм) и истинно-растворенные (представлены в виде отдельных ионов или молекул или комплексов, состоящих из нескольких молекул).

Грубодисперсные примеси воды (песок, глина и т. д.), называемые также суспензиями или взвешенными веществами, длительно оставаясь во взвешенном состоянии, обуславливают мутность воды. В природных водах грубодисперсные примеси присутствуют в виде песка, ила, планктона, в технологических водах – в виде продуктов коррозии, шлама, нефтепродуктов. Чем больше размер частиц грубодисперсных примесей, тем быстрее устанавливается седиментационное равновесие и тем легче выделяются они из воды при отстаивании и фильтрации.

Коллоидные частицы не выделяются из воды под действием силы тяжести, не задерживаются обычными фильтрующими материалами. В природных водах в коллоидно-дисперсном состоянии находятся различные производные кремниевой кислоты и железа, органические гуминовые вещества, вымываемые из почв.

К ионно- или молекулярно-дисперсным веществам относятся растворенные в воде соли, кислоты, щелочи в виде ионов, Ca^{2+} , Mg^{2+} , N^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , HSiO_3^- , и молекулы растворенных газов O_2 , CO_2 , N_2 и т.д.

Ионный состав примесей характеризуется присутствием в ней соответствующих катионов и анионов. Ионы натрия и калия с анионами природных вод не образуют труднорастворимых простых солей, практически не подвергаются гидролизу, поэтому их относят к группе устойчивых примесей.

Ионы кальция и магния образуют труднорастворимые соединения с некоторыми находящимися в воде анионами. При использовании природной воды и связанном с этим изменении исходных концентраций катионов и анионов, например при упаривании или снижении растворимости с ростом температуры, происходит выделение труднорастворимых солей кальция и магния на теплопередающих поверхностях в виде твердой фазы. В технологических процессах подготовки воды для снижения концентрации кальция и магния часто используется образование их труднорастворимых соединений, выводимых из воды до поступления ее в водопаровой тракт.

Ионы железа характеризуются поливалентностью и могут находиться в различных формах. В глубинных водах ионы железа находятся в основном в виде Fe^{2+} , которые с большинством ионов не образуют труднорастворимых солей. В водах поверхностных источников, где концентрация растворенного кислорода значительно выше, ионы Fe^{2+} окисляются до ионов Fe^{3+} , которые в процессе гидролиза образуют труднорастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В поверхностных водах железо может входить также в состав органических комплексных соединений. Присутствие в воде соединений железа в повышенных концентрациях создает условия для развития железобактерий, образующих бугристые колонии на стенках трубопроводов. Концентрация железа в исходной воде может увеличиваться в процессе транспортирования ее по стальным и чугунным трубам вследствие загрязнения продуктами коррозии.

Анионы угольной кислоты HCO_3^- и CO_3^{2-} – являются важнейшей составной частью солевых компонентов воды, поскольку определяют поведение различных примесей в ней. В природных водах кроме HCO_3^- и CO_3^{2-} содержится также «свободная» углекислота, находящаяся в виде растворенного в воде газа CO_2 и его гидрата – молекул H_2CO_3 .

В воде угольная кислота имеет две степени диссоциации:





Концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов взаимосвязаны и могут быть определены из констант диссоциации угольной кислоты:

$$\frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-} f_1^2}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = K_1;$$

$$\frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}} f_1 f_2}{C_{\text{HCO}_3^-} f_1} = K_2,$$

где K_1 и K_2 – истинные константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням (табл. 2); f_1 и f_2 – коэффициенты активности одно- и двухзарядных ионов.

Таблица 2

Константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням

Температура воды, °С	$K_1 \cdot 10^7$	pK_1	$K_2 \cdot 10^{11}$	pK_2
0	2,65	6,579	2,36	10,625
10	3,43	6,464	3,24	10,490
20	4,15	6,381	4,20	10,377
25	4,45	6,352	4,69	10,329
30	4,71	6,327	5,13	10,290
40	5,06	6,298	6,03	10,220
60	5,02	6,299	7,20	10,143
80	4,21	6,376	7,55	10,122

Примечание: pK – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации.

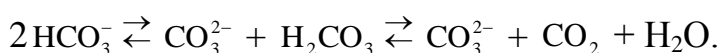
Количественные соотношения между CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} определяют значение рН воды (табл.3).

Таблица 3

Соотношение форм угольной кислоты в воде при 25°C
и различных значениях рН, %

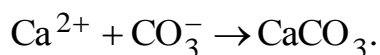
Форма угольной кислоты	рН								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	100	95	70	20	2	-	-	-	-
HCO_3^-	-	5	30	80	98	95	70	17	2
CO_3^{2-}	-	-	-	-	-	5	30	83	98

В водных растворах существует кинетическое равновесие между различными формами угольной кислоты:



Для поддержания в растворе определенной концентрации HCO_3^- требуется присутствие в воде соответствующее этой концентрации количество свободной «равновесной углекислоты» CO_2 . Такую воду называют стабильной. Если фактически содержащееся в воде количество свободной углекислоты больше «равновесной концентрации», то избыток ее будет способен вызывать растворение CaCO_3 при контакте воды, например, с известняками, доломитами и бетонными сооружениями. Такую воду называют «агрессивной». Наоборот, при недостатке CO_2 по сравнению с равновесной концентрацией будет наблюдаться распад части бикарбонатных ионов, т. е. сдвиг равновесия вправо. Это приведет к образованию дополнительного количества карбонатных ионов CO_3^{2-} , которые будут реагировать с обычно присутствующими в природных водах

катионами кальция, выделяя из раствора осадок карбоната кальция по уравнению



Такую воду называют нестабильной.

Экспериментально стабильность воды можно определить также путем контактирования пробы воды с карбонатом кальция в течение 1-2 ч, измеряя значения рН до (рН₁) и после (рН₂) контактирования. При рН₁/рН₂ = 1 вода стабильна, при рН₁/рН₂ > 1 вода нестабильна, при рН₁/рН₂ < 1 вода агрессивна.

Концентрацию равновесного диоксида углерода в зависимости от щелочности и рН природной воды в пределах 5,5 – 8,3 можно определить по упрощенной формуле:

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{44C_{\text{HCO}_3^{-}}}{K_1 \cdot 10^{\text{pH} + \sqrt{\mu}}},$$

где C_{CO_2} - содержание в воде свободного диоксида углерода, мг/дм³;

$C_{\text{HCO}_3^{-}}$ - концентрация бикарбонатов в воде, мг-экв/дм³.

Хлорид-ионы (Cl⁻) с катионами, обычно находящимися в природных водах, не образуют труднорастворимых солей и при температуре около 25°C не подвергаются гидролизу или окислению.

Сульфат-ионы (SO₄²⁻) в поверхностных водах, не загрязненных поверхностными веществами, достаточно устойчивы, как анионы сильной кислоты они не подвергаются гидролизу и образуют относительно труднорастворимую соль только с одним из катионов природных вод – Ca²⁺. Однако растворимость сульфата кальция при обычной температуре достаточно высока, и в природных водах, как правило, не происходит выделения твердой фазы CaSO₄. В присутствии большого количества органических примесей и при дефиците кислорода ионы SO₄²⁻ могут легко

восстанавливаться до H_2S или S , которые при изменении кислородного режима легко окисляются снова до SO_4^{2-} .

По химическому характеру: примеси разделяются на газовые (газы N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S), минеральные (растворенные минеральные соли) и органические (гумусовые вещества, танины, белки, жиры, эфирные масла).

Природные воды **по солесодержанию** разделяются на пресные (до 1г/кг), солоноватые (1-10 г/кг) и соленые (более 10 г/кг). В свою очередь пресные воды можно подразделить на маломинерализованные(менее 0,2 г/кг), средней минерализованности (0,2-0,5г/кг) и повышенной минерализации(0,5-1г/кг).

По значению общей жесткости природные воды классифицируются таким образом: Ж менее 1,5 – воды с малой жесткостью, Ж = 1,5 - 3 со средней жесткостью, Ж = 3 - 6 – воды с повышенной жесткостью, Ж = 6 – 12 – воды с высокой жесткостью, ж более 12 – воды с очень высокой жесткостью.

Все природные воды подразделяются **по характеру преобладающего в воде аниона** на три класса: гидрокарбонатные(анион HCO_3), сульфатные (SO_4), хлоридные (хлор ион). Свыше 80% всех рек России характеризуются водами гидрокарбонатного класса.

По степени загрязненности органическими веществами природные воды можно разделить на четыре группы: меньше 5-малая, 5-10-средняя, 10-20 повышенная, свыше 20 –сильная.

Показатели качества воды

Важнейшими показателями качества воды являются:

- концентрация грубодисперсных веществ.
- ионный состав.
- концентрация коррозионно-активных газов
- концентрация ионов водорода.

-технологические показатели, в которые входят сухой остаток, прокаленный остаток, окисляемость, жесткость, щелочность, кремне содержание, удельная электропроводимость и т.д.

Сухой остаток позволяет косвенно судить о солесодержании воды, т. е. о сумме всех анионов и катионов (кроме H^+ и OH^-) в воде. В сухой остаток входят также органические и коллоидные примеси. Он определяется путем выпаривания предварительно профильтрованной пробы воды и высушивания остатка при температуре $110^\circ C$.

Окисляемость определяет концентрацию органических примесей и представляет собой расход какого-либо сильного окислителя (например, перманганата калия или бихромата калия), необходимого для окисления в определенных условиях органических примесей, содержащихся в 1 л воды.

Жесткость – это один из важнейших показателей качества воды, используемой на тепловых электрических станциях. Общей жесткостью называют суммарную концентрацию ионов кальция и магния, выраженную в мг-экв/кг. Общую жесткость подразделяют на кальциевую и магниевую, а также на карбонатную и некарбонатную. Карбонатная жесткость воды обуславливается присутствием в воде бикарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$. В том случае, когда концентрация ионов HCO_3^- меньше общей жесткости воды, величина карбонатной жесткости определяется концентрацией HCO_3^- . Разность между общей и карбонатной жесткостью называется некарбонатной жесткостью.

Процесс выделения из воды ионов кальция и магния называется умягчением воды.

Общей щелочностью называется суммарная концентрация всех анионов слабых кислот и ионов гидроксидов за вычетом концентрации ионов водорода:

$$Щ_0 = \sum C_{ан}^{сл.к} + C_{OH^-} - C_{H^+} .$$

В зависимости от анионов, обуславливающих щелочность, различают щелочность бикарбонатную – $Щ_б$ (HCO_3^-), карбонатную – $Щ_к$ (CO_3^{2-}), силикатную – $Щ_с$ ($\text{HSiO}_3^-, \text{SiO}_3^{2-}$), гидратную – $Щ_г$ (OH^-), фосфатную – $Щ_ф$ ($\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$):

$$Щ_0 = Щ_б + Щ_к + Щ_с + Щ_ф + Щ_г.$$

Обычно в природных водах преобладает бикарбонатная щелочность, поэтому ее значение можно применять как общую щелочность воды.

Экспериментально щелочность определяют титрованием пробы воды кислотой в присутствии кислотно-щелочных индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого, меняющих свою окраску соответственно при $\text{pH} = 8,3$ и $4,4$. Обозначив через Φ количество кислоты, израсходованное на титрование по фенолфталеину, и через M суммарный расход кислоты при титровании по фенолфталеину и метиловому оранжевому с учетом мольных переходов $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (см табл. 3), получим данные для определения вида щелочности воды, которые приведены в табл. 4.

Таблица 4

Определение видов щелочности при титровании

Соотношение между Φ и M	Ионы, присутствующие в воде	Щелочность		
		гидратная	карбонатная	бикарбонатная
$M = \Phi$	OH^-	$\Phi (=M)$	-	-
$M < 2\Phi$	OH^- и CO_3^{2-}	$2\Phi - M$	$2(M - \Phi)$	-
$M = 2\Phi$	CO_3^{2-}	-	$M (=2\Phi)$	-
$M > 2\Phi$	CO_3^{2-} и HCO_3^-	-	2Φ	$M - 2\Phi$
$\Phi = 0$	HCO_3^-	-	-	M

Удельная электропроводимость воды, См/см, характеризуется электрической проводимостью слоя воды, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром, равным 10^{-2} м. Она косвенно связана с солесодержанием, поскольку перенос зарядов осуществляется различными ионами. В чистой воде, не содержащей примеси, перенос зарядов осуществляется лишь ионами H^+ и OH^- . В действительности связь между электропроводимостью и содержанием различных ионов зависит от температуры, от степени диссоциации и вида ионов, что значительно затрудняет измерение электропроводимости воды.

Концентрация растворенных газов в воде зависит от множества факторов: природы газа, температуры воды, степени минерализации воды, парциального давления газа над водой, рН воды и т.п. Так, например, содержание кислорода зависит от глубины залегания воды, содержания в воде органических веществ и температуры.