Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Воронежский государственный аграрный университет
им. К.Д. Глинки»

В. В. Котов, Г.А. Нетесова

Химия и микробиология воды

Учебное пособие

Воронеж
2008

УДК [54+:579]:628.1
ББК [24+:28.4]:38.761.1
К 736

Рецензенты:
доктор химических наук, профессор В. Ф. Селеменев
(Воронежский государственный университет);
доктор биологических наук, профессор И. Д. Свистова
(Воронежский государственный педагогический
университет)

Котов В. В., Нетесова Г. А.
К 736 Химия и микробиология воды: учебное пособие – Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2008. – 320 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Химия и микробиология воды», читаемого на агрономическом факультете по специальности 311600 – «Инженерные системы сельскохозяйственного водоснабжения, обводнения и водоотведения» Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки.

В пособии изложены общие представления о строении и свойствах воды и водных растворов, физико-химических и коллоидно-химических процессах, протекающих в водных системах, путях формирования природных и сточных вод, а также о методах их анализа, используемых для оценки качества воды. Рассмотрены особенности современных методов кондиционирования воды, а также сведения о процессах и аппаратах химической технологии, используемых в водоподготовке и очистке сточных вод.

Пособие включает раздел «Микробиология воды», содержащий сведения о классификации, строении и физиологии микроорганизмов, их функционировании в водной среде, биохимических процессах, приводящих к загрязнению природных вод продуктами их метаболизма и к самоочищению водоёмов.

Табл. 28. Ил. 84. Библиогр.: 40 назв.

© Котов В. В., Нетесова Г. А.,2008

© ФГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки», 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение……..6
1. Теоретические основы химии воды……..9
1.1. Молекула воды…….9
1.2. Водородная связь……...10
1.3. Структура льда……...11
1.4. Структура жидкой воды……14
1.5. Диаграмма состояния воды……..17
1.6. Структура водных растворов……...20
1.7. Растворимость различных веществ в воде.
Тепловые эффекты при растворении…….....24
1.7.1. Способы выражения концентрации
растворов и растворимость……..24
1.7.2. Растворимость газов в воде……...26
1.7.3. Растворимость твёрдых веществ в воде……...30
1.7.4. Растворимость жидкостей в воде……..31
1.8. Свойства водных растворов……34
1.8.1. Температуры замерзания и кипения растворов……...34
1.8.2. Диффузия и осмос……..36
1.8.3. Свойства растворов электролитов……42
1.8.4. Кислотно-основные равновесия в водных растворах…….49
1.9. Окислительно-восстановительные процессы
в водных растворах……...61
2. Некоторые сведения по органической химии……68
2.1. Углеводороды и их некоторые производные……..71
2.2. Спирты и фенолы……..74
2.3. Альдегиды и кетоны……...76
2.4. Карбоновые кислоты и жиры……...77
2.5. Углеводы (сахара)……..……80
2.6. Полимеризация и поликонденсация……81
2.7. Аминокислоты и белки……83
2.8. Некоторые важнейшие гетероциклические
соединения……86
3. Физическая и коллоидная химия воды……..91
3.1. Основы химической термодинамики……..91
3.2. Химическая кинетика и катализ……..99
3.3. Химия поверхностных явлений и дисперсных систем……107
3.3.1. Поверхностные явления……...108

3.3.2. Адсорбция на поверхности раздела жидкость-газ……116
3.3.2.1. Классификация дисперсных систем……121
3.3.2.2. Свойства коллоидно-дисперсных систем……...123
3.3.2.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем……..131
4. Природные воды. Показатели качества воды…….136
4.1. Круговорот воды в природе. Мировые водные ресурсы. Водные ресурсы России……136
4.2. Физико-химическая характеристика природных вод……..140
4.3. Химические компоненты природных вод……143
4.4. Основные показатели качества воды……154
4.5. Целевое назначение вод……..159
5. Методы химического анализа состава воды……163
5.1. Гравиметрический анализ……...163
5.2. Титриметрический анализ ……164
5.3. Инструментальные методы анализа ……177
5.3.1. Потенциометрия……...177
5.3.2. Фотометрия……...180
6. Физико-химические основы процессов водоподготовки и очистки сточных вод……...184
6.1. Классификация примесей воды по фазово-дисперсному состоянию……...184
6.2. Методы обработки воды и технологические схемы её кондиционирования……...185
6.2.1. Сорбционные методы……...188
6.2.2. Экстракция……197
6.2.3. Мембранные методы……199
6.3. Окислительно-восстановительные реакции при очистке воды……217
6.4. Некоторые другие методы очистки воды……..221
7. Введение в общую химическую технологию……..225
7.1. Классификация технологических процессов……225
7.2. Моделирование и оптимизация процессов и аппаратов…..232
8. Микробиология воды……242
8.1. Морфология и систематика микроорганизмов……243
8.2. Физиология микроорганизмов……...263
8.2.1. Химический состав клеток микроорганизмов……...263
8.2.2. Ферменты микроорганизмов……...265
8.2.3. Конструктивный и энергетический метаболизм……...267

8.2.4. Питание микроорганизмов……..269
8.2.5. Биологическое окисление и дыхание
микроорганизмов.....270
8.3. Влияние факторов окружающей среды
на жизнедеятельность микроорганизмов……273
8.4. Распространение микроорганизмов в природе…….277
8.5. Влияние микроорганизмов и продуктов их
жизнедеятельности на качество воды и работу
водопроводных очистных сооружений……278
8.5.1. Значение микроорганизмов в процессах
очистки сточных вод и самоочищения
водоёмов……..281
8.5.1.1. Окисление органических веществ
в аэробных условиях……..282
8.5.1.2. Разложение органических веществ
в анаэробных условиях……..289
8.6. Санитарная микробиология природных и сточных вод…..292
8.6.1. Биоценозы природных водоёмов……292
8.6.2. Санитарно-бактериологическая оценка качества воды…294
8.6.3. Характер и источники загрязнения водоёмов……295
8.6.4. Процессы самоочищения водоёмов……298
8.6.5. Основные принципы микробиологических
методов очистки сточных вод……...300
9. Список рекомендуемой литературы…….312
10. Словарь наиболее употребляемых
терминов и определений……315

ВВЕДЕНИЕ

Вода – одно из самых распространенных веществ на Земле. Она образует гидросферу, в состав которой входят Мировой океан, реки, озёра, вода подземных пластов и атмосферы. Жизнь на нашей планете зародилась в водной среде, которая имеет огромное значение в эволюции как живой, так и неживой природы. Вода является основным компонентом любого растительного и животного организма. Например, в корнях моркови содержится около 85 %, в огурцах – до 98 %, а в организме человека – около 70 % воды. Вода в организмах выполняет, с одной стороны, роль поддержания их структуры, а с другой, среды, в которой проходят миграция веществ, а также процессы метаболизма – гидролиз белков и углеводов, фотосинтез и т. д. На Земле идёт непрерывный круговорот воды, который включает её испарение с поверхности водоёмов, выпадение осадков, фильтрацию через почву, употребление растениями и животными, использование человеком на бытовые и производственные цели и т. д.

Контакт воды с объектами окружающей среды вызывает растворение в ней различных химических веществ – солей, газов, органических соединений. В зависимости от особенностей почвенного покрова, климата, гидродинамического режима, антропогенного воздействия состав природных вод может изменяться в широких пределах. Например, воды северной части России характеризуются повышенным содержанием органических веществ, воды пустынных и полупустынных регионов обладают повышенным солесодержанием, вода местностей с карбонатными подстилающими породами имеет высокую жесткость и т. д. Особенно интенсивное воздействие на состав воды оказывает деятельность человека. Следствием широкого развития промышленного производства является образование большого количества сточных вод, которые часто содержат крайне вредные для живых организмов соединения – соли тяжёлых металлов, радионуклиды, поверхностно-активные вещества, углеводороды и т. д. Интенсификация сельскохозяйственного производства вызывает загрязнение воды пестицидами, нитратами, а сброс стоков крупных животноводческих хозяйств без должной очистки приводит к попаданию в природные воды патогенных микроорганизмов, яиц гельминтов и других загрязнителей.

Сельскохозяйственное водоснабжение включает использование воды как питьевого, так и технического назначения. В процессе эволюции организм человека приспособился к потреблению воды определенного химического состава, которая способствует нормальному его функционированию. Так для регулирования осмотических процессов питьевая вода должна содержать определенное количество солей, для нормального развития костной ткани – ионы кальция и т. д. Поэтому кондиционирование воды для питьевых целей должно проводиться так, чтобы в ней содержались полезные вещества и отсутствовали вредные. Вода, употребляемая на технические нужды, в каждом конкретном случае должна отвечать соответствующим требованиям. Однако повышенное содержание тяжёлых металлов, пестицидов, нитратов в воде, используемой, например, на орошение, приводит к включению этих веществ в трофические цепи и в конечном итоге к негативному воздействию на организм человека. Поэтому вопросы кондиционирования воды в сельскохозяйственном производстве приобретают особое значение.

В настоящее время наряду с традиционными методами водоподготовки и очистки воды (коагуляция, хлорирование) находят применение новые физико-химические способы – мембранная и сорбционная технология, озонолиз и другие, позволяющие добиваться высокого качества воды. В связи с этим в данном учебном пособии излагаются основные особенности этих методов кондиционирования воды.

Сложный состав природных и технических вод требует надежного аналитического определения содержащихся в них компонентов. Государственные стандарты (ГОСТ) включают требования к водам различного назначения, в которых предусматривается содержание компонентов, не превышающее предельно допустимые концентрации (ПДК). Поэтому мы сочли необходимым включить в состав учебного пособия основные методы определения качественного и количественного состава водных растворов.

В программе курса общей химии для специальности «Инженерные системы сельскохозяйственного водоснабжения, обводнения и водоотведения» не предусмотрено изучение основ органической химии. Между тем, природные и сточные воды

всегда содержат определённое, часто значительное, количество органических веществ, поступающих в них из почвы, в результате жизнедеятельности микроорганизмов, с выбросами предприятий и из других источников. Кроме того, микроорганизмы, являющиеся объектами изучения в данном курсе, в качестве строительного материала используют полимерные органические соединения, а протекающие в них физиологические процессы включают органические компоненты. Поэтому для более глубокого овладения студентами материала нами в учебное пособие введён раздел, включающий особенности строения и химических свойств основных классов органических соединений.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ ВОДЫ

Характер процессов, протекающих с участием воды, во многом определяется её свойствами как индивидуального вещества. Рассмотрим особенности строения молекул воды и их межмолекулярных взаимодействий в различных агрегатных состояниях.

1.1. Молекула воды

Состав воды как сложного вещества был установлен Лавуазье в 1783 г. Вода (оксид водорода) H_2O является простейшим устойчивым соединением водорода с кислородом. Молекулярная масса воды 18,016 Да (Да – дальтон, или единица атомной массы, равен $1{,}66033 \cdot 10^{-27}$ кг), массовое содержание водорода в воде 11,19%, а кислорода 88,81%. В природе существует три изотопа водорода – протий H^1, дейтерий D (H^2) и тритий (H^3). В природной воде на долю основного оксида $H^1{}_2O^{16}$ приходится 99,75 % (масс.), а остальные оксиды представлены в очень малых количествах.

Молекула воды имеет угловое строение. Ядра атомов образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два протона, а в вершине ядро атома кислорода. Угол (α) между связями H-O составляет в жидком состоянии 104,5°, межъядерное расстояние (a) 0,099 нм (рис. 1).

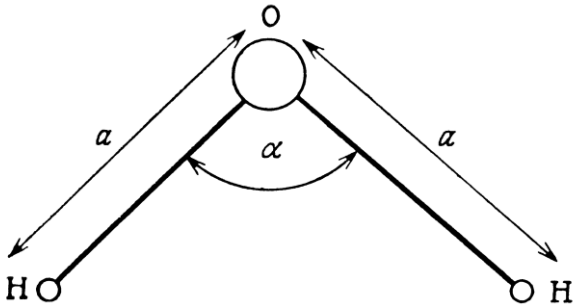


Рис. 1. Структура молекулы воды

Структурная формула молекулы воды имеет вид:

$$H : \ddot{O} : H.$$

Восемь электронов внешнего электронного слоя атома кислорода образуют четыре электронные пары, две из которых идут на со-

здание ковалентных связей O-H, а две другие представляют собой неподелённые или свободные электронные пары. Согласно современным представлениям связи O-H лежат в одной плоскости с углом между ними, близком к тетраэдрическому (109°), а оси двух других орбиталей лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости H-O-H и проходят через ядро атома кислорода, причём эти оси также образуют угол, близкий к тетраэдрическому. Таким образом, оси четырех эллиптических орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра, центр которого совпадает с центром молекулы (рис. 2).

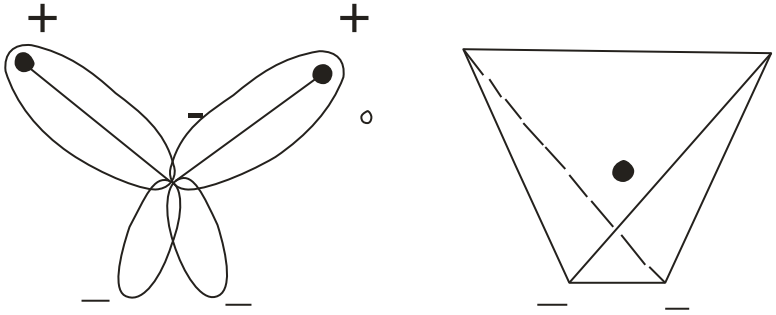


Рис. 2. Модель электронных орбиталей молекулы воды

Вследствие смещения электронов, образующих связи O-H, к более электроотрицательному атому кислорода на атомах водорода возникают эффективные положительные заряды. Неподелённые электронные пары при этом также смещены относительно атома кислорода и создают два отрицательных полюса. Таким образом, молекула воды имеет два положительных и два отрицательных полюса и поэтому в большинстве случаев ведёт себя как диполь. Значения эффективных зарядов на атомах составляет ±0,17 от заряда электрона.

Полярность молекул, имеющих строение диполей, принято выражать величиной дипольного момента. Дипольный момент (μ) – это произведение величины эффективного заряда q на расстояние между полюсами диполя l: $\mu = q \cdot l$. Дипольный момент выражается в дебаях (D) (1D =3,34·10^{-30} Кл·м). Дипольный момент молекулы воды равен 1,84 D.

1.2. Водородная связь

Благодаря дипольному строению молекулы воды обладают способностью к образованию так называемых водородных свя-

зей. Водородные связи образуются в результате комбинированных электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между молекулами воды. На рис. 3 показано образование димера воды с одной водородной связью.

Рис. 3. Схематическое изображение димера молекул воды

Несущие положительный эффективный заряд атомы водорода одной молекулы воды испытывают электростатическое притяжение со стороны отрицательно заряженных атомов кислорода другой молекулы, что приводит к их сближению. При образовании водородной связи атомы водорода одной молекулы связываются со свободной парой электронов другой молекулы. При этом одна из молекул воды ведёт себя как донор, а другая как акцептор. При этом одна и та же молекула может быть как донором, так и акцептором. Таким образом, каждая молекула воды может участвовать в четырёх водородных связях по четырём направлениям, образующим пространственную систему связей.

Способность молекул воды образовывать между собой водородные связи определяет существование её в конденсированном состоянии – в виде льда или жидкости. Вода в зависимости от внешних условий (температура, давление) может существовать в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком и газообразном (водяной пар).

1.3. Структура льда

Лёд представляет собой твердое состояние воды. Существует девять кристаллических форм льда. Наиболее подробно изу-

чена структура льда I (рис. 4 и 5). Каждая молекула воды имеет четыре ближайших связи (рис. 4). Расположение молекул воды в структуре льда показано на рис. 5.

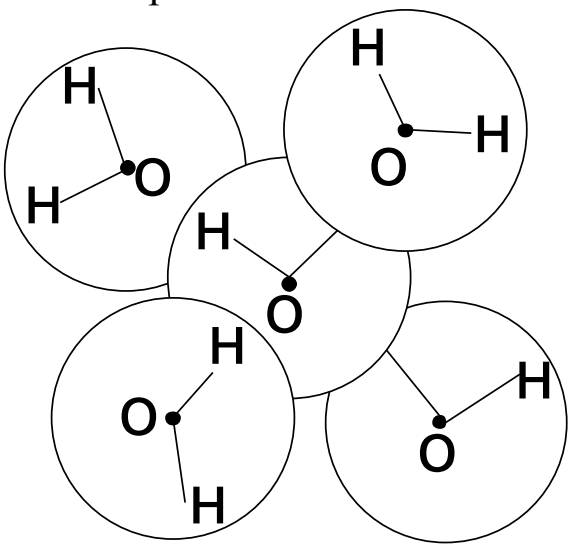


Рис. 4. Ближайшие соседи данной молекулы воды при тетраэдрическом расположении их во льду

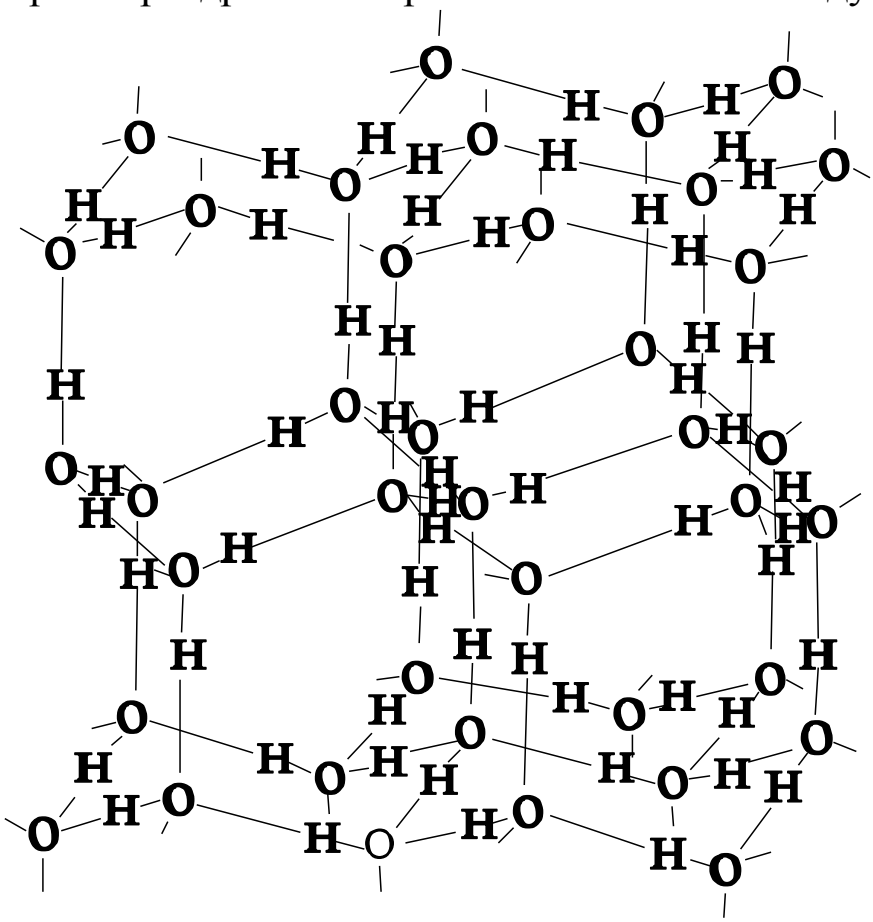


Рис. 5. Схема расположения молекул воды во льду

Молекулы воды образуют слои, причём каждая молекула связана с тремя молекулами в своём слое и с одной молекулой соседнего слоя. Расстояние между атомами кислорода ближайших молекул равно 0,276 нм. Атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода: с двумя, расположенными на расстоянии 0,096 - 0,102 нм посредством валентных связей, и с двумя другими, находящимися на расстоянии 0,174 - 0,180 нм посредством водородных связей. Новейшими исследованиями установлено, что протон не зафиксирован между атомами кислорода, а находится в среднем в течение одинакового времени в двух возможных положениях:

$$O\text{-}H\ldots O \leftrightarrow O\ldots H\text{-}O.$$

Кристаллическая структура льда рыхлая и содержит ряд пустот (полостей) (рис. 6). Эти полости образуют сплошные каналы, окружённые кольцами из шести молекул воды (рис. 6 б) Полости в решётке льда имеют размеры, превышающие размер молекул, и поэтому в них могут располагаться мономерные молекулы H_2O без нарушения кристаллической решётки.

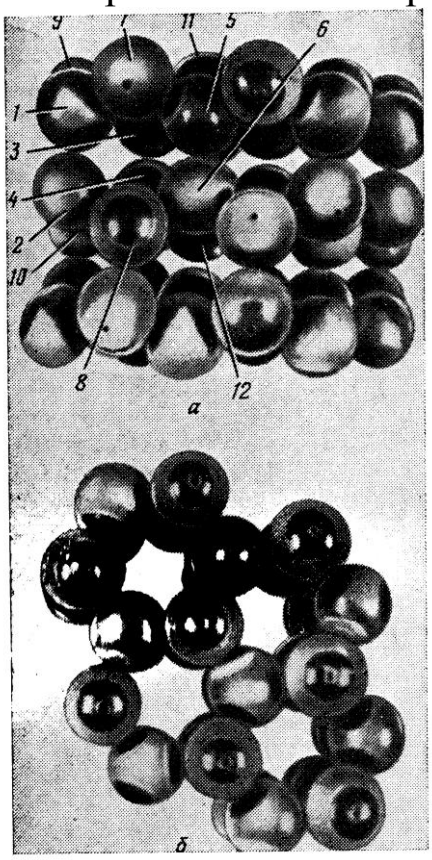


Рис. 6. Модель полостей в кристаллической структуре льда [1]:
а – вид сбоку, б – вид сверху

1.4. Структура жидкой воды

Жидкая вода обладает рядом аномальных свойств, проявление которых исследователи связывают с её структурой. Одним из таких свойств является аномалия плотности, заключающаяся в том, что плотность льда меньше, чем жидкой воды, а её максимум имеет место при 4 °С. При объяснении этого факта Дж. Бернал предложил, что трёхмерная структура льда при плавлении разрушается, но водородные связи после плавления льда сохраняются и в жидкой воде. Расчёты с использованием теплоты плавления льда (6,05 кДж/моль) показывают, что при плавлении разрушается около 15 % всех водородных связей, а 85 % остаются ненарушенными.

В твёрдом состоянии вследствие рыхлой упаковки (рис. 6) расположение молекул воды менее плотное, чем в жидком состоянии. Поэтому при плавлении льда происходит уменьшение объёма примерно на 10 %. Плавление льда приводит к нарушению регулярной структуры и часть её разрушается с образованием мономерных молекул воды, которые заполняют полости в участках с сохранившейся льдоподобной структурой. С повышением температуры начинает проявляться действие двух противоположно направленных факторов – нарушения регулярной структуры льда с разрывом водородных связей, вызывающего уменьшение объёма, и теплового расширения. При 4 °С эти факторы выравниваются, а при дальнейшем повышении температуры преобладает тепловое расширение, в результате чего плотность воды снижается.

В отличие от структуры льда структура жидкой воды исследована ещё недостаточно. В настоящее время существует несколько теорий структуры воды. В большинстве этих теорий используется представление о сохранении решётки льда в жидкой воде и частичном заполнении пустот мономерными молекулами воды. Одной из наиболее адекватно отражающих свойства воды моделей является модель мерцающих кластеров, предложенная Франком и Вином. Ими сделано предположение, что образование и разрыв водородных связей в воде зависит не только от свойств отдельных молекул, а является кооперативным эффектом. Если две молекулы воды соединены водородной связью, то третья молекула присоединяется к этой паре легче, чем к другой

мономерной молекуле. При дальнейшем течении этого процесса образуется полимерный ассоциат, называемый кластером. Таким образом, образование одной водородной связи увеличивает вероятность образования новых связей, то есть рост кластера. Наоборот, разрыв водородной связи в кластере облегчает его распад. Эти явления приводят к чередующемуся образованию и разрушению (мерцанию) кластеров, имеющих льдоподобную структуру. Среднее время жизни кластеров составляет 10^{-10}-10^{-11}с. Кластерная модель структуры воды в модификации Немети и Шерага приведена на рис. 7.

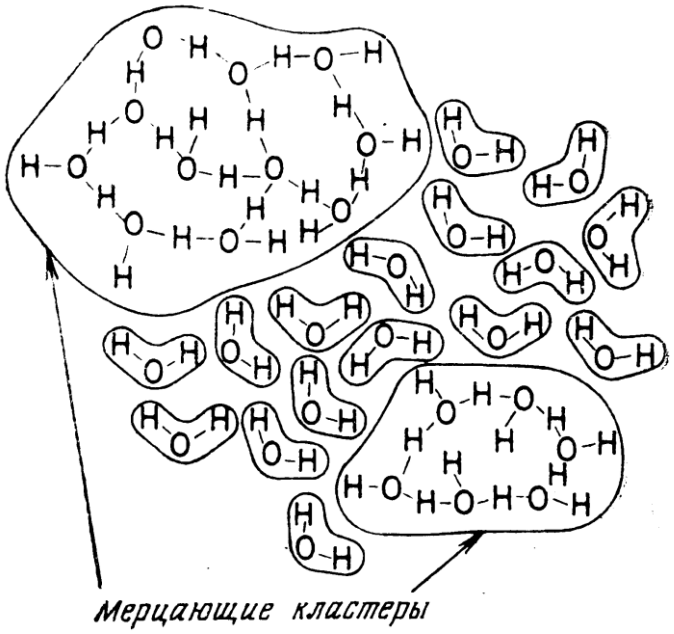


Рис.7. Кластерная модель воды по Немети и Шераге

Среди новейших теорий структуры воды следует отметить теорию Эйринга, в соответствии с которой в жидкой воде существует две кристаллогидратные структуры с различной плотностью, а также мономерные молекулы и подвижные полости. Между указанными структурами существует динамическое равновесие. В работах Самойлова структура жидкой воды рассматривается как пространственная сетка молекул, в которой находятся более подвижные мономерные или димерные молекулы воды. Эйкеном показана возможность образования димеров, тетрамеров, октамеров воды. Экспериментальные исследования Бернала показали наличие в жидкой воде пятичленного кольца, которое не сохраняет структуру льда.

Образование и разрушение водородных связей в структуре жидкой воды обуславливает её в значительной степени уникальные свойства. В таблице 1 приведены физические константы воды.

Таблица 1. **Физические константы воды**

Физические константы	Значение
Молекулярная масса, Да	18,0154
Плотность жидкой воды (25 °С, 101,3 кПа), г/см^3	0,9979751
Теплота образования (25 °С, 101,3 кПа), кДж/моль:	
пара	241,9845
жидкой воды	286,0313
Теплота плавления (101,3 кПа), кДж/моль	6,012
Теплота испарения (101,3 кПа), кДж/моль	44,041
Удельная теплоёмкость (101,3 кПа), кДж/(кг·К):	
льда	2,039
жидкой воды	4,187
пара	2,039
Теплопроводность (101,3 кПа), Вт/(м·К):	
льда (0°С)	~2,34
жидкой воды (20°С)	0,598
жидкой воды (45°С)	0,645
пара (100°С)	0,0231
Криоскопическая константа, кг·К/моль	1,86
Эбулиоскопическая константа, кг·К/моль	0,516
Вязкость (25 °С, 101,3 кПа), мПа·с	1,002
Температура максимальной плотности (101,3 кПа), °С	3,98
Диэлектрическая проницаемость жидкой воды (17 °С, 101,3 кПа, 60 мГц)	81
Плотность льда (0 °С, 101,3 кПа), г/см^3	0,9168
Диэлектрическая проницаемость льда (-1°С, 101,3 кПа, 3000 Гц)	79
Поверхностное натяжение (20 °С, 101,3 кПа), Н/м	$72{,}5\cdot10^{-3}$

Вода по сравнению с другими жидкостями имеет наибольшую теплоту испарения, а также значительную величину теплоты плавления. Конденсация водяного пара и замерзание воды вызывают выделение теплоты, количество которой эквивалентно поглощаемому соответственно при испарении и плавлении. Вода

обладает наибольшей теплоёмкостью по сравнению с другими жидкостями и твёрдыми веществами. Все эти свойства определяются значительной величиной энергии водородной связи, которая составляет в воде 19,3 кДж/моль.

Аномальные свойства воды имеют важнейшее значение для существования жизни на Земле. Холодные и тёплые океанические течения сглаживают климат тёплых и холодных областей. Высокая теплоёмкость воды морей и океанов способствует накоплению тепла в летнее время года, а его отдача в зимнее время смягчает действие морозов. Высокая теплоёмкость воды способствует поддержанию температуры теплокровных животных в различной температурной обстановке. Из всех жидкостей, за исключением ртути, вода имеет самое высокое поверхностное натяжение, прозрачна, бесцветна, в значительной мере поглощает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи, что играет большую роль в протекании биохимических процессов. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости вода является хорошим растворителем для соединений с полярной и ионной структурой.

1.5. Диаграмма состояния воды

Вода является единственным на Земле минералом, который может одновременно находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и газообразном. В зависимости от температуры и давления система, включающая воду, может быть одно-, двух- или трёхфазной.

Системой называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей среды. Граница между системой и внешней средой может быть реальной или условной. **Фаза** – это совокупность частей системы, ограниченная от других частей поверхностью раздела и имеющая одинаковый состав и физико-химические свойства. Системы делятся на гомогенные или однофазные и гетерогенные, содержащие две или более фаз. В случае воды система, состоящая только из льда, жидкости или пара является гомогенной (однофазной), состоящая из жидкости и льда, жидкости и пара, пара и льда – гетерогенной (двухфазной), а включающая одновременно лёд, жидкость и пар – также гетерогенной (трёхфазной). **Компонентом** называется каждое содержащееся в системе химическое вещество, которое после выделения из системы может существовать в

изолированном виде. Химически чистая вода представляет собой один компонент независимо от её агрегатного состояния. В случае же растворов, например раствора хлорида натрия в воде, система является двухкомпонентной. Природные воды, содержащие смеси растворённых веществ, являются многокомпонентными системами.

При изменении температуры и давления вода может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Эти переходы, когда не происходят изменения химического состава, называются фазовыми. Если в системе не происходит химических взаимодействий, а имеются лишь фазовые переходы, то при постоянных значениях температуры и давления существует фазовое равновесие. Это равновесие характеризует устойчивость гетерогенных систем. Равновесие в гетерогенных системах подчиняется закону равновесия фаз или правилу фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2,$$

где K – число компонентов, Φ – количество фаз системы,C – число степеней свободы, то есть число условий, которые можно изменять в определённых пределах, не нарушая число фаз.

По количеству степеней свободы определяется вариантность системы. При $C = 0$ система инвариантна, то есть нельзя не изменить число фаз, изменяя хотя бы один параметр. При $C = 1$ система одновариантна (моновариантна), то есть можно изменить действие одного из параметров, влияющих на равновесие системы. При $C = 2$ система двухвариантна, то есть при небольшом изменении двух параметров число фаз не меняется.

На рис. 8 показана диаграмма состояния воды. В качестве изменяющихся условий (параметров) используются температура и давление. Кривая ОА представляет собой зависимость давления насыщенного пара воды от температуры. Во всех точках этой кривой вода и пар находятся в равновесии. Кривая ОВ (кривая сублимации) отражает зависимость давления насыщенного пара над льдом. Кривая ОС описывает зависимость температуры плавления льда от давления, во всех точках этой кривой жидкая вода и лёд находятся в равновесии. Все три кривые сходятся в одной точке О (так называемой тройной точке), которой соответствует температура + 0,007 °С и давление 0,610 кПа. Данная тем-

пература практически совпадает с принятой температурой плавления льда (0 °С). Давление насыщенного пара 101,3 кПа равно атмосферному (1атм., 760 мм рт. ст.). Этому давлению соответствует температура кипения воды (100 °С).

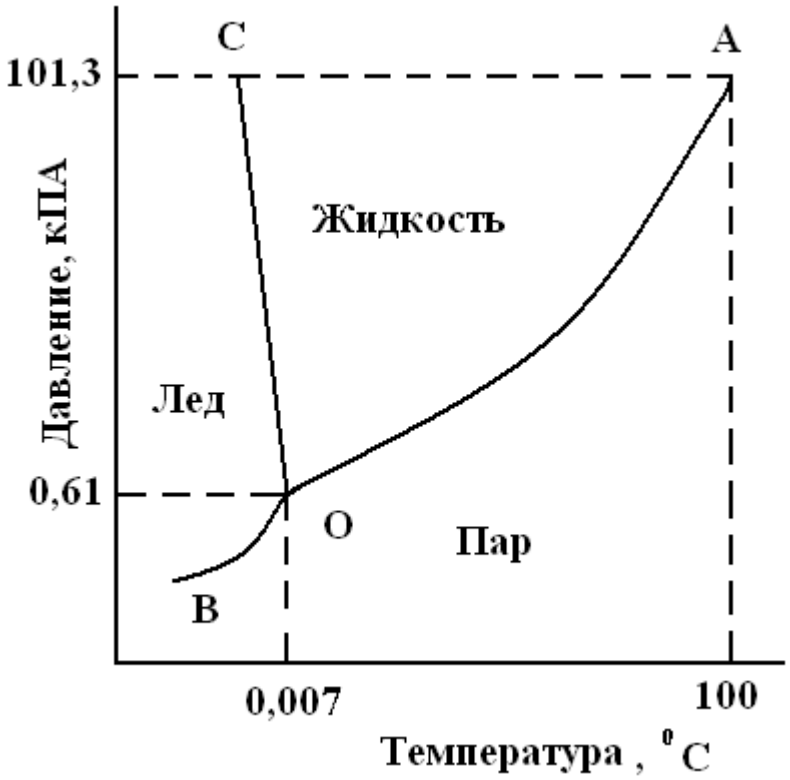


Рис. 8. Диаграмма состояния воды

Проанализируем данную диаграмму. Вода является единственным веществом системы, то есть $K = 1$. Если рассматривать однофазную часть системы (лёд, вода или пар), то в ней существует две степени свободы $C = 1 - 1 + 2 = 2$. Это означает, что в определённых пределах, не нарушая равновесия, можно изменять температуру и давление. При одновременном существовании двух фаз, равновесие между которыми описывается кривыми ОА, ОВ и ОС, при любом значении температуры давление пара может иметь только одно соответствующее ей значение, а при любом давлении пара для льда существует только одна температура плавления, $C = 1 - 2 + 2 = 1$ (система моновариантна). В тройной точке диаграммы возможно существование только трёх фаз, а система при этом инвариантна, так как изменение любого из параметров вызывает уменьшение числа фаз $C = 1 - 3 + 2 = 0$.

Диаграмма состояния воды позволяет объяснить некоторые природные метеорологические явления. Так, выведение системы из состояния равновесия повышением давления (кривая ОС) вызывает образование тонкой плёнки воды на поверхности льда (гололёд), низкая температура при пониженном атмосферном давлении (кривая ОВ) вызывает сублимацию льда и уменьшение снежного покрова и т. д.

1.6. Структура водных растворов

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или нескольких веществ, состав которой в некоторых пределах может непрерывно изменяться без скачкообразных изменений свойств.

При характеристике растворов различают растворитель и растворённые вещества. **Растворителем** называется вещество, присутствующее в растворе в преобладающем количестве и при образовании раствора не изменяющее своё агрегатное состояние. Агрегатное состояние растворённых веществ при образовании растворов может изменяться.

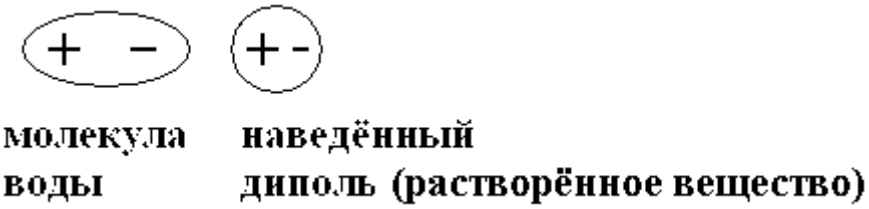
Растворы бывают газообразными, жидкими и твёрдыми. Растворёнными в воде веществами могут быть те, которые до растворения находились в любом их трёх агрегатных состояний. При образовании растворов между образующими его веществами происходят физические или химические взаимодействия, сопровождающиеся изменением структуры растворителя.

Образование водных растворов сопровождается пространственной переориентацией молекул воды и изменением или разрывом водородных связей. В зависимости от того, полярными или неполярными являются молекулы растворённых веществ, а также от их размеров, структурные изменения в воде проходят различно.

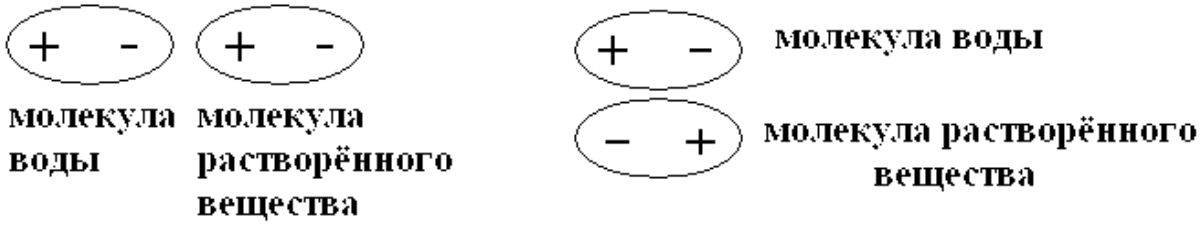
Молекулы воды представляют собой диполи с постоянным дипольным моментом (постоянный диполь). При образовании водных растворов между растворителем и растворённым веществом могут проходить следующие типы взаимодействий.

1) Если молекулы растворённого вещества являются неполярными, то полярные молекулы воды в той или иной степени деформируют их электронные облака, в результате чего молекулы растворённого вещества образуют так называемый наведённый ди-

поль. Это взаимодействие постоянный диполь – наведённый диполь.



2) Если молекулы растворённого вещества содержат полярные связи и так же, как и молекулы воды, являются диполями, то возникают диполь-дипольные взаимодействия.



3) Если в воде растворяются электролиты, то в растворе возникают ион-дипольные взаимодействия.

Интенсивность всех типов взаимодействий различна. Так как ионы несут не эффективные, а полные заряды, то наиболее сильны ион-дипольные взаимодействия, менее интенсивны диполь-дипольные, а самыми слабыми являются взаимодействия постоянный диполь – наведённый диполь. Приведённые схемы в упрощённом виде отражают процесс, который называется **гидратацией**. При образовании растворов гидратация включает не только электростатические взаимодействия, но и вызывает разрыв одних и образование других водородных связей.

Неполярные молекулы достаточно больших размеров, например углеводородов, попадая в воду, вызывают разрыв водородных связей между молекулами воды. При этом связей между молекулами воды и растворённого вещества не образуется, и поэтому такие соединения в воде практически не растворяются.

Неполярные молекулы малых размеров, например газов, при растворении в воде размещаются в пустотах рыхлой структуры жидкости. Согласно теории Франка и Эванса в присутствии атомов или неполярных молекул газа структура воды приобретает кристаллоподобный характер, а число водородных связей увеличивается. При этом наблюдается явление упрочнения структуры воды, которое носит название **гидрофобной гидратации.**

Растворение в воде молекул неэлектролитов с полярными ковалентными связями (сахара, спирты, мочевина) вызывает упрочнение структуры воды вследствие возрастания числа водородных связей, приходящихся на один моль растворённого вещества. Присутствие молекул такого неэлектролита приводит к разрыву некоторого числа водородных связей между молекулами воды за счёт диполь-дипольного взаимодействия с неэлектролитом. Оставшиеся при этом водородные связи упрочняются, причиной чего является влияние неполярной части растворённого вещества.

Влияние ионов растворённых неорганических электролитов на структуру воды зависит от многих факторов. При проникновении иона в полость льдоподобного каркаса под действием заряда происходит переориентация молекул воды. В случае катиона ион-дипольное взаимодействие проходит так, что электронные центры молекул воды обращаются внутрь полости, а в случае аниона – в противоположном направлении.

Строение водных растворов электролитов зависит от соотношения между величиной заряда и радиусом иона. Большие однозарядные ионы (Rb^+, K^+, NO_3^-, I^-, Br^-) резко изменяют структуру воды. При этом происходит резкое разупорядочивание структуры с разрывом водородных связей и повышение подвижности молекул воды. Многозарядные ионы (Ca^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}), имеющие малый радиус, входят в полости, что вызывает снижение подвижности молекул воды и упрочнение её структуры.

Процессы гидратации ионов в водных растворах сопровождаются изменением характера движения молекул воды. В случае, если ионы прочно связывают ближайшие к ним молекулы воды, снижая их подвижность, гидратация называется **положительной**. Если же ионы вызывают разупорядочивание структуры во-

ды и повышение подвижности её молекул, то такая гидратация называется **отрицательной**. Положительную гидратацию вызывают ионы малого размера и большого заряда, а отрицательную – большого размера и малого заряда.

Катионы связываются с молекулами воды за счёт донорно-акцепторного взаимодействия со свободной электронной парой их атомов кислорода, а анионы – за счёт образования водородных связей. Совместное действие катионов и анионов на структуру воды определяется вкладом каждого из них. Например, раствор азотной кислоты является упорядоченным, так как в нём более сильно проявляется структурирующее действие протона по сравнению с разупорядочивающим влиянием нитрат-иона. Раствор нитрата калия является деструктурированным вследствие разупорядочивающего действия иона калия.

Влияние органических ионов на структуру воды отличается от действия неорганических ионов. Это связано с тем, что органические ионы крупнее, а их углеводородные радикалы гидрофобны и в целом оказывают на структуру воды упорядочивающее влияние.

Влияние ионов на структуру водного раствора зависит от его концентрации. При низких концентрациях электролита в растворе могут сохраняться участки с ненарушенной структурой, а при больших, вследствие высокой степени ион-дипольных взаимодействий, структура воды практически полностью разупорядочена.

Концентрированные растворы по свойствам резко отличаются от разбавленных, в них нет свободного растворителя, а при концентрациях более 2 моль/л их структура близка к структуре расплавленного кристалла электролита. Концентрированные растворы можно представить как электролиты, структура которых нарушена растворителем. Сильное взаимодействие ионов электролита с молекулами воды в концентрированных растворах выражается в уменьшении их суммарного объёма, называемом **электрострикцией.** Взаимодействие ионов электролитов с молекулами воды может быть настолько сильным, что при кристаллизации растворов выделяются кристаллогидраты, имеющие определённый постоянный состав, например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и др.

1.7. Растворимость различных веществ в воде. Тепловые эффекты при растворении

Растворение веществ в воде может сопровождаться как выделением, так и поглощением тепла. Это связано с образованием и разрывом связей в процессе перехода системы из исходного состояния, представляющего собой воду и растворяемое в ней вещество, в конечное, являющееся раствором. Как правило, образование связей вызывает выделение тепла в окружающую среду (экзотермический эффект), а их разрыв требует использования энергии из внешней среды (эндотермический эффект). Общий тепловой эффект при растворении является алгебраической суммой этих тепловых эффектов.

Гидратация молекул и ионов сопровождается экзотермическим эффектом вследствие образования водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействий. Если растворяемое вещество состоит из изолированных молекул, например молекул газов, то на разрыв связей между ними энергии не требуется, и следовательно, растворение за счёт гидратации будет экзотермическим процессом. В случае растворения кристаллов на преодоление взаимодействий в кристаллической решётке необходима затрата энергии. В зависимости от того, преобладает ли эндотермический эффект при разрыве связей в кристалле (Q_1) или экзотермический при гидратации его ионов или молекул (Q_2), суммарный тепловой эффект ($Q_{раств.}$) может быть как экзо-, так и эндотермическим: $Q_{раств.} = Q_1 + Q_2$. Знаки при тепловых эффектах обозначены относительно внешней среды. Например, растворение NaOH в воде сопровождается довольно сильным экзотермическим эффектом, а KCl и K_2SO_4 – эндотермическим. Значительные эндотермические эффекты характерны для так называемых холодильных смесей. Это соли CH_3COONa, NH_4Cl, $NaNO_3$. Теплота растворения играет значительную роль при проявлении растворимости веществ в воде.

1.7.1. Способы выражения концентрации растворов и растворимость

Одной из важнейших характеристик растворов является концентрация. **Концентрация раствора** – это количество вещества, которое содержится в определённом массовом количестве растворителя или раствора, или в определённом объёме раствора.

Наиболее распространёнными способами выражения концентрации являются 1) массовая доля; 2) молярная; 3) моляльная; 4) мольная доля.

Массовая доля растворённого вещества, ω % – количество граммов вещества ($m_{в\text{-}ва}$), содержащееся в 100 г раствора:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% ,$$

где $m_{р\text{-}ра}$ – масса раствора.

Молярная концентрация ($C_м$) – количество молей вещества (ν), содержащееся в 1 дм^3 раствора:

$$C_м = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad [\text{моль/дм}^3],$$

где V – объём раствора, M – молярная масса растворённого вещества.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) ($C_н$) – количество молей эквивалента вещества ($\nu_{экв}$), содержащееся в 1 дм^3 раствора:

$$C_м = \frac{\nu_{экв}}{V} = \frac{m}{M_{экв} \cdot V} \quad [\text{моль/дм}^3],$$

где $M_{экв}$ – молярная масса эквивалента растворённого вещества.

Моляльная концентрация ($\tilde{m}$) - количество молей вещества, содержащееся в 1 кг растворителя:

$$\tilde{m} = \frac{\nu}{m_0} = \frac{m}{M \cdot m_0} \quad [\text{моль/кг}],$$

где m_0 – масса растворителя.

Мольная доля (N_i) - отношение числа молей растворённого вещества (n_i) к общему числу молей всех веществ в растворе ($\sum_{i=1}^{n} n_i$):

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} .$$

При образовании растворов часть молекул растворяемого вещества непрерывно переходит в раствор, а часть их возвращается из раствора к растворяемому веществу. Последний процесс усиливается по мере повышения концентрации растворённого вещества в растворе. В результате в растворе устанавливается

динамическое равновесие и предельная для данной температуры концентрация. Такой раствор называют **насыщенным.**

Растворимостью называется концентрация растворённого вещества в его насыщенном растворе при определённой температуре. Иногда для обозначения этой концентрации используют термин «коэффициент растворимости». Растворимость может быть выражена любым из показанных выше способов выражения концентрации. В случае газов в иллюстративных целях растворимость иногда выражается в литрах газа, растворённых в 1 л воды.

1.7.2. Растворимость газов в воде

На растворимость газов в воде оказывает влияние четыре основных фактора: взаимная химическая природа газа и воды, давление, температура и концентрация посторонних веществ в водном растворе.

Известен старинный принцип «подобное в подобном». По современным представлениям этот принцип может быть сформулирован так: **вещества, состоящие из полярных молекул, хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо в неполярных. Аналогичным образом неполярные молекулы плохо растворяются в полярных растворителях и хорошо в неполярных.** Вода, являясь полярным растворителем, хорошо растворяет газы с полярными молекулами и плохо с неполярными. Например, хорошо растворимы в воде аммиак, хлороводород, содержащие ковалентные полярные связи, и плохо – кислород, азот, хлор, содержащие ковалентные неполярные связи. В таблице 2 показана растворимость некоторых газов в воде.

Таблица 2. **Растворимость газов в воде при 20 °С и давлении 101,3 кПа**

Газ	O_2	N_2	Cl_2	CO_2	NH_3	HCl
Растворимость, л/л воды	0,031	0,015	2,361	0,878	702	442

Высокая растворимость аммиака и хлороводорода в воде позволяет получить их растворы очень высоких концентраций (25 % аммиак и 38 % хлороводород). Малая растворимость диоксида углерода в воде на первый взгляд противоречит общему правилу, так как углерод-кислородные связи полярны. Однако строение молекулы CO_2 таково, что дипольный момент её равен

всего 0,1D, что указывает на незначительную полярность. Растворимость кислорода в воде в два раза выше, чем азота, поэтому растворённая в воде смесь газов воздуха обогащена кислородом. Если в газовой фазе обычное содержание кислорода около 21 %, то в составе растворённого в воде воздуха оно увеличивается до 34 %. Это обстоятельство является важным фактором в дыхательных процессах водных организмов и при биохимическом очищении водоёмов.

Влияние давления на растворимость газов в воде описывается законом Генри: **растворимость данного газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью.**

$$N = k \cdot P,$$

где N – растворимость, P – давление. Коэффициент пропорциональности (k), называемый коэффициентом Генри, зависит от химической природы газа. В таблице 3 приведены значения коэффициентов Генри для некоторых газов.

Таблица 3. **Коэффициенты Генри для растворимости некоторых газов в воде**

Газ	k, моль· мПа$^{-1}$	Газ	k, моль· мПа$^{-1}$
H_2	140	O_2	82
He	280	CO_2	3,4
N_2	170	H_2S	1,1

Растворимость газов с неполярными молекулами (H_2, N_2, O_2) очень сильно зависит от парциального давления, в то время как для полярных молекул (CO_2, H_2S) эта тенденция проявляется в гораздо меньшей степени. Закон Генри справедлив для разбавленных растворов и при относительно малых давлениях. Если растворяемые газы вступают в интенсивные взаимодействия с водой, то их растворимость закону Генри не подчиняется.

Закон Генри объясняет образование обильной пены при откупоривании сосудов с газированными напитками. Резкое снижение давления приводит к снижению растворимости и выделению из воды диоксида углерода. Возникновение кессонной болезни также объясняется этим законом. На глубине моря 40 м общее давление составляет около 400 кПа, а растворимость азота в крови водолаза в 9 раз больше, чем на поверхности. Быстрый

подъём вызывает резкое снижение давления, азот выделяется в виде пузырьков, что вызывает разрыв кровеносных сосудов.

Если газ реагирует с водой, то при повышении давления наблюдается аномально высокая растворимость. Так, относительно малорастворимый в воде диоксид углерода проявляет повышенную растворимость с увеличением давления согласно реакции:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Образующиеся ионы водорода и карбонат-ионы входят в структуру образующегося раствора, в результате чего объём системы уменьшается. Согласно правилу Ле Шателье уменьшение объёма системы смещает равновесие реакции вправо, вследствие чего наблюдается резкое повышение растворимости CO_2. Эта реакция представляет интерес для процессов, протекающих в биологических системах.

Повышение температуры приводит к понижению растворимости газов в воде. Это связано с тем, что процесс растворения газа протекает с экзотермическим эффектом. Например, при растворении кислорода в воде его молекулы гидратируются согласно уравнению:

$$O_2 + nH_2O \leftrightarrow O_2 \cdot nH_2O + Q.$$

Согласно правилу Ле Шателье повышение температуры в случае экзотермического процесса сдвигает равновесие реакции в обратном направлении. Это выражается в разрушении гидратов и выделении кислорода из водного раствора в окружающую среду.

Зависимость растворимости газа от температуры описывается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{L_{исп}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где N_1 и N_2 – растворимость газа при температуре T_1 и T_2 соответственно, $L_{исп}$ – молярная теплота испарения, R – универсальная газовая постоянная.

На рис. 9 показаны зависимости растворимости некоторых газов в воде от температуры.

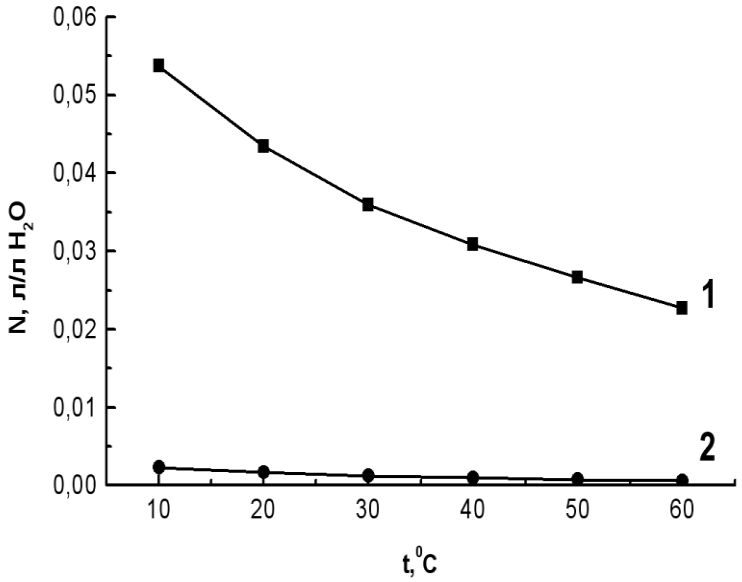


Рис. 9. Зависимость растворимости (N) O_2 (1) и CO_2 (2) в воде от температуры (t)

Повышение температуры в большей степени снижает растворимость газов, взаимодействующих с водой (CO_2). Газированные напитки, содержащие диоксид углерода, при выдерживании в условиях относительно высокой температуры теряют вкусовые качества из-за снижения содержания в них этого газа.

Понижающее влияние температуры на растворимость газов, слабо взаимодействующих с водой (O_2), проявляется в меньшей степени. При этом низкая температура способствует большему содержанию в воде кислорода, что является положительным фактором для протекания окислительных процессов в биологических системах.

Существенное влияние на растворимость газов в воде оказывает присутствие в ней посторонних веществ, особенно ионов солей. Гидратации молекул газов при растворении в солевых растворах препятствуют ионы солей, которые за счёт ион-дипольных взаимодействий гидратированы более интенсивно. При этом, чем больше концентрация солей в растворе, тем ниже растворимость в нём газов.

Зависимость растворимости газов от концентрации растворённого электролита описывается уравнением Сеченова:

$$\ln \frac{N_0}{N} = k \cdot C,$$

где N_0 и N – растворимость газа соответственно в чистой воде и растворе электролита с концентрацией C, k – постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Вода с повышенным содержанием солей, например морская и океаническая, по сравнению с пресной содержит меньше растворённых газов. К примеру, растворимость кислорода в океанической воде с общим солесодержанием около 35 г/л снижается на 25 % по сравнению с растворимостью в речной воде. Влияние содержания солей в воде должно учитываться в различных технологических и биохимических процессах. Например, для приготовления пива или газированных напитков недопустимо использование воды с повышенным солесодержанием, так как это препятствует растворению в них диоксида углерода и снижает качество продукта. Регулирование содержания растворённых газов в крови человека может осуществляться поддержанием постоянного в ней солесодержания, соответствующего 0,9 % раствору хлорида натрия (изотонический раствор).

1.7.3. Растворимость твёрдых веществ в воде

Растворимость твёрдых веществ в воде изменяется в очень широких пределах. Она зависит от химической природы растворяемого вещества и температуры. Хорошо растворимы в воде все нитраты, многие хлориды и сульфаты. Наименее растворимыми являются сульфиды (соли сероводородной кислоты). Максимальную растворимость имеет нитрат серебра – 2570 г/л, а минимальную HgS – $3 \cdot 10^{-19}$ г/л. На рис. 10 приведены данные о растворимости некоторых твёрдых веществ в воде при различных температурах.

Растворимость нитратов в воде значительно повышается с увеличением температуры. Эта тенденция сохраняется для хлоридов, но в гораздо меньшей степени. Так растворимость $AgNO_3$ при изменении температуры от 10 до 60 °С увеличивается в 1,33 раза, а хлорида натрия всего на 3 %. Растворимость сульфатов, образующих кристаллогидраты, с повышением температуры несколько снижается. Изменение давления на растворимость твёрдых веществ в воде не влияет, так как вода практически несжимаема.

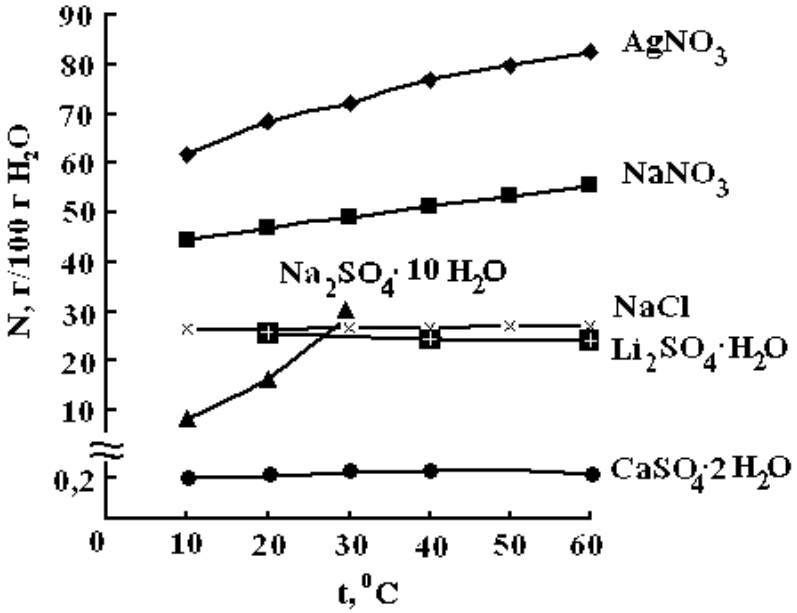


Рис.10. Зависимость растворимости (N) твёрдых веществ в воде от температуры (t)

Зависимость растворимости от температуры связана с тепловыми эффектами при растворении. Если процесс растворения проходит с эндотермическим эффектом, то согласно правилу Ле Шателье растворимость таких веществ с повышением температуры увеличивается. Если же при растворении происходит выделение тепла, то повышение температуры вызывает снижение растворимости.

1.7.4. Растворимость жидкостей в воде

При растворении жидкостей в воде, как и в случае газов, действует правило «подобное растворяется в подобном», то есть полярные жидкости в воде растворяются хорошо, а неполярные – плохо или практически не растворяются. Неполярные жидкости, например углеводороды (бензин, керосин), с водой практически не смешиваются. Полярные жидкости, такие как этанол, ацетон и некоторые другие, смешиваются с водой в любых соотношениях. При растворении происходит образование водородных связей между молекулами воды и органической жидкости. При этом, например, в водно-этанольной смеси происходит замещение части молекул воды в кластерах на молекулы спирта (рис. 11).

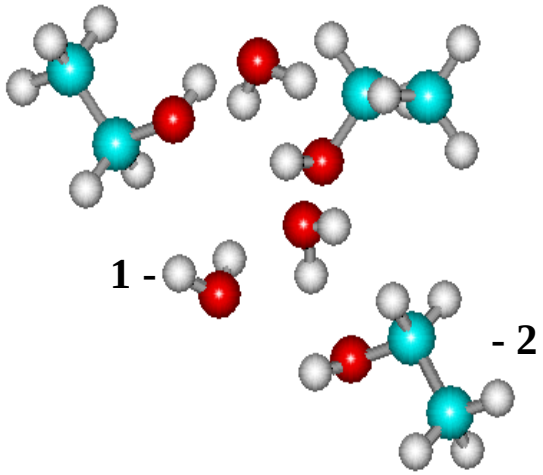


Рис. 11. Водно-спиртовый кластер.
1 – молекула воды, 2 – молекула спирта

При контакте двух ограниченно растворимых жидкостей происходит образование двухфазной системы, каждая фаза которой представляет собой раствор одной жидкости в другой. Например, в двухфазной системе вода-пентанол верхний слой представляет собой раствор воды в спирте, а нижний – спирта в воде.

Причиной ограниченной растворимости жидкостей в воде является строение их молекул. Например, предельные алифатические спирты имеют так называемое дифильное строение, когда в молекуле имеются полярные и неполярные части. Полярную часть составляет гидроксогруппа, а неполярную – углеводородный радикал. В зависимости от соотношения их размеров проявляются способности спирта к растворению в воде. В таблице 4 показана растворимость предельных алифатических спиртов в воде.

Таблица 4. **Растворимость (г/100 г H_2O) предельных алифатических спиртов в воде при 20 °С**

Спирт	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH
Растворимость	∞	∞	∞	8
Спирт	$C_5H_{11}OH$	$C_6H_{13}OH$	$C_7H_{15}OH$	$C_8H_{17}OH$
Растворимость	2,7	0,59	0,09	0,05

Углеводородные радикалы первых трёх членов гомологического ряда спиртов в силу небольших размеров не вызывают нарушение структуры воды и не препятствуют образованию водородных связей спирт - вода. Начиная с бутанола, всё в большей мере проявляется влияние углеводородного радикала на растворимость спиртов в воде. Встраивание больших радикалов в полости льдоподобной структуры воды становится энергетически невыгодным, а их большие размеры способствуют блокировке центров образования водородных связей. Результатом является взаимная ограниченная растворимость воды и спирта. Начиная с н-нонилового спирта ($C_9H_{19}OH$), спирты становятся нерастворимыми в воде и проявляют себя как непредельные углеводороды.

При ограниченной растворимости жидкости в воде на зависимости растворимости от состава смеси наблюдаются две области, характеризующие гомогенные и гетерогенные системы. На рис.12 показана кривая растворимости анилина в воде.

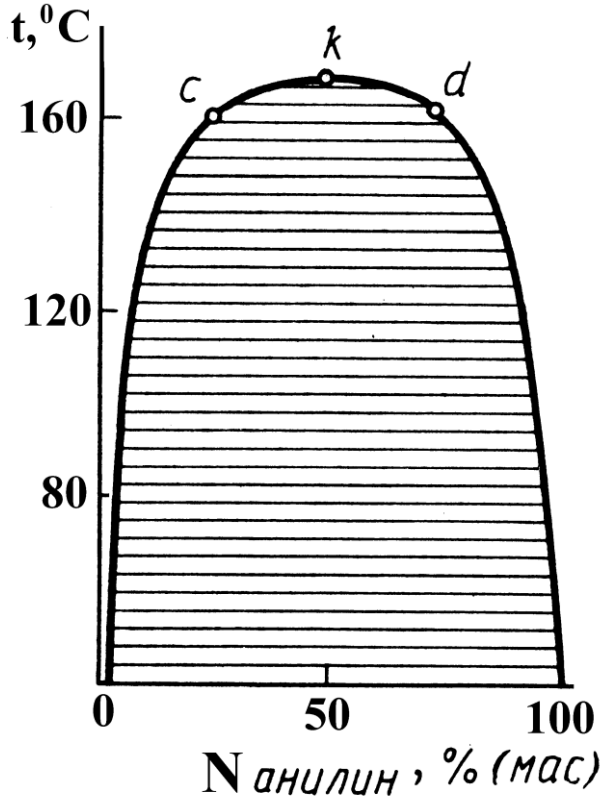


Рис. 12. Зависимость растворимости анилина в воде (N) от температуры (t)

Внутренняя область, ограниченная кривой, – это область расслаивания жидкостей, а в любой точке на кривой имеются две фазы, образованные взаимно насыщенными растворами. Температура в точке *k* – критическая температура растворения. Выше этой температуры происходит неограниченная взаимная смешиваемость обеих жидкостей. Взаимная растворимость жидкостей не сопровождается заметными изменениями объёма и поэтому очень мало зависит от давления.

1.8. Свойства водных растворов

1.8.1. Температуры замерзания и кипения растворов

Из диаграммы состояния воды (рис. 8) следует, что между жидкой фазой и паром устанавливается равновесие, которому при данной температуре соответствует определённое давление. В водных растворах концентрация молекул воды меньше, чем в чистой воде и поэтому давление насыщенного пара над раствором будет ниже, чем над растворителем. Это можно условно представить так, что молекулы растворённого вещества, содержащиеся в поверхностном слое, снижают эффективную поверхность раздела раствор – пар. Рис.13 иллюстрирует это явление.

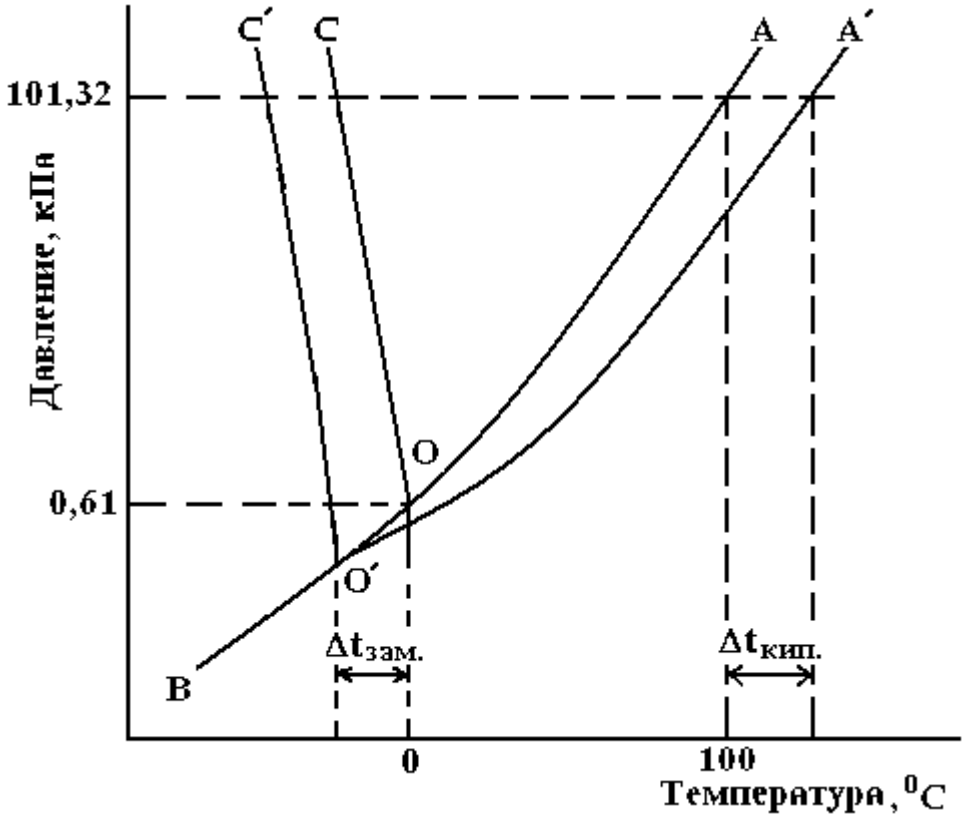


Рис. 13. Диаграмма состояния воды и водного раствора (обозначено штрихом) нелетучего вещества

Чем выше концентрация растворённого вещества, тем ниже давление насыщенного пара над раствором. Данное явление для разбавленных растворов выражается первым законом Рауля: **относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворённого вещества в растворе.**

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

где P_0 и P – давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором, n_0 и n – число молей растворителя и растворённого вещества соответственно.

Вследствие понижения давления насыщенного пара над раствором происходит изменение температур его замерзания и кипения по сравнению с чистым растворителем. На диаграмме состояния раствора при этом кривая ОА′, описывающая равновесие жидкость-пар, лежит ниже (рис. 13), чем на диаграмме состояния воды (кривая ОА). Чем ниже давление насыщенного пара, то есть чем выше концентрация раствора, тем дальше тройная точка сдвигается в область низких температур. Аналогичным образом, в область высоких температур сдвигается точка кипения раствора. Таким образом, раствор замерзает при более низкой, а кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Водные растворы замерзают при температуре ниже 0 °С, а кипят при температуре выше 100 °С. При этом разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора и их температурами кипения возрастает с повышением концентрации раствора. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов выражаются зависимостями (второй закон Рауля):

$$\Delta t_{зам} = K \cdot \tilde{m}$$

$$\Delta t_{кип} = E \cdot \tilde{m},$$

где $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$ – разность между температурами замерзания и кипения раствора и растворителя соответственно, $\tilde{m}$ - моляльная концентрация раствора, K – криоскопическая константа, E – эбулиоскопическая константа.

Криоскопическая («cryos» – холод) и эбулиоскопическая («ebulio» – вскипать) константы характеризуют только растворитель и не зависят от химической природы растворённого вещества. Криоскопическая константа показывает, на сколько градусов понижается температура замерзания раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение *K* для воды составляет 1,86 град·кг/моль. Эбулиоскопическая константа показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение *E* для воды равно 0,52 град·кг/моль. Температуры замерзания и кипения растворов в градусах Цельсия вычисляются по уравнениям:

$$t_{зам} = 0 - K \cdot \tilde{m}$$

$$t_{кип} = 100 + E \cdot \tilde{m}.$$

Явление понижения температуры замерзания водных растворов играет определяющую роль в жизнестойкости биологических систем при пониженной температуре. Так как переход воды из жидкой фазы в лёд сопровождается увеличением объёма, то, например, при отсутствии растворённых веществ в клеточном соке замерзание его вызвало бы разрыв клеточных тканей и гибель растения. Присутствие же растворённых веществ снижает, иногда значительно, температуру замерзания клеточного сока, что определяет устойчивость растения к действию низких температур. Понижение температуры замерзания водных растворов используется при приготовлении антифризов (незамерзающих жидкостей), создании низких температур в технике, лабораторной практике и т. д.

1.8.2. Диффузия и осмос

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворённого вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента их концентрации в растворе. Процесс диффузии описывается уравнением первого закона Фика: **количество диффундирующего вещества *dn* в направлении от большей концентрации к меньшей за время *dt*, прямо пропорционально площади сечения *S*, через которое проходит диффузия, и градиенту концентрации** $\frac{dC}{dx}$ **:**

$$\frac{dn}{dt} = -DS\frac{dC}{dx},$$

где x – длина пути диффузии, а знак минус в правой части уравнения указывает на уменьшение концентрации. Коэффициент диффузии (D, м^2/с) характеризует химическую природу диффундирующего вещества и зависит от температуры и в некоторой степени от концентрации раствора.

В случае установления стационарного режима диффузии градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$ есть величина постоянная и его можно заменить отношением $\frac{C_0 - C}{x}$, где x – толщина диффузионного слоя, C_0 и C – концентрации вещества на границах этого слоя.

Скорость диффузии обычно выражают потоком массы J, то есть количеством вещества, диффундирующего через границу площади сечения в единицу времени:

$$J = \frac{dn}{S \cdot dt} = D\frac{C_0 - C}{x}.$$

Таким образом, в стационарном процессе скорость диффузии прямо пропорциональна разности концентраций вещества и обратно пропорциональна толщине слоя диффузии.

По сравнению с другими сопутствующими процессами (химическая реакция, растворение) диффузия является гораздо более медленным процессом. Известно, что при одновременном протекании нескольких стадий общая скорость химического процесса определяется его самой медленной (лимитирующей) стадией. Поэтому диффузия часто определяет общую скорость процесса как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Биологические системы являются гетерогенными, и поэтому диффузионный перенос в них играет значительную роль при протекании обмена веществ.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из двух фаз, например, корень растения и окружающий его почвенный раствор (рис. 14). Концентрация вещества в массе раствора C_0. Поток диффузии направлен к поверхности корня, через которую происходит поглощение растением питательных веществ. Так как скорость перехода границы раздела веществом выше, чем

скорость диффузии, то концентрация вещества у поверхности C_s ниже, чем в массе раствора. Если же вещество впитывается мгновенно, то $C_s = 0$ и тогда скорость диффузии $J = D\frac{C_0}{x}$.

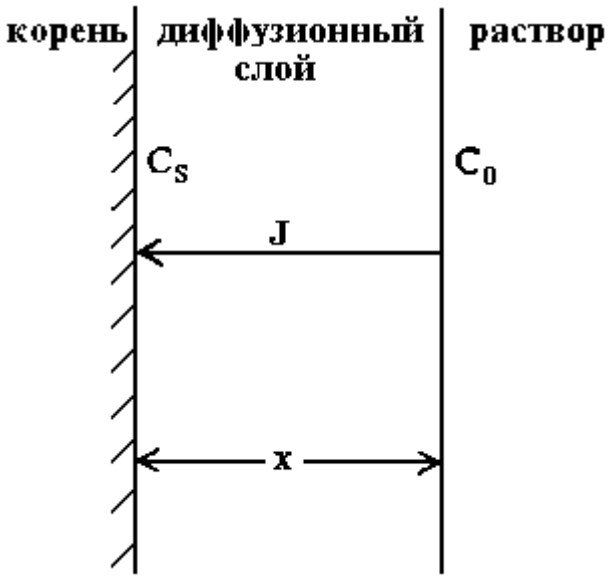


Рис. 14. Диффузия вещества в гетерогенной системе

Данная зависимость позволяет, например, обосновать преимущество применения двойного суперфосфата перед фосфоритом в качестве минерального удобрения на почвах с нормальной кислотностью. Так как скорость растворения высока, то за концентрацию вещества в массе раствора C_0 можно принять его растворимость N. Коэффициенты диффузии веществ в воде различаются не столь сильно и поэтому можно считать, что в случае фосфорита и двойного суперфосфата они примерно равны. Так как толщина диффузионного слоя в обоих случаях одна и та же, то, учтя это обстоятельство, найдём отношение скоростей поступления молекул к поверхности корня.

$$\frac{J_{с.ф.}}{J_{ф.}} = \frac{N_{с.ф.}}{N_{ф.}},$$

где *с.ф.* – двойной суперфосфат, *ф.* – фосфорит. Растворимость двойного суперфосфата при 20 °С равна $5{,}0 \cdot 10^{-2}$, а фосфорита – $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подставив эти данные в уравнение, получим $\frac{J_{с.ф.}}{J_{ф.}} = 2000$.

Диффузия является причиной проявления некоторых других свойств, характерных для биологических систем. Биологические системы представляют собой гетерогенные многокомпонентные образования, обмен веществ в которых проходит благодаря наличию клеточных мембран, способных пропускать одни и задерживать другие вещества. В 1748 г. Нолле, исследуя свойства свиного пузыря, впервые обнаружил, что растворитель (вода) проходит через мембрану из разбавленного раствора в более концентрированный. Перенос воды через мембрану осуществляется под действием разности её концентраций по обе стороны мембраны. Концентрация воды в более разбавленном растворе выше, а в более концентрированном ниже, и поэтому перенос воды проходит в раствор с большей концентрацией. Так было открыто явление, которое впоследствии было названо **осмосом.**

Осмосом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией. Наблюдать явление осмоса можно на установке, схема которой показана на рис. 15.

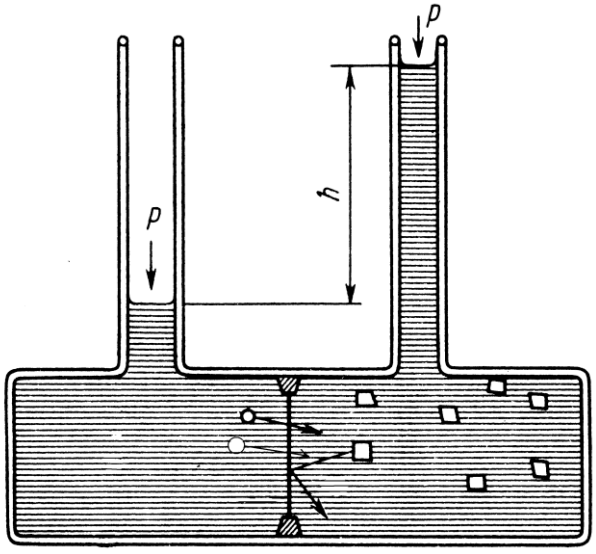


Рис. 15. Прибор для демонстрации осмотического давления. Кружки – молекулы растворителя, квадратики – молекулы растворенного вещества

В левом пространстве прибора находится чистый растворитель, а в правом – раствор водорастворимого вещества с относительно большой молекулярной массой (глюкоза, сахароза и т. д.).

Поры в мембране достаточно велики для прохождения молекул воды, но не пропускают молекулы растворённого вещества. В начальный момент скорость переноса воды из левой части сосуда в правую больше, чем её скорость в обратном направлении. Поэтому высота столба в правой части сосуда увеличивается. Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто динамическое равновесие. В результате в правой части образуется столб жидкости, который будет оказывать гидростатическое давление на мембрану и нижележащие слои раствора, равное gh, где h – разность высот столбов в левой и правой частях прибора, g – ускорение свободного падения. Если первоначально к правой части прибора приложить это давление, то перенос молекул воды через мембрану будет исключён. **Гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением раствора.**

В 1877 г. В. Пфеффер показал, что при постоянной температуре произведение осмотического давления растворителя, содержащего одну и ту же массу вещества, является постоянной величиной. Позже Я. Вант-Гофф на основании обобщения результатов по исследованию осмоса выявил, что величина осмотического давления для разбавленных растворов не зависит от природы растворителя, а определяется разностью концентраций растворов, разделённых мембраной, а также температурой. На основании этого им открыт закон, носящий его имя:

$$\pi = C \cdot R \cdot T ,$$

где π – осмотическое давление, C – концентрация вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. По виду закон Вант-Гоффа совпадает с уравнением состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона), что указывает на аналогию поведения разбавленных жидких растворов с газами.

Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворённое вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объём, что и раствор. Закон Вант-Гоффа справедлив до молярных концентраций 0,01 моль/л. Если же концентрация раствора выше, то следует использовать её моляльные значения (моль/кг растворителя).

Осмотические явления играют важную роль в жизни клетки. Каждая клетка отделена от внешней среды полупроницаемой мембраной, которая пропускает воду и практически не пропускает многие растворённые в воде вещества (рис. 16). Обычно протоплазма содержит достаточно большое количество растворённых веществ при невысоком содержании их во внешнем растворе. Поэтому вода будет проходить внутрь клетки, вызывая увеличение её объёма. В результате клетка переходит в состояние осмотического напряжения, обусловленного осмотическим давлением, которое называется **тургором**. Нормальные растительные и животные клетки всегда находятся в состоянии тургора. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление ниже, чем в клетке, называются **гипотоническими**. Если концентрация внешнего раствора выше, чем концентрация веществ в протоплазме, то происходит перенос воды из клетки, протоплазма уменьшается в объёме. Это явление называется **плазмолизом**. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление выше, чем в клетке, называются **гипертоническими**. Если молярные концентрации веществ вне и внутри клетки равны, то такие растворы называются **изотоническими.**

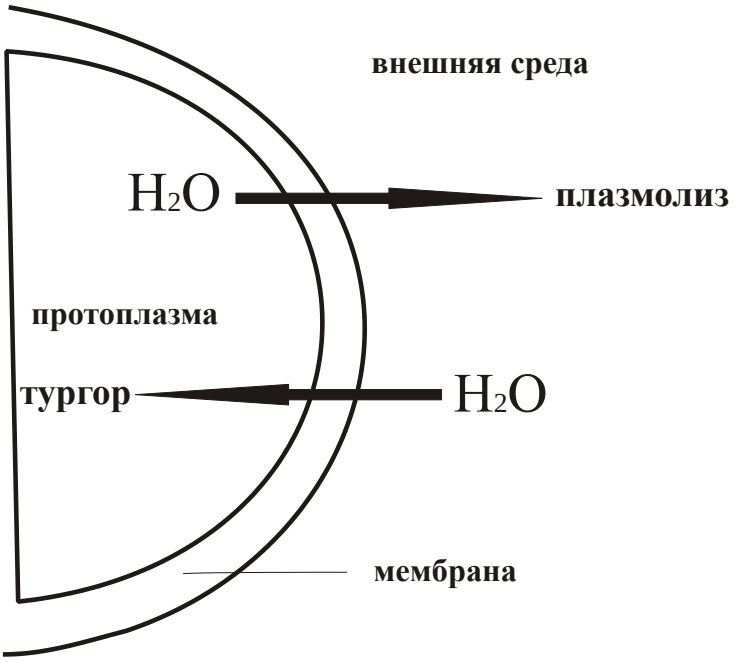


Рис. 16. Осмотические явления в системе «клетка-раствор»

В клетках растений осмотическое давление достигает 0,5 - 2 МПа, а у некоторых растений, обитающих на засолённых почвах, оно может достигать 17 МПа. В точке роста злаков осмотическое давление достигает 5 МПа. Корни растения содержат больше растворённых веществ, чем почвенный раствор, и поэтому активно всасывают воду и питательные вещества. Гипертоническая болезнь связана с плазмолизом клеток мозга человека, поэтому рекомендуется употреблять в пищу как можно меньше поваренной соли. Раствор, использующийся при постановке капельниц, содержит 0,9 % NaCl, и является изотоническим относительно крови человека.

1.8.3. Свойства растворов электролитов

При исследовании свойств растворов было замечено, что растворы некоторых веществ не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Измерения осмотического давления и температур замерзания и кипения растворов этих веществ показали, что при одной и той же молярной концентрации отношения экспериментальных результатов к данным, рассчитанным по законам Рауля и Вант-Гоффа, составляют одну и ту же величину, значение которой больше 1. Поэтому в уравнения, описываемые законами Вант-Гоффа и Рауля, был введён поправочный множитель *i*, названный изотоническим коэффициентом.

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T \; ; \; \Delta t_{зам} = i \cdot K \cdot \tilde{m} \; ; \Delta t_{кип} = i \cdot E \cdot \tilde{m} \, .$$

При объяснении причин этого явления Аррениус выдвинул предположение, что в данных растворах молекулы распадаются на более мелкие частицы. Такие вещества были названы электролитами. На основании этого Аррениус разработал теорию электролитической диссоциации.

В качестве постулатов теории были выдвинуты следующие положения.

1. Электролиты способны при растворении в соответствующих растворителях диссоциировать на противоположно заряженные частицы – ионы.
2. При растворении электролиты диссоциируют на ионы не полностью. Доля молекул, распавшихся в состоянии равновесия на ионы, количественно характеризуется степенью электролитической диссоциации (α).

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_0},$$

где n – число продиссоциировавших молекул, N – общее число молекул, n_0 – число непродиссоциировавших молекул.

Степень элекролитической диссоциации выражается или в долях единицы или в процентах. Если вещество в растворе не диссоциирует (неэлектролит), то $n = 0$ и $\alpha = 0$. При диссоциации $n \neq 0$ и поэтому $0 < \alpha \leq 1$. Степень диссоциации связана с величиной изотонического коэффициента уравнением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1},$$

где ν – число ионов, которые могут образоваться при полной диссоциации молекул.

По величине степени диссоциации Аррениус разделил электролиты на слабые (α < 3 %), средней силы (3 % < α < 30 %) и сильные (α > 30 %).

К слабым электролитам относятся практически все органические кислоты (муравьиная, уксусная и др.), некоторые неорганические кислоты (угольная H_2CO_3, сероводородная H_2S, циановодородная HCN и др.), нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония NH_4OH. К сильным электролитам относятся серная, хлороводородная, азотная кислоты, щёлочи (гидроксиды натрия, калия, бария и др.), а также практически все соли.

Процесс диссоциации электролита AB можно записать как

$$AB \leftrightarrow A^+ + B^-.$$

При диссоциации электролитов устанавливается равновесие, которое количественно характеризуется константой равновесия (константа диссоциации):

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}.$$

Например, при диссоциации угольной кислоты:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-,$$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}.$$

Степень диссоциации слабого электролита связана с его константой по закону разбавления Оствальда:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

где C – концентрация электролита.

Аррениус предполагал, что как слабые, так и сильные электролиты в растворах распадаются на ионы не полностью. Однако, если теория электролитической диссоциации для слабых электролитов была подтверждена большим количеством фактов, то для сильных электролитов наблюдались значительные отклонения от закона действующих масс. Было установлено, что константа диссоциации сильных электролитов, рассчитанная по приведённому уравнению, зависит от концентрации и при её повышении уменьшается.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель предложили теорию сильных электролитов, согласно которой эти электролиты в растворах полностью распадаются на ионы (α = 1). В основу теории сильных электролитов положена модель строения их растворов. В основе модели лежат следующие положения.

1. В растворах сильных электролитов действуют электростатические силы притяжения между разноимёнными и отталкивания между одноимёнными ионами.
2. Вокруг каждого иона образуется «ионная атмосфера», состоящая из ионов противоположного знака.
3. Каждый из ионов «ионной атмосферы» находится в окружении другой «ионной атмосферы» и поэтому раствор сильного электролита можно рассматривать как систему равномерно распределённых разноимённых ионов, каждый из которых находится в центре силового поля, создаваемого окружающими ионами.

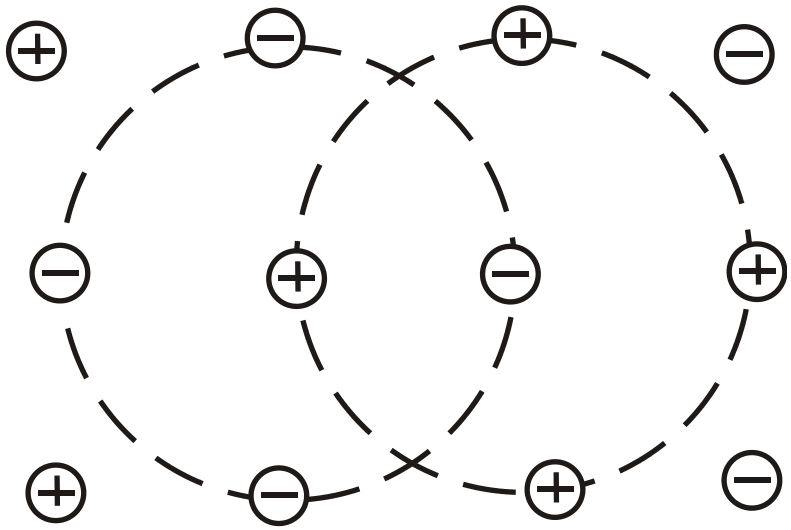


Рис. 17. Модель раствора сильного электролита и
схема взаимодействия «ионных атмосфер»

Таким образом, ионы в растворе расположены как в кристалле, но на значительно большем расстоянии. При этом молекулы растворителя ослабляют взаимодействие между ионами. В сильно разбавленных растворах взаимодействие между ионами незначительно и α = 1. Однако при увеличении концентрации взаимодействие между ионами усиливается, что снижает скорость их движения. Это хорошо иллюстрируется снижением подвижности ионов в поле постоянного электрического тока (рис. 18). Под действием поля центральный ион движется к одному полюсу, а «ионная атмосфера» – к другому. Происходит торможение ионов, чему способствует также наличие у ионов гидратных оболочек. Чем выше концентрация раствора, тем плотнее «ионная атмосфера» и тем медленнее движутся ионы.

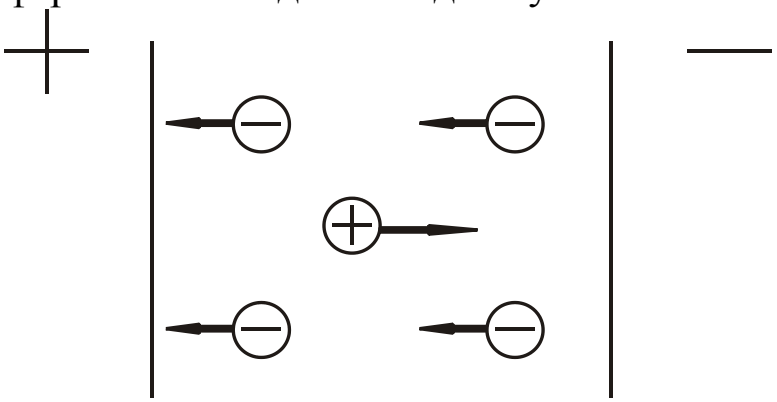


Рис. 18. Движение ионов сильного электролита в поле

постоянного тока

Межионные взаимодействия уменьшают осмотическое давление, $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$ растворов и тем самым значение изотонического коэффициента. Создаётся впечатление, что в растворе находится меньше ионов, чем в действительности. Поэтому вычисленная из значения изотонического коэффициента степень диссоциации является не истинной, а кажущейся. Соответствующая этой степени диссоциации **эффективная концентрация** называется **активностью**. Активность отличается от концентрации тем, что в ней учтены силы взаимодействия в растворах. В настоящее время расчёты свойств сильных электролитов проводятся с использованием понятия активности как электролитов, так и отдельных ионов.

Активность (a) связана с истинной концентрацией (C) выражением:

$$a = f \cdot C ,$$

где f – коэффициент активности. Величина f включает поправку на силы взаимодействия между ионами в растворе и обычно определяется экспериментальным путём. Значение коэффициента активности изменяется в пределах $0 < f \leq 1$. В сильно разбавленных растворах $f = 1$ и $a = C$, но с повышением концентрации $f < 1$ и тем меньше, чем выше концентрация.

Активность иона в зависимости от концентрации других ионов может быть рассчитана, если использовать значение ионной силы раствора. Ионной силой раствора электролита (μ) называется величина, равная полусумме произведений концентраций (C) каждого из ионов на квадрат их заряда z:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} z_i^2 \cdot C .$$

Она увеличивается с повышением концентрации, что приводит к снижению коэффициентов активности ионов. Коэффициент активности не зависит от химической природы иона и одинаков для всех равнозарядных ионов при определённой ионной силе раствора (таблица 5). Коэффициенты активности ионов в водах с низким солесодержанием (до 0,2 г/л) близки к 1, однако при расчётах свойств воды с большим солесодержанием их необходимо учитывать.

Таблица 5. **Коэффициенты активности (*f*) ионов с различным зарядом при различной ионной силе**

Ионная сила раствора	*f*		
	однозарядные	двухзарядные	трёхзарядные
0,00	1	1	1
0,001	0,96	0,87	0,72
0,002	0,95	0,81	0,63
0,005	0,92	0,72	0,48
0,01	0,89	0,63	0,35
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,43	0,15
0,10	0,76	0,34	0,084
0,20	0,70	0,24	0,041
0,50	0,62	0,15	0,014

Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы (при μ до 0,01) описывается уравнением:

$$\lg f = -0{,}5z^2\sqrt{\mu},$$

а в растворах с ионной силой от 0,01 до 0,5 – по уравнению:

$$\lg f = -\frac{0{,}5z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Верхний предел применимости этого уравнения 50 ммоль/л, что отвечает солесодержанию воды до нескольких граммов в литре и соответствует солоноватым водам.

Закономерности, вытекающие из теории сильных электролитов, применимы для расчёта свойств растворов, образующихся в естественных условиях. Природные воды соприкасаются с горными породами (силикатами, карбонатами и др.), которые являются практически нерастворимыми. Однако абсолютно нерастворимых в воде веществ нет, и для них используется термин «малорастворимые электролиты». Контакт воды с поверхностью малорастворимого электролита, например $CaCO_3$, начинается с его растворения с образованием ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}. Вследствие малой растворимости карбоната кальция величина его поверхности при этом практически не изменяется и поэтому скорость растворения υ_1 является постоянной величиной k_1: $\upsilon_1 = k_1$. Повышение концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе приводит к про-

теканию обратной реакции – переходу ионов из раствора на поверхность с образованием $CaCO_3$. Скорость такой реакции υ_2 зависит от активности ионов и выражается уравнением:

$$\upsilon_2 = k_2 \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}},$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции.

В состоянии динамического равновесия скорости выравниваются $\upsilon_1 = \upsilon_2$, образуется насыщенный раствор, и тогда

$$k_1 / k_2 = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}.$$

Отношение k_1/k_2 является постоянной величиной (K_S) и называется **константой произведения растворимости**. ***K*S – это произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при определённой температуре**:

$$K_S = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}.$$

В таблице 6 приведены некоторые значения *Ks*.

Таблица 6. **Константы произведения растворимости (K_S) некоторых электролитов при 20 °С**

Электролит	K_S	Электролит	K_S
AgCl	$1{,}6\cdot10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$4{,}0\cdot10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$1{,}9\cdot10^{-33}$	HgS	$4{,}0\cdot10^{-58}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$MgCO_3$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
$CaCO_3$	$4{,}8\cdot10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-12}$
$Ca(OH)_2$	$3{,}1\cdot10^{-5}$	$MnCO_3$	$1{,}0\cdot10^{-10}$
$CuCO_3$	$1{,}4\cdot10^{-10}$	$PbSO_4$	$2{,}0\cdot10^{-8}$
$FeCO_3$	$2{,}5\cdot10^{-11}$	$ZnCO_3$	$6{,}0\cdot10^{-11}$
$Fe(OH)_2$	$4{,}8\cdot10^{-16}$	$Zn(OH)_2$	$5{,}0\cdot10^{-17}$

Вследствие того, что растворимость малорастворимых соединений невелика, равновесный раствор представляет собой сильно разбавленный раствор, в котором коэффициенты активности ионов и степень диссоциации близки к 1. Малорастворимые электролиты являются сильными и тогда активности могут быть заменены на концентрации $K_S = [Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}]$. Зная величину константы произведения растворимости, можно определить растворимость вещества, и наоборот, из растворимости электролита можно вычислить K_S.

Для бинарного электролита, например, $CaCO_3$, $BaSO_4$ или AgCl концентрации ионов в растворе равны. Обозначив концентрацию ионов *x*, получим $K_S = x^2$; $x = \sqrt{K_S}$. Так как при растворении одного моля такого электролита образуется по одному молю катионов и анионов, то молярная концентрация электролита в растворе тоже равна *x*. Умножив эту величину на молярную массу электролита (*M*), получим величину растворимости *N* данного соединения: $N = M \cdot \sqrt{K_S}$.

Если в растворе содержится хорошо растворимый электролит, в составе которого имеется ион одноимённый с ионом малорастворимого электролита, то растворимость последнего уменьшается. Это происходит в результате смещения диссоциации малорастворимого соединения в сторону образования осадка:

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

осадок раствор

Если же в раствор ввести другой хорошо растворимый сильный электролит, не содержащий одноимённых ионов с ионами малорастворимого соединения, то вследствие увеличения ионной силы раствора коэффициенты активности уменьшаются, что приводит к повышению концентрации ионов малорастворимого электролита, то есть растворимости. Это явление называется **солевым эффектом**.

Изменение растворимости малорастворимых электролитов может происходить также при изменении кислотности среды. Это имеет место, если ионы малорастворимого электролита способны образовывать хорошо растворимые соединения. Например, в кислой среде карбонат кальция может растворяться по схеме:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)$$

малорастворимый электролит — хорошо растворимый электролит

Этот процесс проходит в природных условиях при взаимодействии кислотного оксида диоксида углерода в водной среде с карбонатными горными породами. Растворение карбоната кальция приводит к образованию пустот в породе (карстовые пещеры). Обратные реакции лежат в основе образования в этих пещерах карбоната кальция в виде сталактитов и сталагмитов.

1.8.4. Кислотно-основные равновесия в водных растворах

Вода является очень слабым электролитом. Степень диссоциации молекул химически чистой воды при 22 °С составляет $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ или $1{,}8 \cdot 10^{-7}$ %. Процесс диссоциации воды описывается следующим уравнением:

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Вследствие низких значений активностей ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе (*f =1*), их можно заменить величинами концентраций. Тогда константа диссоциации K_{H_2O} будет равна:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Преобразование этого выражения даёт $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O]$. Экспериментально установлено, что $K_{H_2O} = 1{,}86 \cdot 10^{-16}$ при 22 °С. Так как степень диссоциации воды крайне низка, то можно считать, что практически все молекулы воды недиссоциированы, а концентрация её недиссоциированных молекул – величина постоянная. Один литр воды имеет массу 1000 г, а молярная концентрация воды в воде будет равна 1000/18 = 55,56 моль/л. Подставив числовые значения в уравнение и проведя математические расчёты, получим:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_w .$$

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах при определённой температуре есть величина постоянная и называется ионным произведением воды (K_w). Так как ионное произведение воды постоянная величина, то увеличение содержания в растворе одного из составляющих его ионов (H^+ или OH^-) ведёт к соответствующему снижению содержания концентрации другого. При равенстве концентраций $[H^+] = [OH^-]$ реакция среды нейтральная, если $[H^+] > [OH^-]$, то среда будет кислой, а при $[H^+] < [OH^-]$ – щелочной. Так как концентрации ионов водорода и гидроксила выражены отрицательной степенью числа 10, это создаёт неудобства при расчёте концентрации. Сёренсен в 1920 г. ввёл новое понятие «pH», где концентрация ионов водорода выражается в виде её десятичного логарифма:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Величина pH раствора – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в этом растворе. Аналогичным образом концентрация гидроксид-ионов может быть выражена как $pOH = -\lg [OH^-]$. Логарифмирование уравнения ионного произведения воды и перемена знака дают:

$$-\lg [H^+] - (-\lg [OH^-]) = 14.$$

$$pH + pOH = 14.$$

На практике величиной pOH не пользуются, так как она зависит от pH, значения которого достаточно, чтобы охарактеризовать кислотность или щёлочность раствора.

На величину K_w значительное влияние оказывает температура. С повышением температуры увеличивается степень диссоциации воды, а следовательно, и значение K_w. В таблице показаны зависимости K_w и pH, характеризующего нейтральную среду, от температуры.

Таблица 7. **Зависимости K_w и pH от температуры**

T, K	K_w	pH
273	$1{,}139 \cdot 10^{-16}$	7,97
291	$5{,}702 \cdot 10^{-15}$	7,11
298	$1{,}008 \cdot 10^{-14}$	6,99
323	$5{,}474 \cdot 10^{-14}$	6,63
373	$5{,}900 \cdot 10^{-13}$	6,12

В зависимости от степени отклонения величины pH от нейтральной среды условно принято выделять слабокислые, сильнокислые, слабощелочные и сильнощелочные водные растворы. Для этого удобно пользоваться шкалой pH.

Сильнокислые или сильнощелочные растворы содержат достаточно большие количества свободных кислот или оснований. Слабокислые и слабощелочные растворы содержат либо кислоты и основания в малых концентрациях, либо соли, способные вступать в реакции гидролиза. Вычисление pH для растворов с кон-

центрацией H^+ или OH^--ионов более 10^{-3} моль/л должно проводиться с учётом коэффициентов активности.

Шкала pH не ограничивается пределами от 0 до 14. Например, концентрированные растворы минеральных кислот могут иметь значения pH меньше 0, а щелочей больше 14. Присутствие в растворе органических растворителей понижает степень диссоциации воды и pH такого раствора может быть гораздо выше 14. Существующие приборы для измерения pH (иономеры), позволяют измерять pH растворов в пределах от -1 до +19.

Значение величины pH важно для оценки качества воды. Величина pH большинства поверхностных вод колеблется в пределах 6,5 - 8,5. Подземные воды могут иметь более низкие значения. Такими являются, например, железосодержащие рудничные воды, а также воды болот, содержащие значительное количество гумусовых кислот. Водные вытяжки из чернозёмов различного типа имеют слабокислую, а из солонцовых почв – слабощелочную реакцию.

Для данного конкретного водного объекта обычно значение pH постоянно. Это связано с присутствием в водах буферной системы, включающей растворённый диоксид углерода и гидрокарбонаты. Поэтому отклонение от известного постоянного значения pH служит признаком загрязнения воды. Дистиллированная вода при соприкосновении с воздухом вследствие растворения CO_2 имеет слабокислую реакцию (pH ≈ 5,6). Морская и океаническая воды имеют pH в пределах 8,2 - 8,5.

Классификация кислот и оснований по отношению к воде

Как было показано выше, сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, а активность их ионов зависит от концентрации в растворе. Вследствие этого процесс диссоциации сильных кислот может быть записан как

$$HA \rightarrow H^+ + A^-.$$

Реакция направлена только в сторону образования ионов, и поэтому к такой системе нельзя применить закон действующих масс. Слабые электролиты диссоциированы лишь частично, и наряду с диссоциацией их молекул протекает обратная реакция – взаимодействие ионов с образованием молекул. Для таких систем можно записать уравнение, характеризующее равновесие:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-.$$

Применив закон действующих масс, найдём значение константы равновесия $K_Д$:

$$K_д = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}.$$

Аналогичным образом можно показать, что к диссоциации сильных оснований (KtOH) не применим закон действующих масс, а в растворе слабого основания устанавливается равновесие:

$$K_Д = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]}.$$

Полученные константы равновесия называются константами диссоциации слабых кислот и оснований. Так как содержание ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем недиссоциированных молекул, то значения констант диссоциации выражаются величинами намного меньшими 1. Поэтому по аналогии с pH $K_Д$ принято выражать в логарифмическом виде:

$$pK = -lg\ K_Д$$

Чем меньше значение константы диссоциации кислоты или основания в растворе, тем больше значение pK. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^- \quad K_1$$
$$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2$$
$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-} \quad K_3$$
$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaOH^+ + OH^- \quad K_1$$
$$CaOH^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + OH^- \quad K_2$$

В таблице 8 приведены значения констант диссоциации и pK некоторых кислот и оснований в водных растворах.

Таблица 8. **Значения констант диссоциации и pK некоторых кислот и оснований в водных растворах**

Название	Формула	$K_Д$	pK
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Метакремниевая*	H_2SiO_3	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,9
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Фтороводородная	HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,17

Сернистая*	H_2SO_3	$1{,}7\cdot10^{-2}$	1,76
Циановодородная	HCN	$6{,}2\cdot10^{-10}$	9,21
Угольная*	H_2CO_3	$4{,}5\cdot10^{-7}$	6,35
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}79\cdot10^{-5}$	4,75
Фенол	C_6H_5OH	$1{,}3\cdot10^{-10}$	9,90
Ортофосфорная*	H_3PO_4	$7{,}6\cdot10^{-3}$	2,12
Основания			
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1{,}86\cdot10^{-5}$	4,73
Метиламин	CH_3NH_3OH	$5{,}25\cdot10^{-3}$	2,28
Этиламин	$C_2H_5NH_3OH$	$4{,}7\cdot10^{-4}$	3,33

* - значение константы диссоциации многоосновных кислот по первой ступени.

В случае если известно, какой электролит и в какой концентрации содержится в растворе, можно провести предварительный теоретический расчёт pH этого раствора. В таблице 9 приведены примеры такого расчёта для растворов сильных и слабых кислот и оснований.

Таблица 9. **Примеры расчёта pH растворов сильных и слабых кислот и оснований**

Раствор	Формула для расчёта	Пример
Сильная кислота (HCl, HNO_3)	$[H^+] = c_{кисл}$; $pH = -\lg c_{кисл}$	$c_{HNO_3} = 0{,}01 моль/л$, $[H^+]=0{,}01=10^{-2}$ моль/л $pH = -\lg 10^{-2} = 2$
Сильное основание (NaOH, KOH)	$[OH^-] = c_{основ}$; $[H^+] = \frac{10^{-14}}{c_{основ}}$; $pH = 14 + \lg c_{основ}$	$c_{KOH} = 0{,}001 = 10^{-3} моль/л$, $pH = 14 + \lg 10^{-3} = 14-3 = 11$
Слабая кислота (HCN, HNO_2)	$[H^+] = \sqrt{K_{кисл}\cdot c_{кисл}}$, $pH = \frac{1}{2}pK_{кисл} - \frac{1}{2}\lg c_{кисл}$	$c_{HCN} = 0{,}01 = 10^{-2} моль/л$, $pK_{HCN} = 9{,}21$; $pH = \frac{1}{2}\cdot 9{,}21 - \frac{1}{2}\lg 10^{-2} = 4{,}6 + 1 = 5{,}6$
Слабое основание	$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{основ}\cdot c_{основ}}}$,	$c_{NH_4OH} = 0{,}1 = 10^{-1} моль/л$, $pK_{NH_4OH} = 4{,}76$;

(NH_4OH)	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{основ}} + \frac{1}{2}\lg c_{\text{основ}}$	$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4{,}73 + \frac{1}{2}\lg 10^{-1} = 11{,}14$

Гидролиз солей

При растворении в воде соли, образованные взаимодействием кислот и оснований различной силы, ведут себя поразному. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием в результате реакции нейтрализации, например:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O,$$

то при растворении её в воде происходит распад на ионы, и их гидратация. Обратная реакция практически не осуществима, так как в правой части уравнения находится очень слабый электролит – вода, а в левой сильные электролиты, pH растворов таких солей близок к 7.

Соли, образованные при нейтрализации слабых кислот или оснований по реакциям: $HCN + KOH \leftrightarrow KCN + H_2O$;

$$NH_4OH + HCl \leftrightarrow NH_4Cl + H_2O,$$

реагируют с молекулами воды, так как в левых частях уравнений реакций содержатся слабые электролиты (HCN, NH_4OH). Поэтому в данных случаях возможно протекание обратных реакций. Реакции, идущие справа налево в данных уравнениях, – это **реакции гидролиза**. Таким образом, гидролиз можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации. Гидролиз вызывает нарушение равновесия диссоциации воды, и в результате её реакция раствора может быть кислой или щелочной.

Гидролизом называется сдвиг равновесия диссоциации воды в присутствии анионов слабых кислот или катионов слабых оснований с образованием малодиссоциированных соединений (слабых электролитов).

При гидролизе солей могут наблюдаться следующие варианты.

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой:

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$

$$+ \quad +$$

$$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$

$$\xrightarrow{\text{сдвиг}} \quad \updownarrow$$

$$HCN$$

Схема иллюстрирует сдвиг равновесия диссоциации воды. Соль KCN – сильный электролит и диссоциирует полностью. Катион этой соли (K^+) не может сдвинуть равновесие диссоциации воды, так как гидроксид калия тоже сильный электролит. Цианид-ионы (CN^-), наоборот, связывают ион водорода с образованием слабой циановодородной кислоты. В результате среда образовавшегося раствора определяется наличием несвязанных гидроксид-ионов, и его pH находится в щелочной области.

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$+ \quad +$$
$$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$
$$\xrightarrow{\text{сдвиг}} \quad \updownarrow$$
$$NH_4OH$$

В данном случае сдвиг равновесия диссоциации воды происходит из-за связывания гидроксид-ионов ионами NH_4^+ с образованием слабого электролита NH_4OH. Ионы водорода хлорид-ионами не связываются, так как хлороводородная кислота является сильной. В результате гидролиза pH раствора находится в кислой области.

Величину сдвига равновесия характеризует степень гидролиза. Чем слабее образующееся в результате гидролиза малодиссоциированное соединение, тем сильнее сдвиг равновесия диссоциации воды и тем дальше от нейтрального значение pH раствора соли.

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой

$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$
$$+ \quad +$$
$$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$$
$$\xrightarrow{\text{сдвиг}} \quad \updownarrow \quad \updownarrow$$
$$NH_4OH \quad HCN$$

В данном случае продукты гидролиза представляют собой слабые электролиты. Поэтому оба они способствуют сдвигу равновесия диссоциации воды. Степень гидролиза таких солей практически близка к 100 %. Кислотность среды при этом формируется таким образом, что чем слабее образующийся электролит, тем в большей степени он сдвигает равновесие диссоциации воды. Если более слабой является образующаяся кислота, то pH

раствора выше 7, а если более слабым является основание, то pH раствора ниже 7. Например, раствор ацетата аммония (CH_3COONH_4) имеет pH = 7,00, так как константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония практически равны (табл. 8). Раствор цианида аммония имеет щелочную реакцию, так как pK циановодородной кислоты 9,21, а гидроксида аммония 4,73.

Соли, образованные многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, а также многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются ступенчато. Например, гидролиз карбоната натрия протекает следующим образом:

I ступень: $Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$

в ионном виде: $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$

II ступень: $NaHCO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + NaOH$

в ионном виде: $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$

Гидролиз хлорида железа (III):

I ступень: $FeCl_3 + H_2O \leftrightarrow FeOHCl_2 + HCl$

в ионном виде: $Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$

II ступень: $FeOHCl_2 + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2Cl + HCl$

в ионном виде: $FeOH^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$

III ступень: $Fe(OH)_2Cl + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + HCl$

в ионном виде: $Fe(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$

Гидролиз таких солей идёт преимущественно по первой ступени, на которой реакция практически заканчивается.

Величины pH растворов гидролизующихся солей можно вычислить, если известна их концентрация в растворе. В таблице 10 показаны примеры расчёта pH.

Таблица 10. **Примеры расчёта pH растворов гидролизующихся солей**

Раствор	Формула для расчёта	Пример
Соль слабой кислоты и сильного основания (KCN, CH_3COONa)	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл} + \frac{1}{2}\lg c_{соли}$	$c_{CH_3COONa} = 0{,}1 = 10^{-1}$ *моль/л*, $pK_{CH_3COOH} = 4{,}75$ $pH = 7 + \frac{1}{2}\cdot 4{,}75 + \frac{1}{2}\lg 10^{-1} = 8{,}88$

Соль слабого основания и сильной кислоты (NH_4Cl)	$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{осн} - \frac{1}{2}\lg c_{соли}$	$c_{NH_4Cl} = 0{,}01 = 10^{-2}$ *моль / л* , $\text{pK}_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4{,}73$ $pH = 7 - \frac{1}{2}\cdot 4{,}73 - \frac{1}{2}\lg 10^{-2} = 5{,}14$
Соль слабого основания и слабой кислоты (NH_4CN)	$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{кисл} - \frac{1}{2} pK_{осн}$	$pK_{HCN} = 9{,}21$ $pK_{NH_4OH} = 4{,}73$ $pH = 7 + \frac{1}{2}\cdot 9{,}21 - \frac{1}{2}\lg 4{,}73 = 9{,}24$

Так как гидролиз – процесс обратимый, то равновесие его реакций можно смещать вправо связыванием OH^- или H^+-ионов добавлением в раствор соответствующих кислот или оснований. Увеличение температуры также повышает степень гидролиза. В случае приведённых выше примеров температура способствует снижению растворимости CO_2 при разложении угольной кислоты в первом примере или хлороводорода при гидролизе солей железа во втором примере. Удаление продуктов реакции из системы смещает равновесие реакции вправо.

Буферные растворы

Буферность – это способность системы противостоять внешним воздействиям («buff» – смягчать удар). Многие технологические и большинство биохимических процессов протекают в условиях постоянных значений pH. Это обеспечивается присутствием в растворах веществ, способствующих стабилизации pH. **Буферным действием называется свойство растворов сохранять определённое значение pH при введении в них сильной кислоты или щёлочи. Растворы, обладающие буферным действием, называются буферными смесями.**

Буферные растворы содержат компоненты, диссоциирующие с образованием одноимённых ионов, но отличающихся по степени диссоциации. По химическому составу буферные смеси бывают нескольких видов.

1. Смесь слабой кислоты и её соли, например, ацетатная ($CH_3COOH + CH_3COONa$), формиатная ($HCOOH + HCOONa$).
2. Смесь слабого основания и его соли, например, аммонийная ($NH_4OH + NH_4Cl$).
3. Смесь двух кислых солей, например, фосфатная ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).
4. Смесь кислой и средней солей, например, карбонатная ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$).
5. Буферным действием обладают также достаточно концентрированные растворы кислот и оснований.

Механизм буферного действия заключается в том, что при добавлении в буферный раствор кислоты или щёлочи его компоненты связывают ионы H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения. Рассмотрим это на примере ацетатной буферной смеси. Компоненты буферной смеси диссоциируют согласно уравнениям:

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+;$$
$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Ацетат натрия как соль является сильным электролитом и диссоциирует полностью. Действие одноимённого ацетат-иона подавляет диссоциацию слабого электролита – уксусной кислоты. Таким образом, концентрация ацетат-ионов в растворе определяется только диссоциацией соли, а уксусная кислота находится практически в недиссоциированном виде. Если к данной смеси добавить раствор кислоты, то ионы H^+ будут взаимодействовать с ацетат-ионами, образуя малодиссоциированное соединение – уксусную кислоту:

$$CH_3COO^- + H^+ \leftrightarrow CH_3COOH.$$

Если к раствору добавить раствор щёлочи, то ионы OH^- взаимодействуют с тем небольшим количеством ионов H^+, которые образуются при диссоциации уксусной кислоты, с образованием некоторого количества ацетат-ионов и воды:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O.$$

Как уксусная кислота, образующаяся при добавлении в раствор H^+-ионов, так и вода, образующаяся при добавлении OH^--ионов, являются слабыми электролитами. Связывание ионов H^+ и OH^- компонентами буферной смеси предотвращает резкие изменения pH системы.

Несмотря на подавление диссоциации уксусной кислоты ацетат-ионами соли, величина pH раствора всё же определяется степенью диссоциации кислоты в буферной смеси. Запишем уравнение константы диссоциации кислоты:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Так как уксусная кислота практически недиссоциирована, то можно принять, что концентрация её молекул практически равна общей концентрации кислоты $[CH_3COOH] = C_к$. В этом случае содержание ацетат-ионов равно концентрации соли $[CH_3COO^-] = C_с$. После подстановки этих данных в уравнение и математических преобразований получим:

$$pH = pK_к - \lg \frac{C_к}{C_с}.$$

Аналогичным образом можно показать, что для смеси, содержащей слабое основание и его соль, расчёт pH может быть приведён по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_с}.$$

Таким образом, значение pH, создаваемое буферными смесями, зависит от силового показателя слабого электролита, входящего в состав смеси и от соотношения концентраций компонентов. Так как при разбавлении смеси концентрации компонентов изменяются одинаково, то разбавление практически не влияет на величину pH.

Буферное действие может проявляться в определённых пределах. Характеристикой буферных растворов является буферная ёмкость. **Буферная ёмкость выражается количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на 1.** Буферная ёмкость тем больше, чем выше концентрация компонентов, образующих буферную смесь. Если сместить pH буферной смеси более чем на единицу, то происходит её разрушение. Смещение pH буферной смеси в пределах единицы снижает буферную ёмкость по одному из компонентов, но повышает по другому. Так как буферное действие проявляется в пределах ± 1, то каждая буферная смесь характеризуется

пределом, в котором может быть использована. Так пределы действия ацетатного буферной смеси находятся при pH 4 - 6; формиатной – 3 - 5; аммонийной – 8 - 10; фосфатной – 6 - 8.

Буферные смеси играют большую роль при функционировании биологических систем. Состояние внутренней среды организмов в большей степени связано с концентрацией водородных ионов. Активность процессов, протекающих в тканях, зависит от pH. Изменение интервала pH может влиять на направление ферментативного процесса. Например, тканевые катепсины в нейтральной среде катализируют синтез белка, а в кислой его распад. Постоянство pH крови определяется фосфатной и карбонатной буферными смесями. Последняя определяет pH крови в соответствии с уравнением:

$$pH = 6{,}35 - \lg \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}.$$

Повышение содержания диоксида углерода в воздухе вызывает увеличение его растворимости в крови и смещение pH в кислую область, что нарушает нормальное протекание биохимических реакций. Аналогичным образом действует недостаток в питьевой воде гидрокарбонатов (HCO_3^--ионов). Наиболее мощным является гемоглобиновый буфер – смесь гемоглобина, являющегося слабой кислотой, и его калиевой соли. Гемоглобиновый буфер обеспечивает около 75 % буферной ёмкости крови. Характерным для биологических систем является белковый буфер – смесь протеина и его соли.

При кондиционировании воды поддержание оптимальной величины pH также является необходимым. Биологическая очистка воды требует постоянства pH для нормального функционирования очищающих микроорганизмов. Так буферные свойства иловой воды определяются наличием карбонатной, аммонийной и фосфатной буферных смесей. Кислые и щелочные стоки, попадающие в водоёмы, нейтрализуются карбонатной буферной системой природных вод (CO_2 + HCO_3^-). В щелочной воде (pH > 8,5) буферные свойства природных вод определяются смесью карбонатов и гидрокарбонатов.

1.9. Окислительно-восстановительные процессы в водных растворах

Окислительно-восстановительные процессы заключаются в отдаче валентных электронов от одного из реагирующих веществ к другому. Вещество, отдающее электроны, называется **восстановителем**, а принимающее их – **окислителем**. Процессы окисления и восстановления в окислительно-восстановительных реакциях взаимосвязаны. При этом окислитель восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

В природных и сточных водах содержатся как окислители, так и восстановители. В качестве окислителя чаще всего выступает кислород, а при очистке вод некоторые другие вещества – хлор, озон и др. Восстановительными свойствами обладают органические компоненты воды – продукты жизнедеятельности и разложения растительных и животных организмов, гумусовые кислоты и другие соединения. Совместное присутствие в водах окислителей и восстановителей вызывает протекание между ними окислительно-восстановительных реакций, которые приводят к образованию соединений как с ионной, так и с ковалентной связью с различной степенью полярности.

При образовании ионных соединений переход электронов от одних взаимодействующих атомов, ионов или молекул к другим сопровождается изменением их электрохимической валентности, например:

$$Zn^0 + Cl_2{}^0 \rightarrow Zn^{+2}Cl_2{}^{-1}.$$

При образовании соединений с полярными ковалентными связями перераспределение электронных плотностей не сопровождается полным переходом электронов, а электроны, образующие связь, смещаются к более электроотрицательному атому. При этом изменяется степень окисления атомов элементов, образующих связь.

Степень окисления – это кажущийся заряд атома, который возникает при отдаче или присоединении электронов в соединениях с ионной связью или смещения электронных пар от одного атома к другому в соединениях с ковалентной полярной связью. При определении степени окисления условно считается, что молекула состоит только из ионов. Степень окисления может быть положительной, отрицательной, нулевой, а также иметь дробные значения. Степень окисления вычисляется как алгебраическая сумма полярных связей. В высшей степени

окисления атомы проявляют только окислительные свойства, а в низшей – только восстановительные. Типичными окислителями являются фтор, хлор, кислород, озон, перманганат калия, дихромат калия и др. Типичные восстановители – металлы, водород, сероводород, многие органические соединения. Соединения, в которых атомы имеют промежуточную степень окисления, могут быть, в зависимости от условий проведения реакций, как окислителями, так и восстановителями (нитриты, сульфиты, соединения Fe (II), кислородные соединения галогенов и др.). Степень окисления атомов в ионных соединениях по величине и знаку соответствует заряду иона, а у неполярных молекул (H_2, Cl_2, O_2) равна нулю. Постоянной степенью окисления в соединениях обладают щелочные, щелочноземельные и ряд других металлов (Al, Zn). Неметаллы и ряд металлов обладают переменной степенью окисления, например, Cl_2^0 и Cl^-, Mn^{2+} и $K\overset{+7}{Mn}O_4$. В органических соединениях степень окисления углерода может меняться от -4 до +4: $\overset{-4}{C}H_4 \rightarrow \overset{-2}{C}H_3OH \rightarrow H\overset{0}{C}OH \rightarrow H\overset{+2}{C}OOH \rightarrow H_2\overset{+4}{C}O_3$.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислители и восстановители различаются между собой по химической активности. Окисленные формы ионов имеют более высокую степень окисления (Mn^{+7}, Fe^{3+}, Cl^0), чем восстановленные (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cl^-). В окислительно-восстановительной реакции окисленные формы элементов выступают в качестве окислителей, а восстановленные – восстановителей. Чем более сильным является окислитель, тем менее активным восстановителем является восстановленная форма элемента. Например, самым сильным окислителем является свободный фтор, а его восстановленная форма фторид-ион практически не обладает восстановительными свойствами.

Количественной характеристикой окислителя и восстановителя является окислительно-восстановительный потенциал. Он определяет возможность и направленность протекания окислительно-восстановительной реакции. Относительную величину окислительно-восстановительного потенциала можно определить, используя гальванический элемент, состоящий из платинового электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю. Платиновый электрод не участвует в окислительно-восстановительном про-

цессе, а играет только роль проводника электронов. Концентрационная зависимость окислительно-восстановительного потенциала (E) определяется уравнением Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{окисл}}{a_{восст}},$$

где E_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, $a_{окисл}$ и $a_{восст}$ – соответственно активности окисленной и восстановленной форм соединения. Если $a_{окисл} = a_{восст}$, то $E = E_0$. Наиболее часто употребляемая запись уравнения Нернста при T = 298 К (t = 25°С):

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{окисл}}{a_{восстан}}.$$

Если одна из форм (например, восстановленная) является твёрдым веществом, то её активность принимается равной 1 и тогда уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg a_{окисл}$$

Например, в случае окислительно-восстановительной реакции $Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn^0$.

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Zn^{2+}}.$$

В случае, когда одним из компонентов реакции является вода или ион водорода, то окислительно-восстановительный потенциал зависит от pH. Так для нормального водородного электрода, на котором протекает реакция $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$,

$$E = 0{,}0295(rH_2 - 2pH),$$

где rH_2 – отрицательный десятичный логарифм давления молекулярного водорода.

В некоторых системах перенос заряда проходит без протекания окислительно-восстановительного процесса. Это имеет место в ионселективных электродах, в основе которых лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов. Мембраны разделяют растворы с различной активностью. Если по одну сторону мембраны поддер-

живать постоянную активность ионов водорода, например, помещая раствор HCl определённой концентрации, то потенциал электрода будет зависеть от активности ионов водорода по другую сторону, а следовательно, от pH. Например, потенциал стеклянного электрода $E_{ст}$, используемого для измерения pH, равен:

$$E_{ст} = E_{0ст} - 0{,}059\,pH\ .$$

Значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов приведены в таблице 11.

Таблица 11. **Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем**

Символ элемента	Высшая степень окисления	+ne	Низшая степень окисления	E_0; В
C	$CH_3OH + 2H^+$	+2e	$CH_4\uparrow + H_2O$	+0,59
	$HCOH + 2H^+$	+2e	CH_3OH	+0,19
	$CH_3COOH + 2H^+$	+2e	CH_3COH	-0,12
	$CO_2 + 2H^+$	+2e	$CO\uparrow + H_2O$	-0,12
	$CO_2 + 2H^+$	+2e	$HCOOH$	-0,20
Cl	$Cl_2\uparrow$	+2e	$2Cl^-$	+1,36
	$2HClO + 2H^+$	+2e	$Cl_2\uparrow + H_2O$	+1,63
	$HClO + H^+$	+2e	$Cl^- + H_2O$	+1,50
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+6e	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	+3e	$Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	-0,13
Cu	Cu^{2+}	+2e	$Cu\downarrow$	+0,34
Fe	Fe^{3+}	+1e	Fe^{2+}	+0,77
	Fe^{2+}	+2e	$Fe\downarrow$	-0,44
H	$2H_2O$	+2e	$H_2\uparrow+2OH^-$	-0,83
	$2H^+(10^{-7}M)$	+2e	$H_2\uparrow$	-0,41
Mn	$MnO_4^- + 4H^+$	+3e	$MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,69
	$MnO_4^- + 8H^+$	+5e	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
N	$HNO_2 + H^+$	+1e	$NO\uparrow + H_2O$	+0,99
	$2HNO_2 + 6H^+$	+6e	$N_2\uparrow + 4H_2O$	+1,44
	$NO_3^- + 3H^+$	+2e	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$2NO_3^- + 12H^+$	+10e	$N_2\uparrow+ 6H_2O$	+1,24
	$NO_3^- + 10H^+$	+8e	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
O	$O_2\uparrow + 4H^+$	+4e	$2H_2O$	+1,23

	$O_2\uparrow + 4H^+(10^{-7}M)$ $O_3\uparrow + 2H^+$ $O_3\uparrow + H_2O$	+4e +2e +2e	$2H_2O$ $O_2\uparrow + H_2O$ $O_2\uparrow + 2OH^-$	+0,81 +2,07 +1,24
S	$S\downarrow$ $S\downarrow + 2H^+$ $SO_4^{2-} + H_2O$ $SO_4^{2-} + 8H^+$	+2e +2e +2e +6e	S^{2-} $H_2S\uparrow$ $SO_3^{2-} + 2OH^-$ $S\downarrow + 4H_2O$	-0,48 +0,14 -0,93 +0,36

Используя приведённые данные, можно определить, какое из веществ в данной реакции будет окислителем, а какое восстановителем, в каком направлении пойдёт процесс и рассчитать величину равновесного окислительно-восстановительного потенциала. Например, окислительно-восстановительный потенциал реакции $Fe + Cl_2 \rightarrow FeCl_2$ рассчитывается следующим образом: E_0 для полуреакции $2Cl^- \leftrightarrow Cl_2$ равен 1,36 В, а $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$ E_0 = -0,76 В. Окислителем в данном случае будет хлор, а восстановителем – железо. Окислительно-восстановительный потенциал этой реакции равен E = +1,36 – (-0,44) = 1,80 В. Данные расчёт приведён для случаев, когда отношение активностей окисленной и восстановленной форм равно 1. Если же они не равны, то для вычисления окислительно-восстановительного потенциала необходимо учитывать их реальные активности согласно уравнению Нернста.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте пространственное и электронное строение молекул воды.
2. Объясните механизм образования водородной связи.
3. Объясните причины проявления аномальных свойств воды.
4. В чём заключается модель кластерной структуры воды?
5. Каким образом по диаграмме состояния воды определяется вариантность системы?
6. Какие виды межмолекулярных взаимодействий проявляются при образовании водных растворов?
7. Что такое гидрофобная, положительная и отрицательная гидратация?
8. Что называется растворимостью веществ?
9. Сформулируйте принцип растворимости различных веществ в воде.

10. Почему водные растворы замерзают при температуре ниже 0 °С, а кипят при температуре выше 100 °С?
11. В чём заключается явление осмоса?
12. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации.
13. Охарактеризуйте особенности строения растворов сильных электролитов.
14. Что такое pH и как в зависимости от его значения классифицируются водные растворы?
15. Что такое pK кислот и оснований и как он влияет на кислотность и щёлочность водных растворов?
16. В чём заключается гидролиз солей?
17. Дайте понятие «буферной системы» и приведите примеры буферных смесей.
18. Какие буферные смеси регулируют нормальное протекание процессов в биологических системах?
19. Назовите наиболее сильные окислители и восстановители, участвующие в процессах, протекающих в водных растворах.
20. Что такое окислительно-восстановительный потенциал?

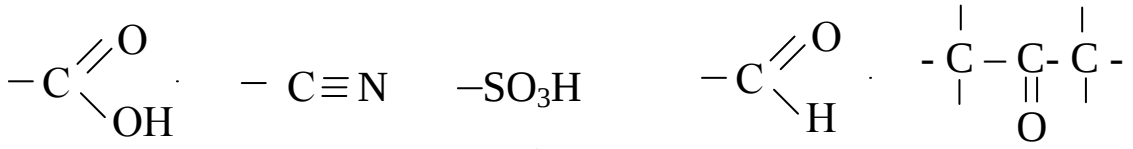
2. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – это химия соединений углерода. Термин «органическая» происходит от того, что вещества, относящиеся в настоящее время к органическим, были впервые выделены из растительных и животных организмов. Сначала считалось, что органические вещества образуются под действием некой «жизненной силы» и не имеют связи с неорганическими. В 1828 г. Велер из неорганического вещества цианида аммония синтезировал органическое – мочевину, чем было доказано единство органических и неорганических веществ. Причинами, по которым органическая химия выделена в самостоятельную науку, являются следующие. Во-первых, элемент углерод способен образовывать соединения с практически неограниченным числом атомов. Во-вторых, имеется резкое различие в реакционной способности между органическими и неорганическими соединениями. В-третьих, органические соединения играют огромную роль в строении живых организмов и протекающих в них физиологических процессах.

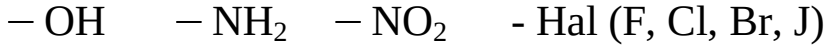
Молекулярная масса органических веществ колеблется в широких пределах от десятков до миллионов Да. Одни из них, обладающие большой молекулярной массой (белки, полисахариды), являются «строительным материалом» для живых организмов, другие являются «резервными» веществами, используемыми на собственное развитие, третьи выполняют функции катализаторов биохимических процессов и т. д.

В состав органических соединений обязательно входят атомы углерода и водорода, а также атомы кислорода, азота, серы, фосфора и некоторых других элементов. Атомы в органических соединениях связаны в основном прочными ковалентными (полярными и неполярными) связями. Поэтому реакции органических соединений обычно требуют особых условий – повышенной температуры, использования катализаторов. Особое значение при протекании органических реакций в живых организмах играют ферменты – вещества белковой природы, регулирующие процессы обмена веществ.

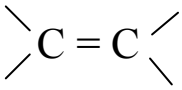
Реакционная способность органических веществ связана со свойствами входящих в молекулу атомов или групп атомов, называемых **функциональными группами**. Основными функциональными группами являются:



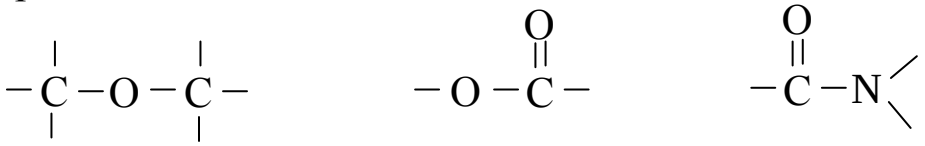
карбоксильная цианидная сульфогруппа альдегидная кетонная



гидроксильная аминогруппа нитрогруппа галогены

Условно к функциональным группам можно отнести двойную  и тройную $-C\equiv C-$ углерод – углеродную связи.

Помимо функциональных групп реакционная способность органических соединений связана с наличием в их молекулах особых группировок, так называемых «связей»:



простая эфирная сложноэфирная амидная

Благодаря особым свойствам атомов углерода, органические соединения могут образовывать молекулы различного пространственного строения – линейные и разветвленные цепи и циклические группировки. Современная классификация органических соединений основана на этой особенности и на наличии в

строении молекул определенных функциональных групп (рис. 19). Основу всех этих соединений составляет «скелет», образованный непосредственно связанными между собой атомами углерода. «Скелет» алифатических соединений может образовывать неразветвлённые (нормальные) или разветвлённые цепи.

$CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_3$

неразветвленная (нормальная) цепь

$CH_3 – CH_2 – CH(CH_3) – CH_3$

разветвленная цепь

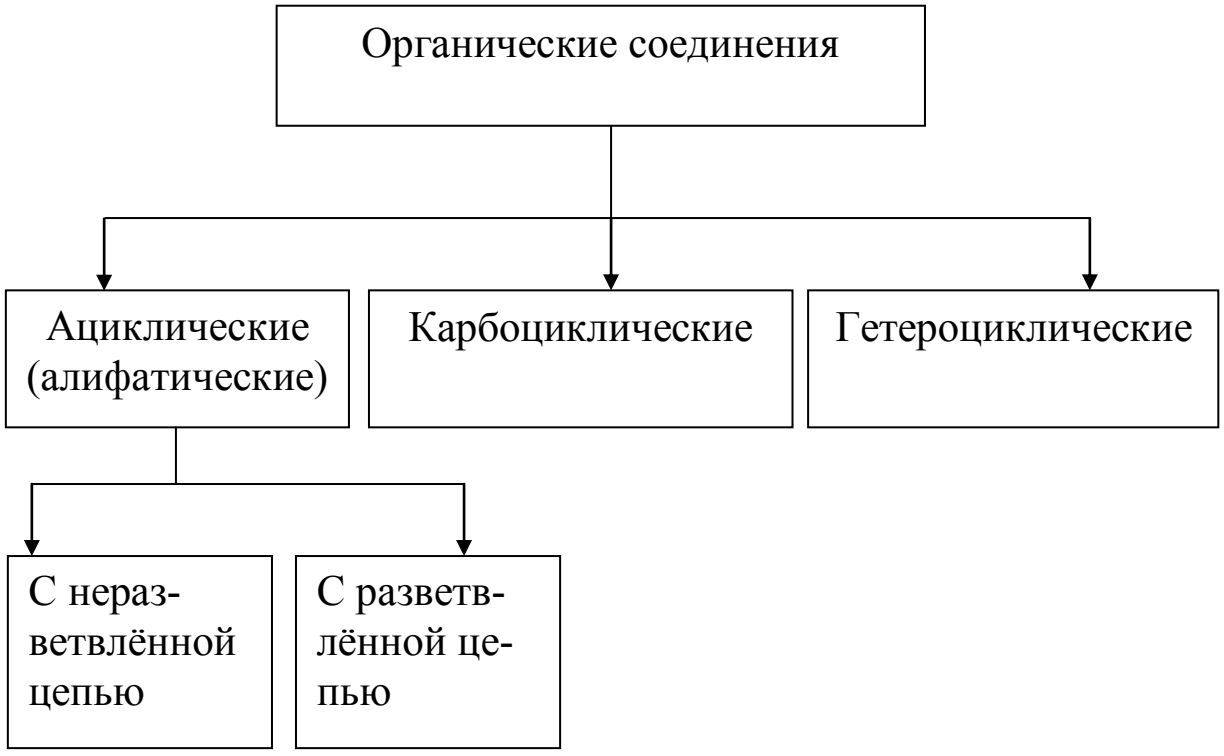
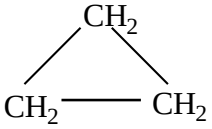
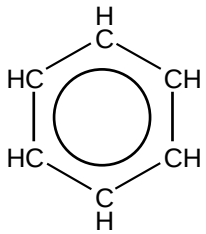


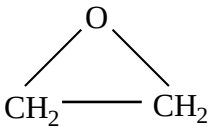
Рис. 19. Классификация органических соединений

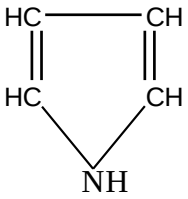
Если углеродные атомы замкнуты в циклы, то это карбоциклические соединения.



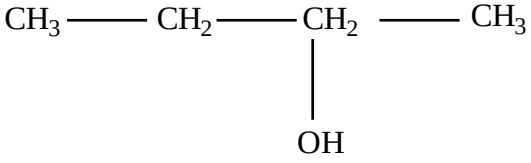


Если же в циклы молекул кроме атомов углерода входят другие элементы, то это гетероциклические соединения.

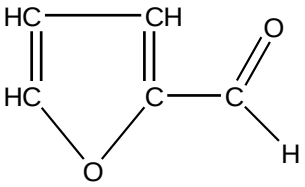




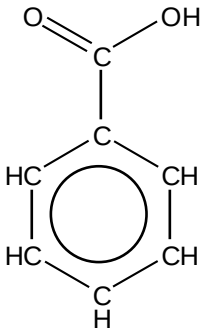
Внутри каждого из этих классов соединения различаются по виду функциональных групп, например:



алифатический спирт



гетероциклический альдегид



карбоциклическая кислота

Рассмотрим строение и свойства органических соединений, присутствие которых в природных и сточных водах наиболее характерно.

2.1. Углеводороды и их некоторые производные

Углеводороды – органические соединения, молекулы которых содержат атомы углерода и водорода. По строению молекул углеводороды делятся на алифатические (с прямой или разветвлённой углеродной цепью) и карбоциклические. Если атомы в молекулах углеводородов связаны только ковалентными σ – связями, то такие соединения называют **алканами**. Если же в алифатических молекулах углеводородов кроме σ – связей имеются π – связи, то они называются **алкенами** (1 π – связь), **алкинами** (2 π – связи между одной парой углеродных атомов), **диенами** (2 π – связи между разными парами атомов углерода). Кроме того, существуют алифатические углеводороды с различным сочетанием и количеством таких связей в молекулах. Карбоциклические соединения, содержащие помимо σ – связей между атомами, сопряженные системы из р – электронов π – связей, называются **аренами** (ароматическими углеводородами). Карбо-

циклические соединения, не содержащие сопряженных систем электронов, называются **циклоалканами.**

Наиболее часто в состав вод входят алканы и арены. Смеси этих соединений образуют единственную, помимо воды, природную жидкость – нефть. Молекулы алканов с 1 - 4 атомами углерода образуют природный газ, а первый член ряда алканов – метан является также продуктом метаболизма при разложении органических остатков (так называемое «метановое брожение»). Продукты переработки нефти – смеси углеводородов различной молекулярной массы – бензин, керосин, дизельное топливо могут попадать в природные воды при их разливе, а также с водами, образующимися при обработке техники. Углеводороды гидрофобны и поэтому плохо растворяются в воде, а их плотность ниже плотности воды. Поэтому, попадая в водоемы, они образуют на поверхности плёнки, изолируя массу воды от воздуха, что вызывает обеднение воды кислородом и развитие анаэробных процессов.

Алканы содержат прочные ковалентные (углерод – углеродные и углерод – водородные) σ – связи и участвуют в реакциях замещения. Характерными реакциями алканов являются галогенирование, окисление, сульфирование.

При галогенировании алканов в условиях электромагнитного излучения (hν) образуются галогенпроизводные, например:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

метан хлорметан

Дальнейшее галогенирование образовавшихся продуктов дает:

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

хлорметан дихлорметан

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

дихлорметан трихлорметан

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

трихлорметан тетрахлорметан

Галогенпроизводные метана, в особенности хлорметан, токсичны. Поэтому хлорирование воды, в которой содержится метан, а также другие алканы, может вызвать её вторичное загрязнение токсичными веществами.

Углеводороды, и в частности алканы, являются энергоносителями. Использование их в этом качестве основано на реакции окисления (горения), например:

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + Q$$

пропан тепло

При полном сгорании углеводородного топлива образуются вода и диоксид углерода, вызывающий два противоположных эффекта. С одной стороны, положительным является повышение его концентрации и увеличение интенсивности фотосинтеза. Однако, с другой стороны, образование CO_2 вызывает «парниковый эффект», приводящий к негативным последствиям из-за глобального потепления.

При неполном сгорании углеводородов в условиях недостатка кислорода образуется токсичный оксид углерода (II) (угарный газ).

$$2CH_3 - CH_2 - CH_3 + 7O_2 \rightarrow 6CO + 8H_2O + Q$$

Реакция сульфирования алканов используется для получения сульфокислот и их солей, являющихся поверхностно-активными веществами (ПАВ):

$$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_3 + Cl_2 + SO_2 + 2NaOH \rightarrow$$

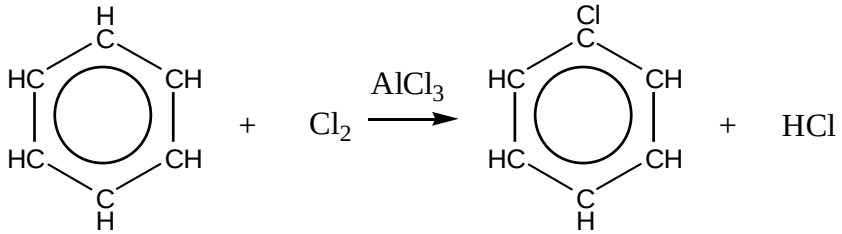
додекан

$$\rightarrow CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_2 - SO_3Na + NaCl + HCl + H_2O$$

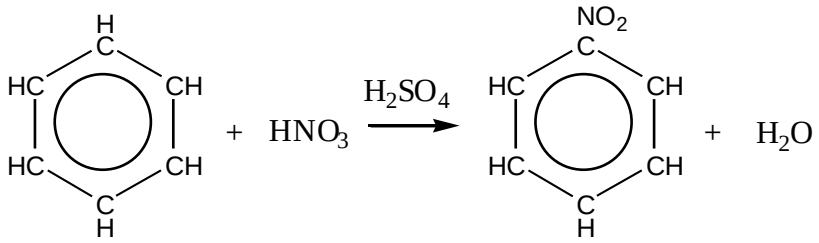
додецилсульфонат натрия

ПАВ используются в качестве моющих средств и эмульгаторов. Попадание в воду этих веществ придает ей неприятный «бензиновый» привкус и запах. Поэтому вода, в которую попадают ПАВ, требует специальной очистки.

Самый известный из аренов – бензол. Благодаря прочной ароматической системе молекулы бензола в основном участвуют в реакциях замещения атомов водорода в присутствии различных катализаторов:

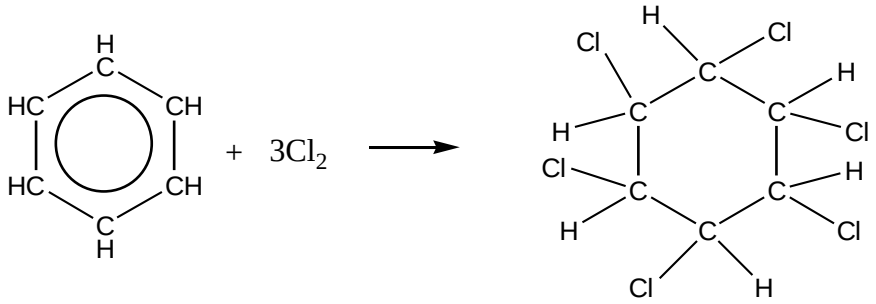


бензол хлорбензол



бензол нитробензол

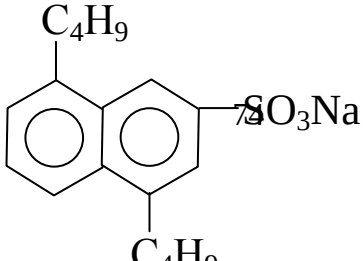
Реакции присоединения к бензолу очень редки и протекают в особых условиях, например, под действием ультрафиолетового облучения:



бензол гексахлорциклогексан

Присутствие в воде продуктов превращений бензола нежелательно, так как они токсичны. Особую опасность представляют хлорпроизводные бензола. При аварии на одном из заводов в Северном Китае в 2006 году произошел выброс большого количества хлорбензола в реку Сунгари, что вызвало экологическую катастрофу в бассейне реки Амур. Гексахлорциклогексан долгое время использовался в качестве инсектицида – средства борьбы с насекомыми-вредителями. Он практически не разлагается в природе и, проходя трофические цепи, накапливается в организмах человека и животных, вызывая болезни печени и других органов.

Многоядерные ароматические соединения, такие как нафталин, фенантрен, пирен и особенно бензпирен, являются канцерогенами, и их попадание в водоемы крайне опасно. Одним из токсичных веществ является поверхностно-активный дибутилнафталинсульфокислый натрий (некаль), долгое время использовавшийся в качестве эмульгатора при получении синтетического каучука. Некаль не разлагается природными организмами, и его сброс со стоками предприятий вызвал повышенное содержание в водоносных горизонтах ряда регионов России.



2.2. Спирты и фенолы

Спирты и фенолы – производные углеводородов, содержащие функциональные гидроксогруппы (- OH). Если группа – OH связана с атомом углерода алифатической части молекулы, то это соединение относится к спиртам, и если с атомами углерода бензольного ядра, то к фенолам.

Наиболее характерными реакциями, в которые вступают спирты, являются реакции образования сложных (этерификация) и простых эфиров, а также окисления:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

этанол — уксусная кислота — этиловый эфир уксусной кислоты (сложный)

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}\ CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

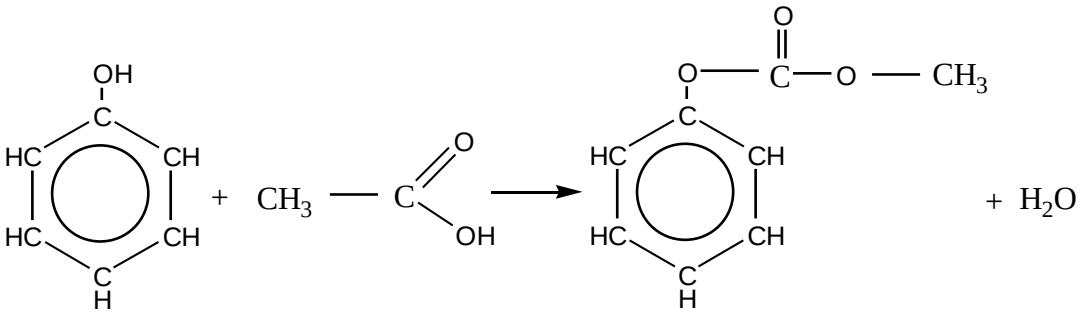
диэтиловый эфир (простой)

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + [O] \rightarrow CH_3\text{-}C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

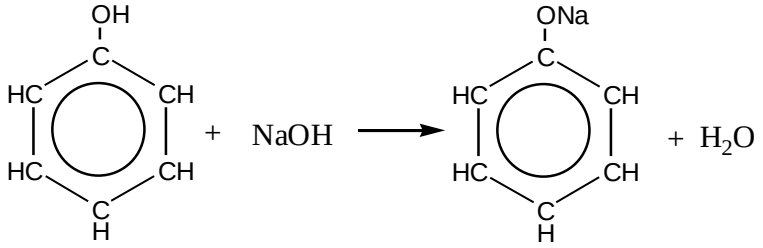
уксусный альдегид (этаналь)

Реакции этерификации характерны для образования многих природных соединений, в частности жиров (см. далее).

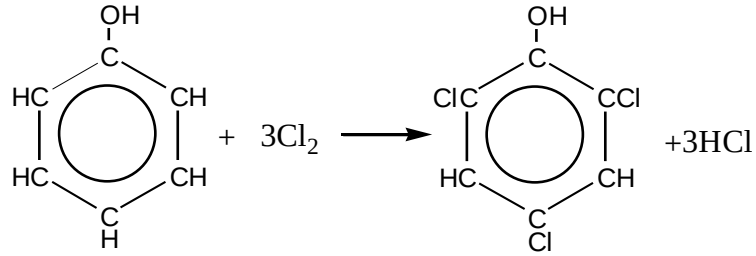
Фенолы, наряду со свойствами спиртов, проявляют свойства слабых кислот, образуя соли, а также способны как ароматические соединения, вступать в реакции замещения атомов водорода у атомов углерода бензольного ядра.



фенол фенилацетат (сложный эфир)

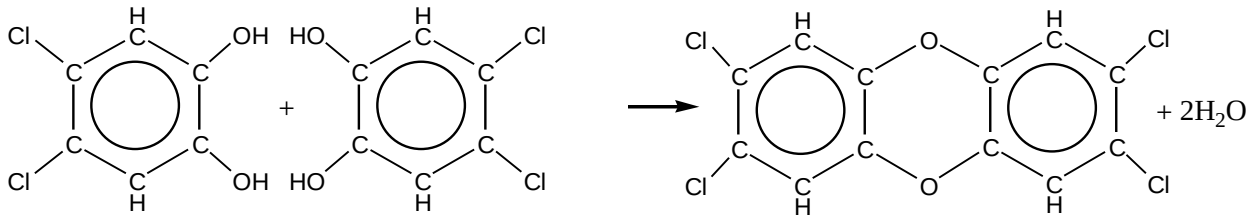


фенолят натрия (соль)



2,4,6 - трихлорфенол

Фенолы попадают в природные водоемы со сточными водами производств. Присутствие их в воде крайне нежелательно как вследствие собственной токсичности, так и из-за токсических свойств продуктов их превращений. При хлорировании воды образуются полихлорфенолы. Дальнейшее их превращение вызывает образование крайне опасных канцерогенных веществ – диоксинов.



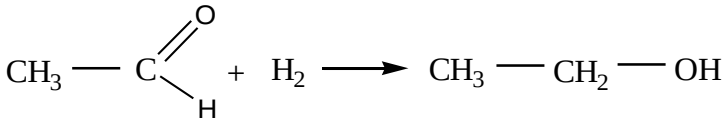
диоксин

Предельно допустимая концентрация (ПДК) диоксинов в водах – одна из самых низких, около 10^{-8} моль/л (1 молекула диоксина на 5 млрд. молекул воды).

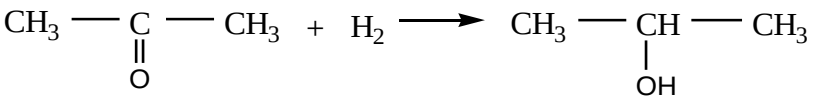
2.3. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны – это производные углеводородов, в состав которых входит карбонильная группа $\rangle C = O$. Если в соединениях она связана с одной стороны с остатком углеводорода (радикалом), а с другой - с атомом водорода, то это соединение является альдегидом, а если с двумя радикалами – то кетоном.

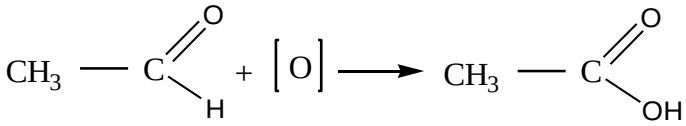
Альдегиды и кетоны являются промежуточными соединениями между спиртами и карбоновыми кислотами, и поэтому наиболее характерными для них являются реакции как восстановления, так и окисления:



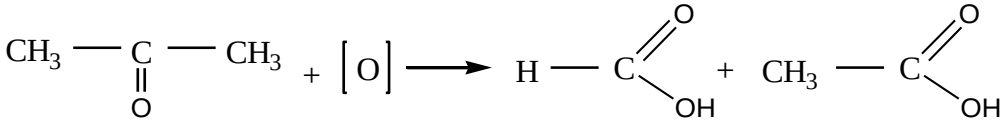
этаналь этанол



пропанон пропанол -2



этаналь уксусная (этановая) кислота



пропанон муравьиная кислота уксусная кислота

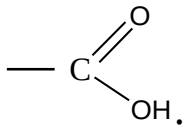
Одним из наиболее важных в практическом отношении альдегидов является формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь). Формальдегид токсичен и является сильным антисептиком. Попадание его в водоёмы вызывает гибель микроорганизмов.

Из кетонов чаще всего используется ацетон (пропанон). Он является одним из важнейших растворителей. Ацетон достаточно токсичен. Попадание его в водоёмы со сточными водами вызывает гибель рыбы и других водных организмов.

На предприятиях, получающих и использующих формальдегид и ацетон, необходимо использовать специальные методы очистки от них сточных вод.

2.4. Карбоновые кислоты и жиры

Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, содержащие функциональную карбоксильную группу

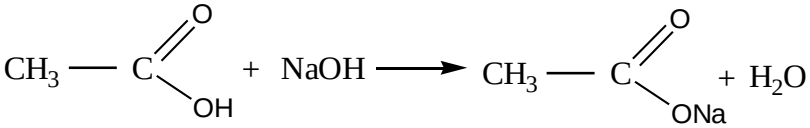


.

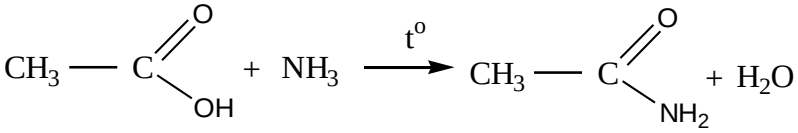
Связь О–Н в карбоксильной группе сильно полярная, и в водных растворах возможен разрыв этой связи с образованием иона H^+ и карбоксилат-иона – COO^-.

Предельные алифатические карбоновые кислоты, в молекулах которых содержится только одна карбоксильная группа, называются **жирными**. Из жирных кислот наиболее значимы муравьиная (метановая) H-COOH, уксусная (этановая) CH_3 - COOH, масляная (бутановая) $CH_3 – CH_2 – CH_2$ - COOH, пальмитиновая (гексадекановая) $C_{15}H_{31} –$ COOH и стеариновая (октадекановая) $C_{17}H_{35}$ - COOH. Две последние и некоторые другие в реакции со спиртом глицерином образуют сложные эфиры – **жиры**. Кроме того, жиры могут быть образованы глицерином с непредельными кислотами, например олеиновой $C_{17}H_{33}$ - COOH.

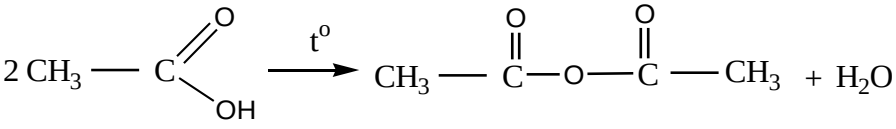
Характерными реакциями, определяемыми карбоксильной группой, являются, помимо реакции этерификации (см. выше), образование солей, амидов и ангидридов:



ацетат натрия



амид уксусной кислоты



ангидрид уксусной кислоты

Важнейшими природными сложными эфирами являются **липиды**. Липиды делятся на простые и сложные. Если при гидролизе липидов образуется глицерин и жирные кислоты, то такие

липиды называются **простыми (жирами)**. Если при гидролизе образуются также и другие продукты, то такие липиды являются сложными. Строение молекулы жира показано на рис. 20.

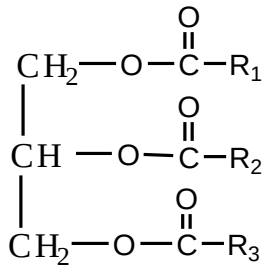
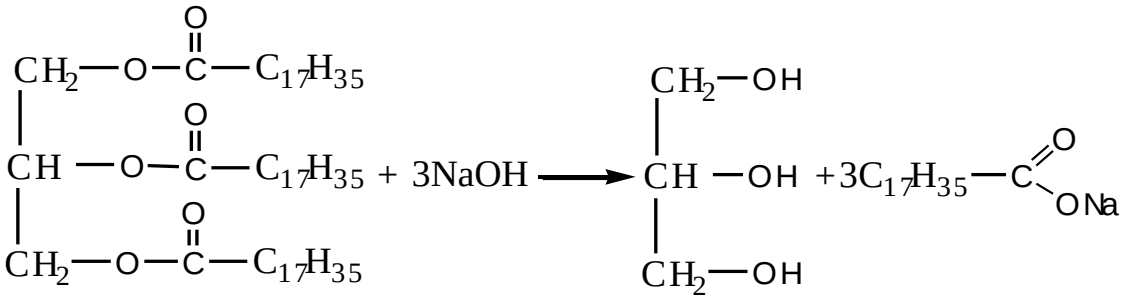


Рис. 20. Строение простого липида (жира).
R_1, R_2, R_3 – радикалы жирных кислот

Если радикалы кислот насыщены (содержат только σ – связи), то такие жиры твёрдые, а если ненасыщены (содержит σ и π – связи), то они жидкие.

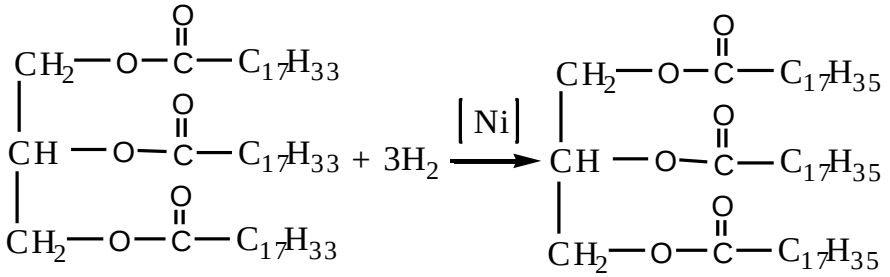
Характерными реакциями жиров являются гидролиз и гидрогенизация (присоединение водорода). Гидролиз жиров проходит с разрывом сложноэфирной связи. В результате реакции щелочного гидролиза жира образуется глицерин и соль жирной кислоты. Например:



тристеарин глицерин стеарат натрия

Образующийся глицерин для организмов высших животных и человека безвреден. Соли высших и жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой и др.) называются **мылами**. Мыла являются поверхностно-активными веществами, используемыми как моющие средства и эмульгаторы. В отличие от сульфосодержащих ПАВ, в природных условиях они достаточно легко разлагаются.

Реакции присоединения характерны для жиров, образованных глицерином с кислотами, содержащими π – связи в углеводородном радикале.



триолеин тристеарин

Этой реакцией получают пищевые жирозаменители (маргарин).

Помимо жирных кислот важное место в природе занимают фенилкарбоновые кислоты, в молекулы которых входит ароматический радикал (салициловая, коричная, кофейная и др.). Фенилкарбоновые кислоты являются основой в строении компонентов природного гумуса – гуминовых и фульвокислот.

2.5. Углеводы (сахара)

Углеводы – это сложные многофункциональные органические соединения природного происхождения. Они образуются в хлоропластах растительных организмов под действием электромагнитного излучения (света) в присутствии катализатора – сенсибилизатора хлорофилла. Этот процесс называется фотосинтезом. Общая схема фотосинтеза:

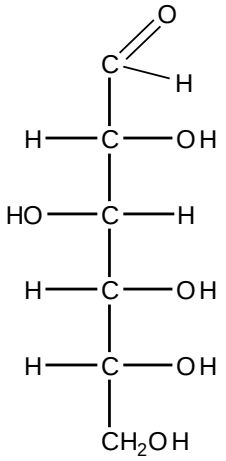
$$nCO_2 + nH_2O \rightarrow C_nH_{2n}O_n + nO_2$$

Важнейшими продуктами фотосинтеза являются глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал и другие соединения. Эти вещества служат важными пищевыми компонентами для живых организмов. Углеводы своими фрагментами участвуют в построении биологических мембран, а также нуклеиновых кислот и других сложных органических соединений. Целлюлоза является важнейшим строительным материалом растительных организмов. Самым распространенным в природе углеводом является глюкоза (виноградный сахар). В природе она существует как самостоятельно, так и участвует в построении других углеводов более сложного строения.

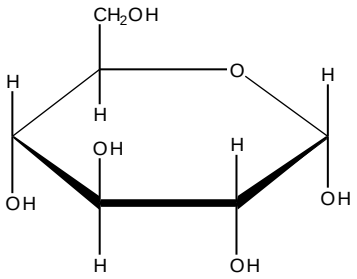
Углеводы делятся на моносахариды (монозы), олигосахариды и полисахариды. Молекулы моносахаридов содержат не-

сколько гидроксильных групп и одну либо альдегидную, либо кетонную. По последнему признаку они делятся на **альдозы** и **кетозы**. Количество атомов углерода в молекулах моносахаридов колеблется от 3 до 9. Наиболее распространены в природе моносахариды с шестью атомами углерода (гексозы) и несколько меньше с пятью (пентозы).

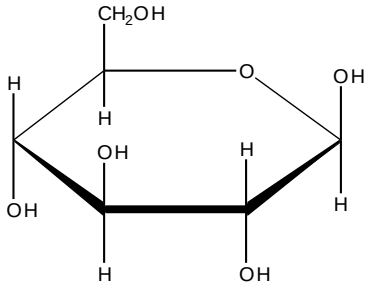
Глюкоза содержит 6 углеродных атомов, одну альдегидную и 5 гидроксильных групп и относится к альдогексозам. В разбавленных растворах она содержится в открытой (цепной форме). В концентрированных растворах и в твердом виде образует циклические, в основном шестичленные (пиранозные) формы (α и β), содержащие только гидроксильные функциональные группы.



D-глюкоза



α-D-глюкопираноза



β-D-глюкопираноза

Олигосахариды и полисахариды получаются взаимодействием между молекулами моносахаридов с отщеплением воды и образованием простых эфирных связей. Олигосахариды образованы 2 - 10 молекулами моносахаридов (если двумя, то это дисахариды). Полисахариды содержат от 10 до 10000 остатков моносахаридов.

Из дисахаридов наиболее важны сахароза (тростниковый или свекловичный сахар), мальтоза (солодовый сахар) и лактоза (молочный сахар).

Важнейшими полисахаридами являются крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

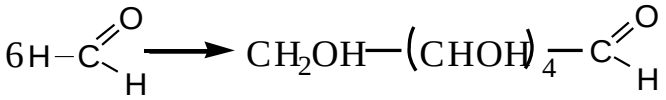
2.6. Полимеризация и поликонденсация

Большинство объектов материального мира представляют собой высокомолекулярные соединения (ВМС). **ВМС** – это ве-

щества, молекулы которых имеют большую молекулярную массу от 5000 до нескольких миллионов Да. Если молекулы ВМС построены из многократно повторяющихся фрагментов, остатков мономеров, то они называются **полимерами**. Полимеры могут быть образованы двумя способами – полимеризацией и поликонденсацией.

Полимеризация – частный случай реакции присоединения. Она заключается в соединении между собой большого числа молекул мономеров, содержащих кратные (двойные или тройные) связи или неустойчивые циклические группировки, без выделения побочных продуктов.

А. М. Бутлеровым впервые методом полимеризации муравьиного альдегида было получено синтетическое сахароподобное вещество



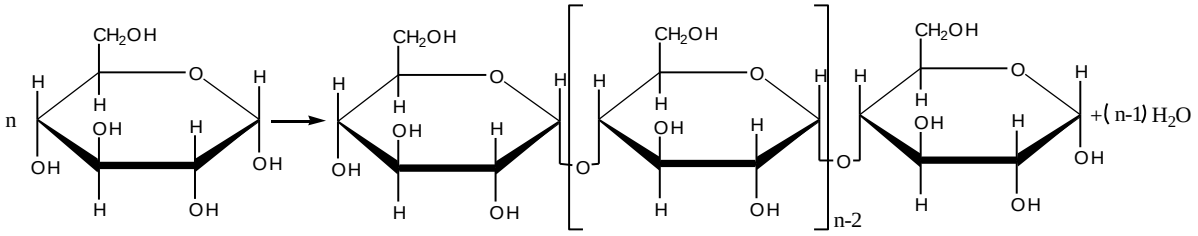
Поликонденсация – процесс образования ВМС, протекающий путем взаимодействия молекул одинакового или разного строения, содержащих функциональные группы, сопровождающийся выделением низкомолекулярных продуктов – воды, аммиака, спиртов, солей, кислот и т. д.

Природные высокомолекулярные углеводы синтезируются из моносахаридов методом поликонденсации с выделением побочного продукта – воды.

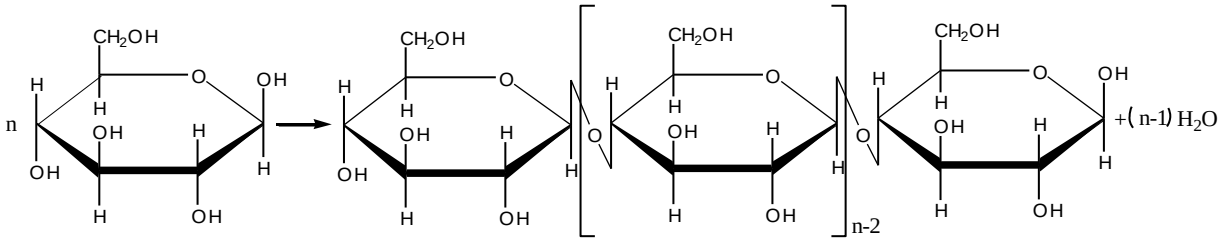
$$mC_nH_{2n}O_n \rightarrow C_nH_{2n-1}O_{n-1}\text{-}[\ C_nH_{2n-1}O_{n-1}]\text{-}\ C_nH_{2n-1}O_n + (m\text{-}1)H_2O$$

Важнейшими полисахаридами являются крахмал и клетчатка (целлюлоза).

Крахмал образуется поликонденсацией молекул α-D-глюкопиранозы:



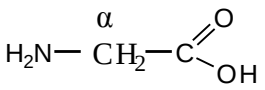
а целлюлоза - β-D-глюкопиранозы:



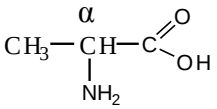
Количество остатков глюкозы в линейных молекулах крахмала около 200, однако в случае, если образовавшиеся цепи далее взаимодействуют между собой, то это количество возрастает до 4000, а структура молекул приобретает разветвлённое строение. Линейные молекулы целлюлозы построены из 600 – 900 остатков глюкозы. В крахмале и целлюлозе остатки глюкозы связаны между собой простыми эфирными связями, образуя так называемые кислородные мостики. В соответствующих условиях как крахмал, так и целлюлоза могут подвергаться процессу гидролиза с разрывом простых эфирных связей, чему соответствует обратная реакция процесса образования этих полимеров. Продукт гидролиза глюкоза в природе под действием микроорганизмов подвергается спиртовому, молочнокислому или маслянокислому брожению.

2.7. Аминокислоты и белки

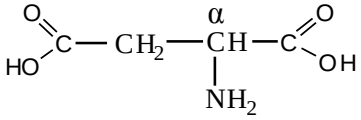
Аминокислоты – производные углеводородов, содержащие в составе молекул функциональные карбоксильные и аминогруппы. В природе распространены так называемые α-аминокислоты, в молекулах которых аминогруппа находится у соседнего с карбоксильной группой атома углерода:



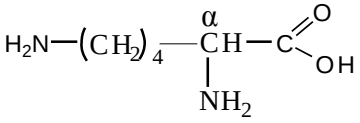
глицин
аминоэтановая
(аминоуксусная) кислота



аланин
2-аминопропановая
(α-аминопропионовая) кислота

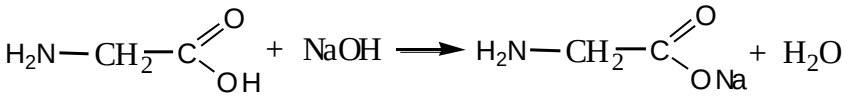


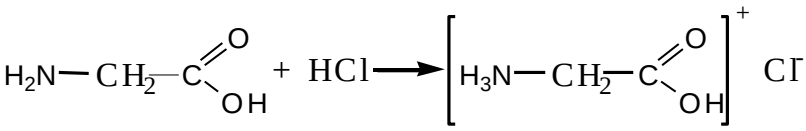
аспарагиновая кислота



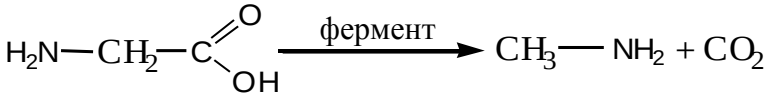
лизин

Химические свойства аминокислот определяются как карбоксильной, так и аминогруппой. Карбоксильная группа придает аминокислотам свойства карбоновых кислот, а аминогруппа – свойства оснований, поэтому в результате реакций нейтрализации они образуют соли.

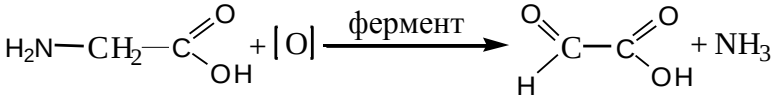




В природе под действием ферментов α-аминокислоты вступают в специфические реакции, наиболее характерными из которых являются реакции декарбоксилирования (отщепление диоксида углерода) и дезаминирования (замещение аминогруппы с образованием карбонильной группы).



глицин метиламин



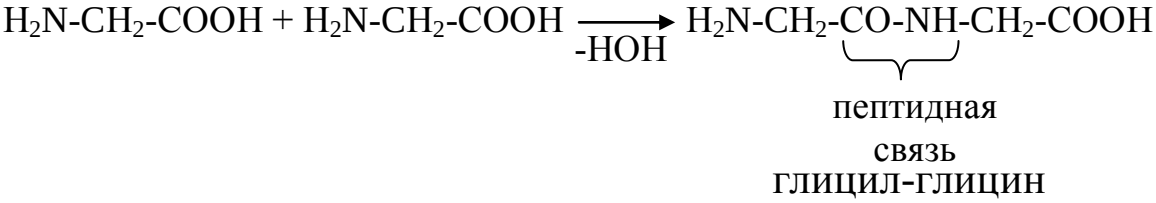
глицин глиоксиловая кислота

Образующиеся в результате реакции декарбоксилирования амины обладают неприятным гнилостным запахом, который обычно является признаком разложения азотсодержащих органических остатков. В реакции дезаминирования участвует кислород, и она характерна для процессов, протекающих в аэробной среде.

α-Аминокислоты в результате реакции поликонденсации образуют биополимеры – **белки** (полипептиды). Белки входят в состав всех организмов. Однако особую роль они играют в организмах животных. Внутренние органы, покровные ткани, хрящи, кровяные тельца в основном состоят из молекул белков. В относительно высоком количестве белки входят в состав некоторых растений, например бобовых.

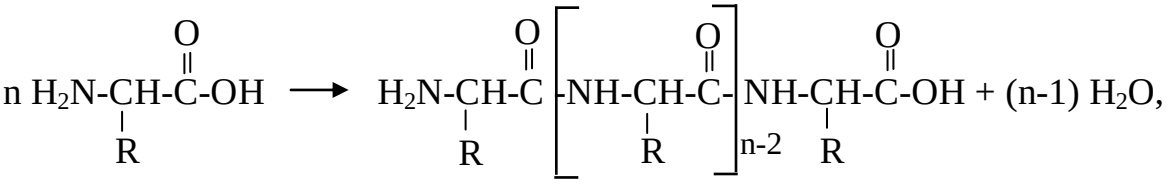
Белки бывают **простые (протеины)** и **сложные (протеиды)**. Если при гидролизе белка продуктами являются только аминокислоты, то это протеины, а если, помимо аминокислот, ещё какие-либо вещества, то это протеиды. К протеинам относятся альбумины (например, белок яйца), глобулины и другие, к сложным белкам – нуклеопротеиды, липопротеиды, фосфопротеиды, хромопротеиды (например, гемоглобин). Сложными являются такие гликопротеиды – белки, связанные ковалентными связями с полисахаридами, являющиеся строительным материалом клеточных мембран.

Взаимодействие между аминокислотами с образованием белка идёт по принципу «голова-хвост» («голова» – одна из функциональных групп, например карбоксильная, при этом «хвост» – это аминогруппа) с образованием пептидной связи.



Пептидная связь является частным случаем амидной связи.

В результате многократного взаимодействия между аминокислотами формируется первичная структура белка – определенная последовательность остатков аминокислот в молекуле.



где R – различные радикалы.

Первичная структура белка определяет его биохимические особенности и основные функции. Существует 20 природных α-аминокислот, а расположение их остатков в полипептидной цепи может быть осуществлено огромным количеством способов. Это определяет множественность белков, которых в природе насчитывается до 10^{12} видов.

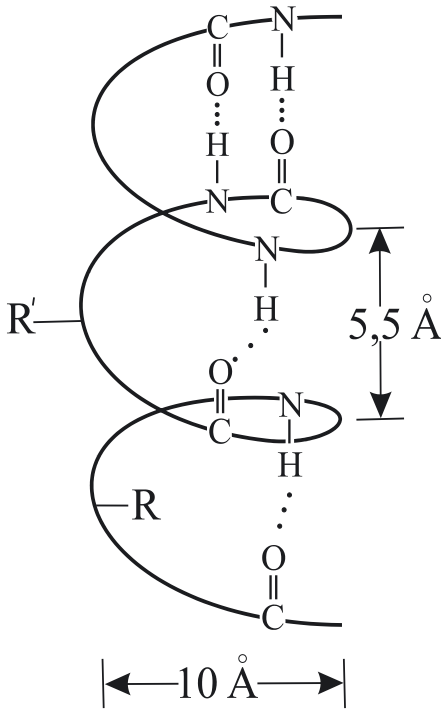
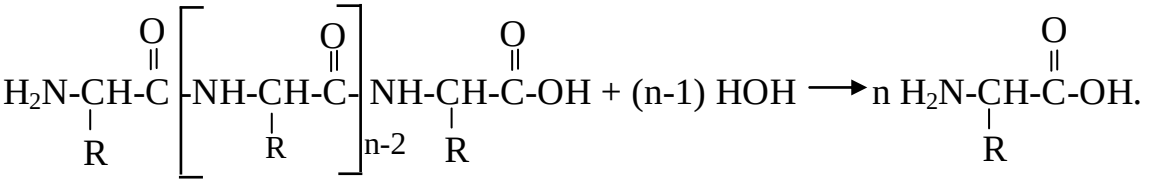


Рис. 20. α-спираль молекулы белка

Вторичная структура белка формируется из первичной за счёт образования внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода при атомах азота, входящих в пептидную связь, и карбонильными атомами кислорода других пептидных связей. Диаметр α-спирали около 10 Å, высота витка 5,5 Å, а на каждом витке расположены 3,6 остатка аминокислот. Гидрофильные боковые радикалы аминокислот направлены наружу, а гидрофобные – внутрь спирали.

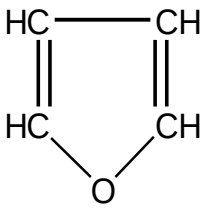
α-Спирали под действием различных типов взаимодействий между атомами складываются и изгибаются, образуя третичные структуры. Третичные структуры за счёт слабых межмолекулярных взаимодействий между собой образуют четвертичные структуры.

Химические свойства белков определяются наличием пептидной связи и функциональных групп боковых радикалов. Пептидные связи разрываются в процессе реакции гидролиза. При полном гидролизе образуются α-аминокислоты.

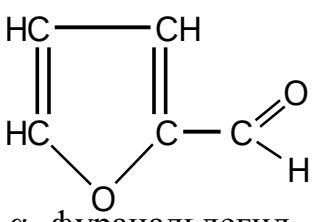


Если в боковых радикалах остатков аминокислот, содержащихся в белке, преобладают карбоксильные группы (например, аспарагиновой кислоты), то белок обладает кислотными свойствами, а если аминогруппы (лизин) – основными.

2.8. Некоторые важнейшие гетероциклические соединения



фуран

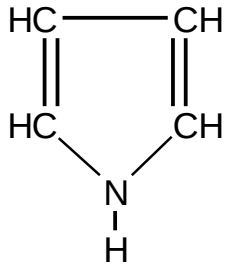


α- фуранальдегид (фурфурол)

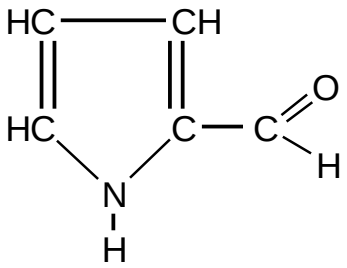
К гетероциклическим относятся вещества, содержащие циклические группировки ато-

мов, включающие в цикл кроме углерода и другие атомы (гетероатомы). Чаще всего в качестве гетероатомов выступают азот, кислород, сера. Природные гетероциклы в основном имеют, как и бензол, ароматический характер. Гетероциклы классифицируются по величине цикла, виду и количеству гетероатомов в цикле. Важнейшими биологически активными веществами являются производные гетероциклов, в состав молекул которых входят различные функциональные группы.

Фуран – пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом кислорода. Важнейшим его производным является α-фуранальдегид (фурфурол). Фурфурол образуется при разложении углеводов. В зависимости от концентрации его паров в воздухе даёт различные запахи (свежих огурцов, сена, свежего хлеба). В больших концентрациях имеет неприятный запах.

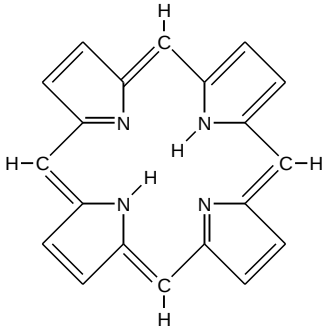


пиррол

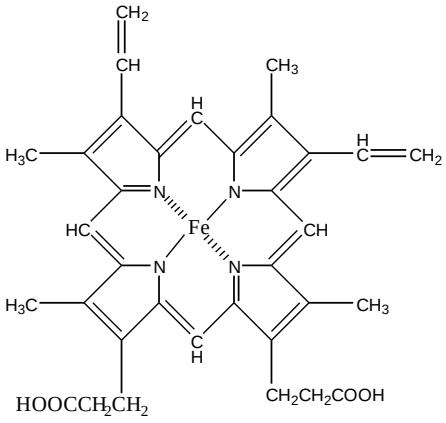


α- пирролальдегид

Пиррол – пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом азота. Важнейшее производное пиррола - α-пирролальдегид. Конденсацией α-пирролальдегида Г. Фишером было синтезировано ядро порфина – структура, входящая в состав важнейших биологически активных веществ (гемоглобина и хлорофилла).



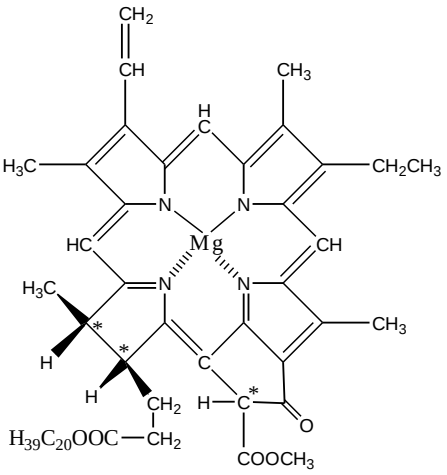
ядро порфина



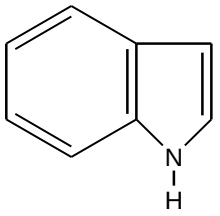
гем

Гем является переносчиком кислорода из лёгких в ткани и диоксида углерода из тканей в лёгкие, то есть регулятором дыха-

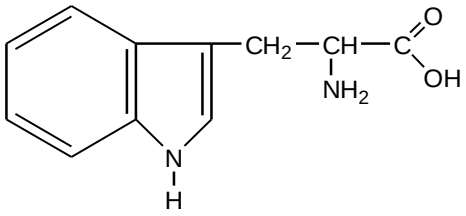
ния животных. Хлорофилл является катализатором-сенсибилизатором в процессе фотосинтеза углеводов.



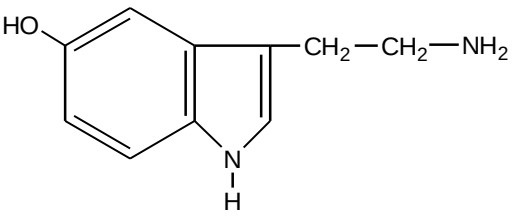
хлорофилл



индол

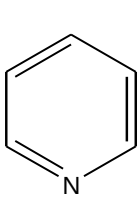


триптофан

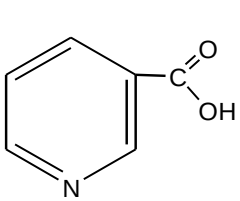


серотонин

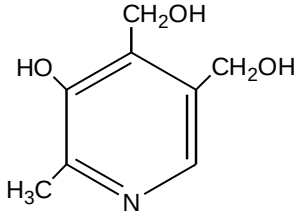
Индол – гетероцикл, молекула которого образована конденсацией ядра бензола с ядром пиррола. Одной из важнейших незаменимых аминокислот, входящих в состав белка, является производное индола – триптофан. Исключительно важную роль в обмене веществ у высших млекопитающих играет производное индола – серотонин (5-окситриптамин), регулирующий передачу импульсов в нервных клетках и кровяное давление.



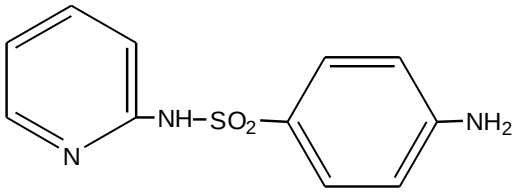
пиридин



никотиновая кислота (витамин РР)



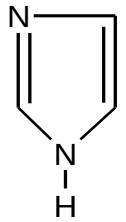
витамин B_6



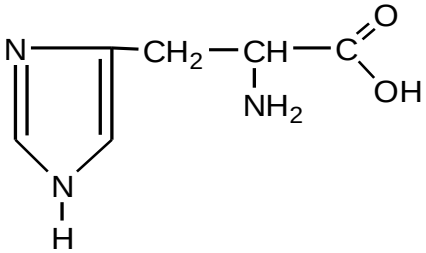
сульфидин

Пиридин – шестичленный гетероцикл с одним гетероатомом азота. Производные пиридина – никотиновая кислота и её

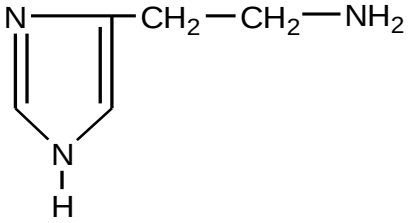
амид играют важную роль в регулировании биохимических процессов в качестве витаминов. Витамин B_6 участвует в регулировании ферментативных окислительно-восстановительных процессов и реакций декарбоксилирования аминокислот. Сульфидин является самым активным из сульфамидных препаратов, используемых как лекарственные средства.



имидазол

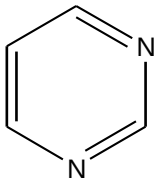


гистидин

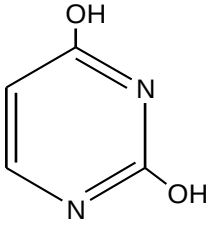


гистамин

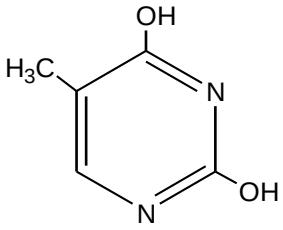
Имидазол – пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота. Одна из важнейших незаменимых аминокислот, производное имидазола, – гистидин. В результате декарбоксилирования гистидина образуется гистамин – вещество регулирующее (стимулирующее) сокращение гладкой мускулатуры.



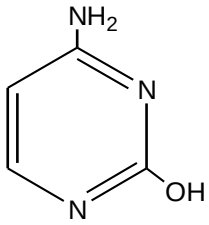
пиримидин



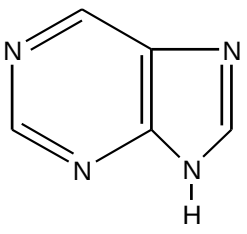
урацил
2,4-диоксипиримидин



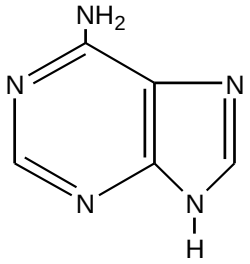
тимин
5-метил-2,4-диоксипиримидин



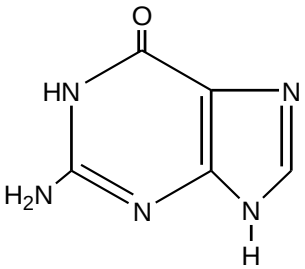
цитозин
2-окси-4- аминопиримидин



пурин



аденин
6-аминопурин



гуанин
6-окси-2-аминопурин

Пиримидин – шестичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота. Конденсацией молекул пиримидина и имидазола образуется гетероцикл пурин.

Важнейшими производными пиримидина являются пиримидиновые основания – урацил, тимин и цитозин, а пурина – пуриновые основания – аденин и гуанин. Пиримидиновые и пуриновые основания входят в состав нуклеиновых кислот, располагаясь в полимерных цепях в определенной последовательности. После отмирания растительных и животных организмов пиримидиновые и пуриновые основания попадают в почву и активно участвуют в образовании гумуса.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию органических соединений по виду углеродного скелета и функциональных групп.
2. Назовите наиболее токсичные углеводороды и их производные.
3. Назовите продукты полного и неполного окисления углеводородов и охарактеризуйте их относительную безопасность.
4. В чём заключается опасность попадания фенолов в природные воды?
5. Каким образом влияет формальдегид на водные экосистемы?
6. Что представляют собой липиды и какова их роль в функционировании биологических систем? Что такое сложноэфирная связь?
7. Назовите наиболее распространённые моно- и полисахариды. Какова роль полисахаридов в строении клеток растительных и животных организмов?
8. Что такое пептидная связь? Каково строение молекул белков?
9. Охарактеризуйте роль процесса гидролиза в превращениях жиров, белков и углеводов.
10. Назовите важнейшие гетероциклические соединения, участвующие в биохимических процессах.

3. ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ВОДЫ

3.1. Основы химической термодинамики

Химическая термодинамика изучает превращения различных видов энергии при химических реакциях, процессах растворения, испарения, кристаллизации, адсорбции и других, а также возможности самопроизвольного протекания химических процессов. В химической термодинамике используются следующие основные понятия. **Система** – это тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных от внешней среды реальной или фиктивной границей. Все системы делятся на три вида: **изолированные, закрытые и открытые**. Если система является изолированной, то обмен её ни веществом, ни энергией с окружающей средой невозможен. Закрытые системы способны обмениваться с внешней средой энергией, но не обмениваются веществом. Если система способна обмениваться с внешней средой и энергией и веществом, то она называется открытой. Все природные системы, в том числе водные объекты, являются открытыми.

Для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой используются знаки «+» и «-». Количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+», а отданное - знаком «-».

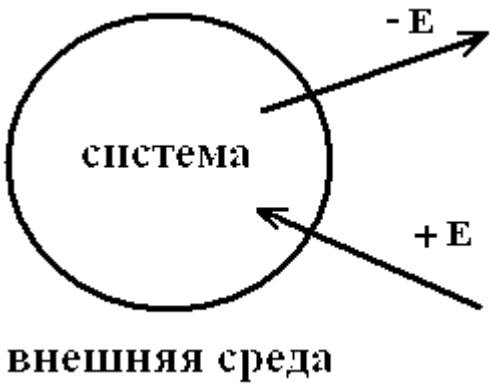


Рис. 21. Обмен энергией (Е) между системой и внешней средой

Системы делятся на **простые** (химически однородные), **сложные** (химически неоднородные), **гомогенные** (физически однородные) и **гетерогенные** (физически неоднородные). Например, если в сосуде находится химически чистая вода, то его содержимое можно считать простой гомогенной системой. Если же в этой воде растворено небольшое количество соли, то полученный раствор будет уже сложной гомогенной системой. Если же в сосуд поместить такое количество соли, что образуется её насыщенный раствор и часть соли не растворяется, то такая система будет сложной гетерогенной системой. Однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая от других видимыми поверхностями раздела, называется **фазой**. Так, чистая вода или насыщенный раствор соли в сосуде образуют одну фазу. Если же в системе содержится раствор над осадком, то система содержит две фазы. **Компонентом** системы называется наименьшее число составных частей системы, с помощью которых можно выразить состав любой её фазы. Например, в системе, состоящей из смеси инертных газов Ar, Ne и He, три компонента, так как они не реагируют между собой ни при каких условиях. Если же в системе проходит химическая реакция, например:

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2,$$

то в системе не три, а только два компонента, так как при взаимодействии двух из них концентрация третьего будет иметь строго определённое значение.

Все системы характеризуются величинами, называемыми **термодинамическими параметрами** или **параметрами состояния**. Выделяют два типа параметров – **экстенсивные** и **интенсивные**. Экстенсивные параметры зависят от количества вещества (масса, объём, поверхность). Интенсивные параметры не зависят от количества вещества (температура, давление, концентрация вещества). Для описания системы не обязательно знание всех параметров, так как они связаны между собой соответствующими уравнениями. Например, связь между массой (*m),* объёмом (*V)*, давлением (*P)* и температурой (*T)* описывает уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT \ ,$$

где M – молярная масса вещества, R – универсальная газовая постоянная. Зная величины давления, температуры и массы вещества, можно, например, вычислить его объём в газообразном состоянии.

Система находится в состоянии **термодинамического равновесия**, если значения параметров в любой точке системы остаются фиксированными во времени. Смещение равновесия системы может быть достигнуто внешним воздействием (изменение одного или более параметров). Если же параметры изменяются при отсутствии внешнего воздействия, то система находится в **неравновесном состоянии.**

Если система бесконечно медленно переходит из одного состояния равновесия в другое через ряд промежуточных равновесных состояний, то такое превращение называется **обратимым**. Это идеальный случай. Реальные системы, в том числе природные, переходят из одного состояния равновесия в другое достаточно быстро, и такие превращения называются **необратимыми**. Необратимые процессы идут обычно самопроизвольно в одном направлении – в сторону равновесия и прекращаются при его достижении.

Функция состояния системы. Функция F параметров (P, V, T…) является функцией состояния, если значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от процесса перехода из одного состояния в другое. Рассмотрим си-

стему, состоящую из тела массой m (рис. 22). Пусть это тело находится над определённой поверхностью на высоте h_1. Потенциальная энергия этой системы E_1 в состоянии 1 будет равна $E_1 = mgh_1 + k$, где k – постоянная, g – ускорение свободного падения. После передвижения тела на высоту h_2 (состояние 2) потенциальная энергия системы E_2 будет равна $E_2 = mgh_2 + k$. Разность этих энергий составляет $E_2 - E_1 = mg(h_2 - h_1)$, она не зависит, каким путём будет происходить перемещение тела из состояния 1 в состояние 2, следовательно, потенциальная энергия является функцией состояния системы.

Перемещение тела из одного состояния в другое требует затраты работы. Если это перемещение идёт по пути l_1, то работа A_1 будет равна $A_1 = F \cdot l_1$, где F – сила преодоления гравитации, l_1 – расстояние. Если же перемещение идёт по пути (l_2 + l_3 + l_4), то работа A_2 равна:

$$A_2 = F_1 \cdot l_3 + F_2 \cdot (l_2 + l_4),$$

где F_2 – сила трения.

$A_1 \neq A_2$, и следовательно, механическая работа не является функцией состояния системы. Функцией состояния системы является также произведение давления газа на объём $P \cdot V$.

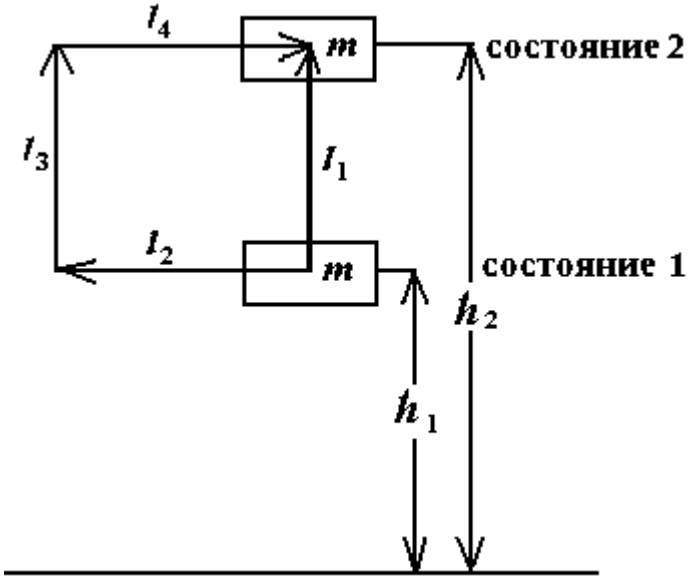


Рис. 22. Переход тела массой m из состояния 1 в состояние 2

Первый и второй законы термодинамики

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии. Из форм энергии, которые могут переходить одна в другую в строго эквивалентных соотношениях, термодинамика рассматривает только две – теплоту и работу. Первый закон термодинамики кроме этих видов энергии использует понятие **«внутренняя энергия системы».**

Любая термодинамическая система обладает определённым запасом энергии, включающим потенциальную и кинетическую энергию молекул, атомов, ядер, электронов, энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, а также энергию притяжения и отталкивания между частицами.

Полная внутренняя энергия зависит от физического состояния вещества и не зависит от способа образования этого состояния, а следовательно, является функцией состояния. Внутренняя энергия 1 моля воды при 20 °С будет одной и той же, получена ли она нагреванием от 10° до 20° или охлаждением от 50° до 20°.

Определить абсолютную величину внутренней энергии невозможно, однако её изменение можно измерить по величинам параметров при переходе системы из одного состояния в другое. Представления об изменении внутренней энергии системы при получении ею теплоты положены в основу первого закона (начала) термодинамики. Одной из формулировок первого закона термодинамики является положение: **подведённое к системе тепло *Q* идёт на увеличение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и совершение внешней работы *A*:**

$$Q = \Delta U + A.$$

Природные процессы, как правило, протекают в изобарных условиях (при относительно постоянном атмосферном давлении). Из общей термодинамики известно, что в изобарном процессе работа газа против внешнего давления равна произведению давления газа на изменение объёма $A = P \cdot (V_2 - V_1)$. Обозначив количество тепла, полученное системой в изобарном процессе через Q_p (индекс «р» означает постоянное давление) и подставив эти величины в выражение первого закона термодинамики, получим:

$$Q_p = \Delta U + P \cdot (V_2 - V_1)$$

Заменив ΔU на $U_2 - U_1$, после преобразований получим:

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_1) - (U_1 + P \cdot V_2)$$

Правая часть уравнения представляет собой разность двух функций состояния системы (суммы в скобках $U + PV$ являются функциями состояния так же, как каждое из слагаемых). Функция $U + PV$ обозначается буквой H и называется **энтальпией системы**. Таким образом, $Q_p = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H$.

Тепловая энергия перехода системы из одного состояния в другое при постоянном давлении равна изменению энтальпии. Энтальпию системы иногда называют теплосодержанием. Если эта величина положительна $\Delta H > 0$, то тепло переходит из внешней среды в систему. В этом случае при протекании химической реакции говорят, что она **эндотермическая** («эндо» – внутрь). Если же $\Delta H < 0$, то тепло из системы переходит во внешнюю среду и такой процесс называется **экзотермическим** («экзо» – наружу).

Химическая реакция – это процесс разрыва одних связей и образования других. Для разрыва связей необходимы затраты энергии, которая должна поступать из внешней среды. Поэтому разрыв связей – это эндотермический процесс. Образование связей, наоборот, экзотермический процесс, который сопровождается уменьшением энтальпии системы и отдачей энергии во внешнюю среду. Знание величины и знака изменения энтальпии важно для проведения расчётов химических процессов.

В химии необходимо знать критерии, позволяющие предвидеть, может ли химическая реакция протекать самопроизвольно, то есть необратимо. Первый закон термодинамики не позволяет этого. Так, например, процесс самопроизвольного растворения серной кислоты в воде сопровождается экзотермическим эффектом, а растворение в воде хлорида калия – эндотермическим. Для выявления направленности химического процесса немецким физиком Р. Клаузиусом при разработке второго закона термодинамики была введена величина, выражающая отношение изменения теплоты к температуре, которая была названа **энтропией (*S*)** («энтропия» - по-гречески «превращение»). Согласно этим представлениям энтропия – это функция состояния системы. При осуществлении обратимого превращения при постоянной температуре изменение энтропии ΔS равно:

$$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T},$$

а в случае необратимого процесса:

$$\Delta S > \frac{Q_{необр}}{T}.$$

Самопроизвольно протекают только необратимые процессы, а если $\Delta S < \frac{Q_{необр}}{T}$ при постоянной температуре, то такие процессы никогда не реализуются самопроизвольно.

Величина энтропии системы указывает на степень её упорядоченности. Чем больше значение энтропии, тем менее упорядочена система. Рассмотрим процесс плавления льда. Этот процесс протекает в изотермических условиях при Т = 273 К. При плавлении льда часть водородных связей, образующих его структуру, разрывается, упорядоченность нарушается, и в системе образуется определённое количество водных кластеров. Следовательно, процесс плавления приводит к возрастанию энтропии системы. Теплота плавления льда составляет 6000 Дж/моль, а изменение энтропии $\Delta S = \frac{6000}{273} = 22{,}0 \frac{Дж}{моль \cdot К}$ ($\Delta S > 0$).

Обратный процесс – замерзание воды идёт с упорядочиванием структуры, образованием новых водородных связей, а следовательно, с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$).

Нагревание воды от 273 К ведёт к разрыву нового числа водородных связей, образованию более мелких кластеров, а следовательно, увеличению числа частиц в том же объёме, то есть к повышению энтропии.

Об изменении энтропии в любом процессе, в том числе и в химической реакции, можно судить по количеству образующихся частиц. Если оно больше, чем число частиц реагентов, то энтропия системы возрастает. Примерами увеличения энтропии системы могут служить разложение пероксида водорода

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (\Delta S > 0)$$
$$2 \text{ моль} \quad 2 \text{ моль} \quad 1 \text{ моль}$$

или реакция декарбоксилирования аминокислот

$$CH_3 - CH(NH_2) - COOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2 + CO_2 \quad (\Delta S > 0).$$
$$1 \text{ моль} \qquad 1 \text{ моль} \qquad 1 \text{ моль}$$

Наоборот, реакции присоединения вызывают повышение упорядоченности системы. Например, в реакции полимеризации этилена:

$$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow [{-}CH_2{-}CH_2{-}]_n \qquad (\Delta S < 0).$$

этилен полиэтилен

Большое число частиц этилена (n) образует одну большую макромолекулу, что приводит к повышению упорядоченности химической системы.

Объединение первого и второго законов термодинамики позволило сформулировать критерии самопроизвольного протекания химических процессов.

Рассмотрим систему, в которой осуществляется изотермический (T = const) и изобарный (P = const) процессы (таблица 12) $\Delta U = 0$.

Таблица 12. **Связь изменения свободной энергии системы (ΔG) с изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в обратимом и необратимом процессах**

Обратимый процесс	Необратимый процесс
$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T}$	$\Delta S > \frac{Q_{необр}}{T}$
$Q_{Обр} = Q_P$	$Q_{необр} = Q_P$
$Q_P = T\Delta S$	$Q_P < T\Delta S$
$Q_P - T\Delta S = 0$	$Q_P - T\Delta S < 0$
$Q_P = \Delta H$	$Q_P = \Delta H$
$\Delta H - T\Delta S = 0$	$\Delta H - T\Delta S < 0$

Так как H и S – функции состояния системы, то ΔG, называемая **свободной энергией системы или энергией Гиббса** и равная $\Delta G \le \Delta H - T\Delta S$, также является функцией состояния. Таким образом, для обратимого процесса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Учтя данные таблицы 12, получим для обратимого процесса $\Delta G = 0$, а для необратимого $\Delta G < 0$.

По величине свободной энергии системы можно установить, является ли самопроизвольным данный конкретный процесс или нет. Это определяется так называемым **принципом минимума свободной энергии: система всегда стремится к со-**

стоянию равновесия $\Delta G = 0$. Когда система находится в равновесии, то её свободная энергия минимальна. Самопроизвольно необратимо протекает процесс при условии $\Delta G < 0$. Если же $\Delta G > 0$, то химический процесс в данных условиях не осуществляется.

Для расчёта ΔG можно пользоваться таблицами физико-химических величин, включёнными в соответствующие справочники. В качестве примера рассмотрим процесс разложения пероксида водорода $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ при 25 °С (298 К). Изменение энтропии этого процесса, как показано выше, $\Delta S > 0$. Из справочных данных известно, что ΔS = +129,8 Дж/К·моль, а ΔH= -211,4 кДж/моль, тогда:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -211{,}4 - 298 \cdot 0{,}1298 = -211{,}4 - 38{,}7 = -250{,}1 \frac{кДж}{моль}.$$

Так как $\Delta G < 0$, то процесс в данных условиях протекает самопроизвольно.

Использование критериев необратимости и равновесия и данных об изменении энтропии и энтальпии позволяет рассчитать условия самопроизвольного протекания любого процесса. Для большинства реакций, протекающих в природных условиях при атмосферном давлении и обычной температуре, выполняется условие $|\Delta H| < |T\Delta S|$, а следовательно, $\Delta G < 0$. В этих условиях в основном самопроизвольно протекают экзотермические реакции и крайне редко – эндотермические.

3.2. Химическая кинетика и катализ

Химические превращения проходят с различной скоростью расходования реагентов и образования продуктов реакции. Ионные реакции протекают практически мгновенно, в то время как процессы с участием органических соединений идут гораздо медленнее. Поэтому вопрос о скорости является важнейшим как в химической технологии, так и при протекании биохимических процессов.

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Точно определить среднюю скорость реакции в данном интервале времени и при определённой температуре можно по изменению одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции за единицу времени. Зависимость концентрации веществ

в реакционной смеси от времени процесса описывается кривыми, показанными на рис. 23.

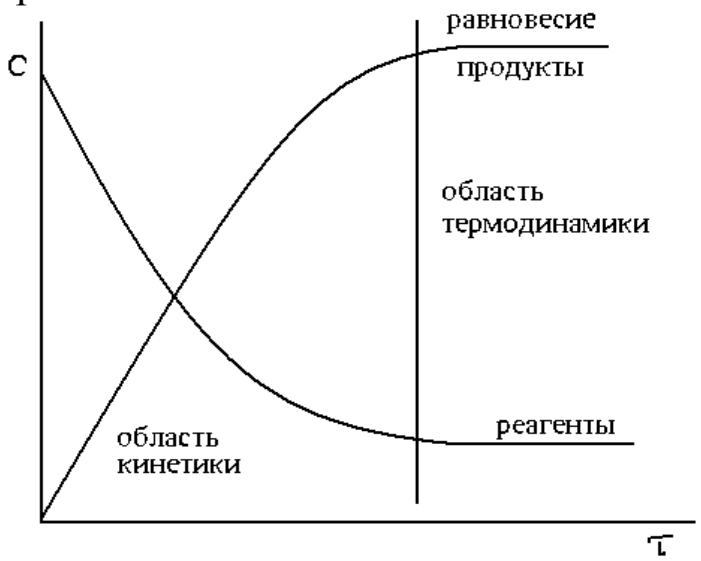
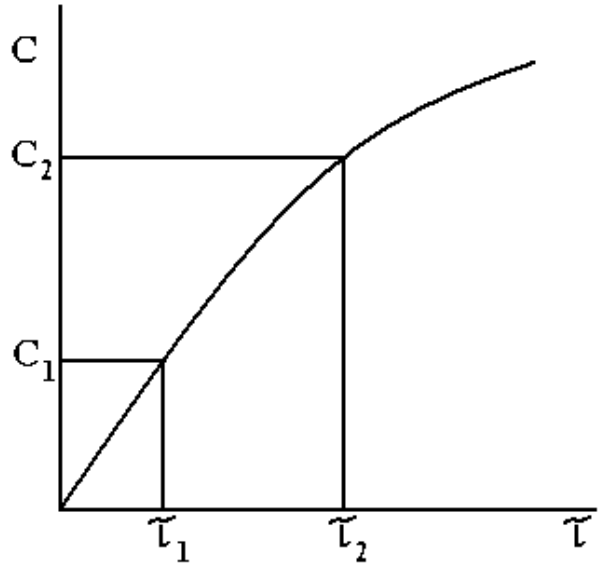


Рис. 23. Зависимость концентрации веществ (С) от времени (τ) для обратимой химической реакции

В химическом процессе реагенты расходуются, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Это продолжается до наступления состояния равновесия, когда концентрации веществ в реакционной смеси не зависят от времени. Состояние системы в этих условиях определяется законами термодинамики. В области, когда не достигнуто равновесное состояние системы, процесс описывается законами химической кинетики.

Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций. Средняя скорость химической реакции может быть определена из графической зависимости концентрации веществ от времени. Исходя из определения скорости химической реакции υ:



$$\upsilon = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Для продуктов реакции значение υ – положительное, а для реагентов отрицательное. Таким образом, в общем виде средняя скорость химической реакции равна:

$$\upsilon = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Измерение скорости химической реакции проводится анализом содержания веществ в реакционной смеси при отборе проб в определённое время от начала процесса. Зафиксировать концентрацию веществ можно титриметрически, с использованием различных физико-химических методов, а также автоматически с выводом данных на потенциометр или монитор компьютера.

На скорость химической реакции влияют природа реагирующих веществ, их концентрация, температура. Регулирование скорости можно осуществлять также введением специальных веществ – катализаторов, способных либо увеличивать, либо уменьшать её.

Концентрация реагирующих веществ. Повышение концентрации реагирующих веществ увеличивает скорость реакции согласно закону действующих масс при постоянной температуре. Так, если между веществами A и B проходит реакция:

$$A + B = AB,$$

то скорость реакции υ в данном интервале времени может быть записана как $\upsilon = k[A] \cdot [B]$, где k – константа скорости, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры.

Температура. Температура является одним из важнейших параметров, влияющих на скорость реакции. Влияние температуры на скорость химической реакции формулируется правилом Вант-Гоффа – **при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза:**

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2-4,$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, k_t и k_{t+10} – константы скорости реакции при температурах t и $t+10°$. Величина γ зависит от природы реагирующих веществ.

Причиной влияния температуры на скорость химической реакции является увеличение числа молекул, обладающих повышенной скоростью, а следовательно, энергией (рис. 24). Чем

выше энергия молекул, тем больше вероятность разрыва химических связей, то есть выше скорость реакции.

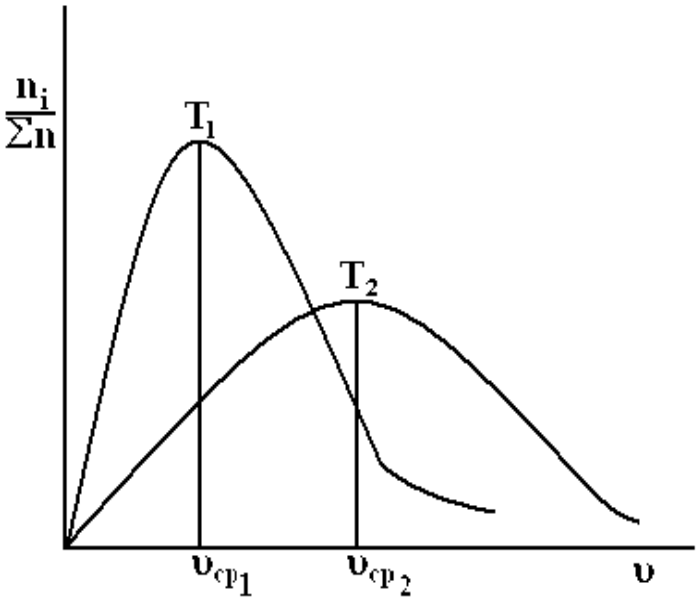


Рис. 24. Распределение молекул $\frac{n_i}{\sum n}$ по скоростям движения (υ) при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$)

С. Аррениус, исследуя различные химические процессы, получил линейные зависимости логарифма константы скорости *ln k* от величины, обратной температуре 1/T:

$$\ln k = B - \frac{A}{T},$$

где B и A – константы, характеризующие данную реакцию. На основании этих данных им предложена гипотеза активных соударений. Согласно этой гипотезе не все столкновения между молекулами приводят к разрыву химических связей. Для разрыва связи необходимо, чтобы молекула обладала определённой энергией, которая была бы избыточной по сравнению со средней величиной энергии молекул. **Избыточная энергия, благодаря которой становится возможной химическая реакция, называется энергией активации (E_a).** Энергия активации меньше энергии связей в молекуле, так как для протекания реакции достаточно только ослабить эти связи. Энергия активации равна:

$$E_a = A \cdot R,$$

где A – коэффициент в уравнении Аррениуса, R – универсальная газовая постоянная.

При взаимодействии молекул A + B = AB энергия системы изменяется согласно схеме, показанной на рис. 25. Если молекулы A и B достигают некоторого энергетического уровня, то они образуют «агрегат», называемый **активированным комплексом**. Активированный комплекс неустойчив и его распад приводит к образованию продукта реакции AB.

Чем ниже энергетический барьер – энергия активации, тем больше молекул могут его преодолеть, и тем выше скорость реакции.

Энергия активации может быть рассчитана либо графически из зависимости логарифма скорости от величины, обратной температуре, либо по уравнению:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}(\ln k_1 - \ln k_2),$$

где T_1 и T_2 – температуры, k_1 и k_2 – соответственно константы скорости.

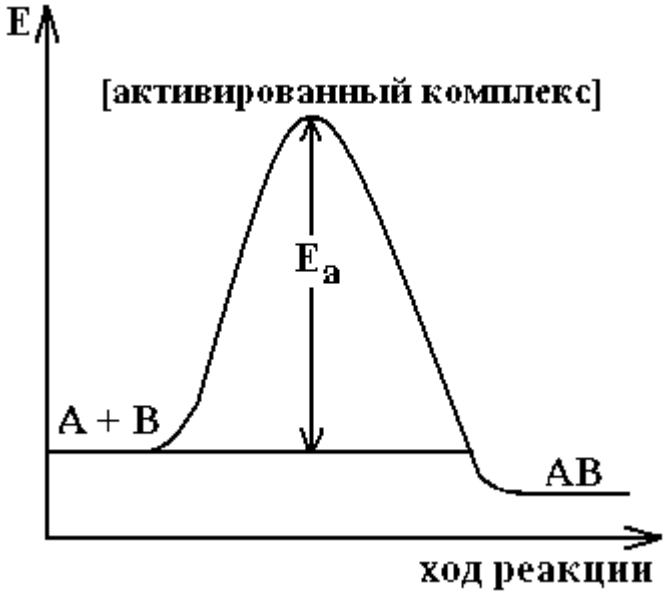
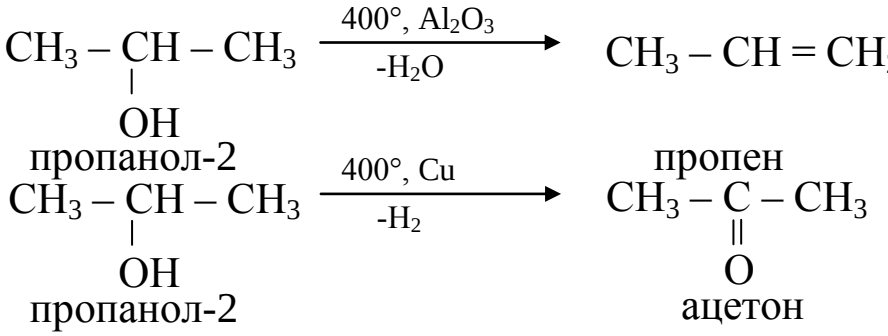


Рис. 25. Изменение энергии системы при протекании химической реакции

Катализ. Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**. Изменение скорости реакции в присутствии катализаторов называется **катализом**.

Если катализатор увеличивает скорость реакции, то он называется положительным, а если уменьшает – отрицательным (ингибитором). Применение тех или иных катализаторов связано с конкретными задачами. Если необходимо повышение выхода массы продукта, то используют положительные катализаторы, а если необходимо предотвратить продукт от разложения или какого-либо химического превращения, то отрицательные. Отрицательные катализаторы используют при консервировании растениеводческой продукции, (уксусная, лимонная, салициловая кислоты), добавляют как антиокислители к полимерным изделиям для предотвращения их деструкции (например, в резину и другие материалы).

Характерной особенностью катализаторов является их избирательное действие. Например, разные катализаторы вызывают образование различных продуктов реакции пропанола-2:



Высшей степенью избирательности обладают биологические катализаторы – ферменты. Ферменты – это белки с большой молекулярной массой (~500 000 Да). Организм человека содержит около тысячи различных ферментов. Они обладают крайне дифференцированным каталитическим действием, абсолютной специфичностью. **Абсолютная специфичность** – это действие фермента на вещество строго определённого состава. Фермент уреаза действует только на мочевину, пепсин – только расщепляет белки и т. д. Кроме абсолютной специфичности ферменты обладают свойством во много раз увеличивать скорость биохимических процессов. Например, период полураспада мочевины при 25 °С в отсутствие катализатора составляет 10^9 с (31,7 года), а в присутствии фермента уреазы – 10^{-4} с, то есть распад идёт практически мгновенно.

Действие катализаторов на скорость химических реакций заключается в осуществлении процессов, энергия активации которых отличается от энергии активации некатализируемых реакций. В присутствии положительных катализаторов энергия активации снижается, а в случае отрицательных – увеличивается.

Механизм действия катализаторов объясняет теория промежуточных соединений. Согласно этой теории катализатор образует с одним из реагентов нестойкое промежуточное соединение, которое затем взаимодействует с другим реагентом, в результате чего образуется продукт, а катализатор выходит в том же состоянии и количестве. Например, реакция

$$A + B = AB \quad (1)$$

без катализатора протекает медленно. Введённый в процесс катализатор К взаимодействует с одним из исходных веществ (А) и образует непрочное промежуточное соединение (АК):

$$A+K = AK \quad (2).$$

Это соединение с большой скоростью реагирует с другим исходным веществом, при этом образуется продукт реакции АВ, а катализатор выделяется в свободном состоянии:

$$AK + B = AB + K \quad (3).$$

Скорость реакции 2 более медленная, чем реакции 3, но более быстрая, чем скорость реакции 1, и поэтому общая скорость процесса в присутствии катализатора увеличивается.

Все химические процессы делятся на простые и сложные. Простые, или элементарные процессы, проходят в одну стадию, а сложные в две и более стадий. Теория промежуточных соединений показывает, что катализ является сложным процессом.

Катализ бывает двух видов: гомогенный и гетерогенный. Если катализатор и реакционная смесь образуют однородную (однофазную) систему, то катализ – **гомогенный**. Примером гомогенного катализа является одна из стадий процесса при контактном способе получения серной кислоты, согласно которой оксид серы (IV) окисляется кислородом до оксида серы (VI):

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Эта реакция протекает очень медленно. Катализатором реакции является оксид азота (II). Согласно теории промежуточных соединений и исходя из химических свойств газов, образующих смесь, сначала протекает реакция окисления катализатора:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

промежуточное соединение

Являясь сильным окислителем, оксид азота (IV) легко окисляет оксид серы (IV):

$$SO_2 + 2NO_2 = SO_3 + NO.$$

При этом катализатор NO выходит в неизменном состоянии и количестве.

Гетерогенный катализ гораздо более сложен, то есть протекает в большее количество стадий. При гетерогенном катализе химическая реакция проходит на границе раздела двух фаз. При этом катализатор, как правило, образует твёрдую фазу, а реагенты находятся в газообразном состоянии или в растворе. Все гетерогенные каталитические реакции протекают в несколько стадий.

Рассмотрим пример, когда реакционная смесь представляет собой водный раствор (рис. 26). Около поверхности раздела катализатора и реакционной смеси образуется диффузионная плёнка, и из массы раствора к поверхности катализатора растворённое вещество доставляется путём диффузии (стадия 1). У поверхности катализатора происходит сближение молекул реагирующих веществ (стадия 2), ориентация их на активных центрах катализатора (стадия 3), адсорбция молекул, сопровождающаяся деформацией связей (стадия 4), химическое превращение адсорбированных молекул (стадия 5), десорбция продукта реакции с поверхности катализатора (стадия 6) и удаление продукта с поверхности путём диффузии (стадия 7). Важнейшими стадиями процесса являются 3 и 4. При адсорбции на активных центрах катализатора (выступах, обладающих нескомпенсированными валентностями) происходит заметное изменение в структурно-энергетическом состоянии молекул, которое повышает их реакционную способность вследствие ослабления химических связей. Если при этом энергия взаимодействия между активными центрами и молекулами более 80 кДж/моль, то имеет место **хемосорбция**, при которой адсорбированные слои молекул являются промежуточными поверхностными соединениями, которые вследствие неустойчивости обладают повышенной реакционной способностью.

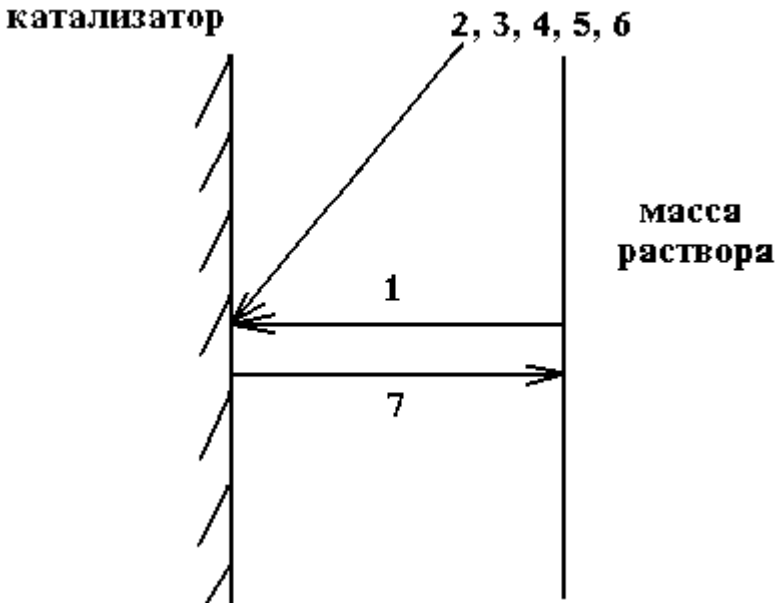


Рис. 26. Схема гетерогенного катализа:
1-7 – стадии процесса

Каталитические процессы, протекающие в биологических системах, являются гетерогенными, так как ферменты можно рассматривать как отдельную твёрдую фазу в микрогетерогенных системах – клеточном соке, кровяных тельцах и т. д. Очень сложным гетерогенным каталитическим процессом, механизм которого до конца ещё не изучен, является фотосинтез – образование углеводов из оксида углерода (IV) и воды под действием электромагнитного излучения (света) в присутствии катализатора хлорофилла.

3.3. Химия поверхностных явлений и дисперсных систем

Дисперсной называют систему, в которой одно вещество в более или менее раздробленном (дисперсном) состоянии равномерно распределено в массе другого вещества. Раздробленное вещество называют **дисперсной фазой**, а среду, в которой оно распределено, – **дисперсионной средой**.

Дисперсные системы многообразны. Все биологические системы – микроорганизмы, растения, животные, человек, а также воздух, природные и технические воды, горные породы представляют собой дисперсные системы.

Для характеристики дисперсных систем используют понятие «степень дисперсности». **Степень дисперсности (α)** – это величина, обратная величине линейного размера частиц дисперсной фазы: $\alpha = \frac{1}{l}$. Для сферических частиц линейным размером считают диаметр. Иногда дисперсные системы характеризуют величиной удельной поверхности. Удельная поверхность ($S_{уд.}$) – это отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы S к их объёму V: $S_{уд.} = \frac{S}{V}$. С повышением степени дисперсности удельная поверхность быстро растёт. На рис. 27 показана зависимость $S_{уд.}$ дисперсных частиц кубической формы общим объёмом 1 м^3 от длины их ребра.

Уменьшение размера частиц дисперсной фазы на порядок (в 10 раз) приводит к увеличению суммарной удельной поверхности тоже в 10 раз. Так, если размер частиц общим объёмом 1 м^3 равен 10^{-7} м, то удельная поверхность составляет $6 \cdot 10^7$ м^2, а при размере частиц 10^{-9} м $S_{уд.} = 6 \cdot 10^9$ м^2. Дальнейшее дробление частиц теряет смысл, так как атомы и молекулы имеют размеры порядка 10^{-10} м.

Поверхностные свойства веществ отличаются от свойств в объёме вследствие наличия на поверхности участков с некомпенсированными валентностями – активных центров на выступах твёрдых поверхностей, молекул воды в поверхностном слое и т. д. Благодаря этому поверхность раздела двух фаз всегда обладает повышенным запасом свободной энергии, что вызывает протекание особого типа процессов, называемых **поверхностными явлениями.**

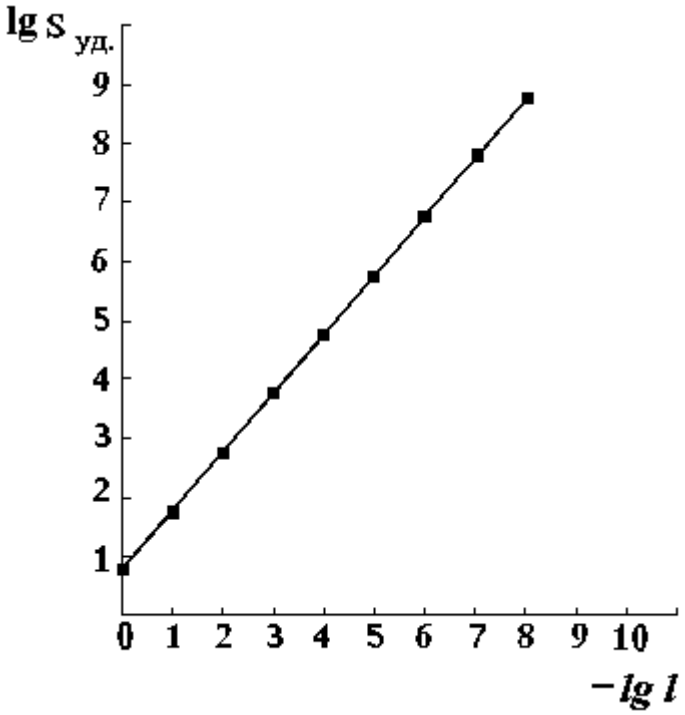


Рис. 27. Зависимость удельной поверхности частиц дисперсной фазы $S_{уд.}$ ($м^2$) от их размера l (м)

3.3.1. Поверхностные явления

Процессы, протекающие в любой гетерогенной системе, включают стадии, проходящие на поверхности раздела фаз. Если одной из фаз системы является вода, то поверхностями раздела могут быть вода-газ (воздух), вода-твёрдое тело или вода-другая жидкость. Так как энергетически поверхности каждой из фаз неравноценны, то на границе возникает межфазное натяжение. В случае поверхности раздела вода-газ оно называется **поверхностным натяжением**. Межфазное натяжение определяет ряд важных свойств, например, шарообразную форму пузырьков газа или капель жидкости (в туманах, эмульсиях).

Одно из распространённых поверхностных явлений – **адсорбция**. Представим себе поверхность твёрдого тела на границе с газом или водным раствором (рис. 28).

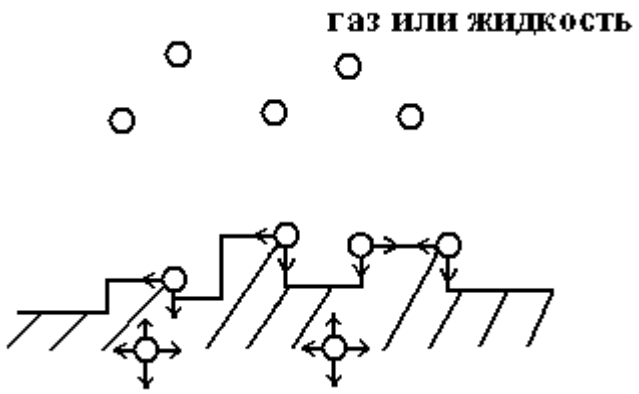


Рис. 28. Адсорбция на поверхности раздела с твёрдой поверхностью

Внутри твёрдого тела атомы или молекулы, образующие его решётку, правильно чередуются, а их взаимодействия между собой уравновешены. Состояние частиц, находящихся на поверхности, другое, их взаимодействия не уравновешены, они содержат нескомпенсированные валентности, и поэтому поверхность твёрдого тела притягивает частицы вещества из газовой или жидкой фаз. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объёме фазы, то есть оно адсорбируется. Наиболее интенсивно этот процесс проходит на выступах поверхности, которые называются активными центрами.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного концентрирования газообразного или растворённого вещества на поверхности раздела фаз. Твёрдое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а вещество, частицы которого адсорбируются, – **адсорбатом** или **адсорбтивом.**

В зависимости от интенсивности взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом различают физическую и химическую адсорбции. Если энергия этих взаимодействий невелика, то адсорбцию относят к физической. Если же между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента возникает прочная химическая связь с образованием нового поверхностного химического соединения, то такая адсорбция называется химической **(хемосорбцией)**. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией.**

Количество вещества, поглощённого единицей площади поверхности адсорбента, называется удельной адсорбцией. Удельная адсорбция может быть измерена в моль/м^2, ммоль/м^2, моль/см^2, г/см^2 и т. д. Однако в большинстве случаев точная величина поверхности адсорбента трудно определима и поэтому удельную адсорбцию часто относят к единице массы сорбента – моль/кг, ммоль/г, г/г и т. д. Обычно величина удельной адсорбции обозначается греческой буквой Γ (гамма).

Закономерности адсорбции изучаются построением кривых, называемых изотермами адсорбции. **Изотерма адсорбции** – это зависимость количества адсорбированного вещества от равновесного давления или равновесной концентрации при постоянной температуре.

Типичный вид изотермы физической адсорбции показан на рис. 29. Зависимость $\Gamma – P\ (C)$ содержит три участка с различными наклонами к оси абцисс. На первом участке величина удельной адсорбции линейно зависит от равновесного давления или концентрации, что соответствует закону Генри. Это связано с тем, что заполнение активных центров адсорбента частицами адсорбата не встречает препятствий. На втором участке этот процесс замедляется, а на третьем вообще останавливается, что соответствует полному заполнению активных центров. Удельная адсорбция, соответствующая этому положению, называется предельной удельной адсорбцией Γ_∞.

Помимо концентрации адсорбата в газообразной или жидкой фазе на величину удельной адсорбции влияют взаимная химическая природа адсорбента и адсорбата, а также температура. Закономерности адсорбции подчиняются правилу «подобное в подобном», то есть адсорбция неполярных молекул лучше проходит на неполярных сорбентах, а полярных молекул и ионов – на полярных или содержащих ионогенные группы сорбентах. Например, на неполярном сорбенте активированном угле хорошо сорбируются Cl_2, а также бензол, толуол и другие органические соединения. Полярные молекулы хорошо сорбируются на силикагеле, ионы на ионообменных смолах и т. д.

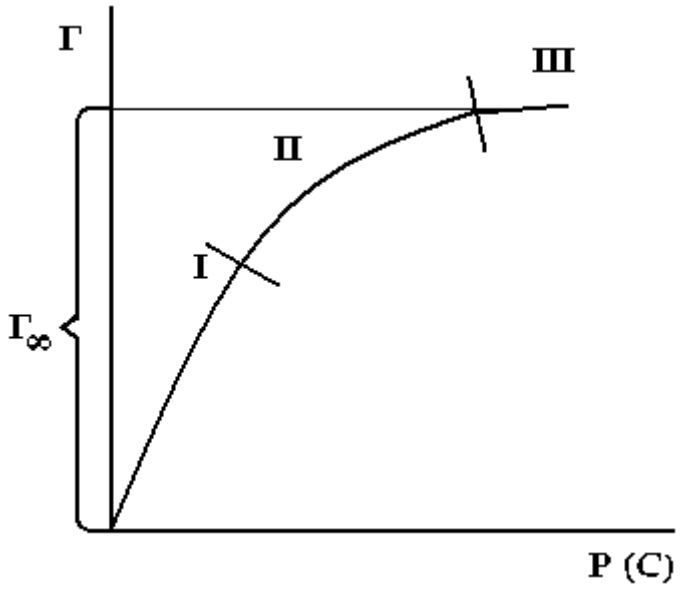


Рис. 29. Изотерма адсорбции

Повышение температуры вызывает снижение величины физической адсорбции. Рассмотрим равновесие:

адсорбент + адсорбат ↔ адсорбент · адсорбат - ΔH.

При адсорбции образуются связи между активными центрами адсорбента и частицами адсорбата. Процесс образования связей является экзотермическим. Согласно правилу Ле Шателье повышение температуры в экзотермическом процессе смещает равновесие влево, это приводит к разрыву связей адсорбента с адсорбатом, десорбции адсорбата и уменьшению величины удельной адсорбции.

Влияние температуры на адсорбцию может быть выявлено из зависимостей, связывающих свободную энергию системы с энтальпией и энтропией процесса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Так как процесс адсорбции протекает самопроизвольно, то это отвечает изменению свободной энергии системы $\Delta G < 0$. Кроме того, адсорбция способствует повышению упорядоченности системы, то есть предполагает, что $\Delta S < 0$. Имея в виду, что этот процесс экзотермический ($\Delta H < 0$), для условия $\Delta G < 0$ должно соблюдаться неравенство $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Это условие показывает, что самопроизвольно процесс адсорбции может протекать при низкой температуре. Повышение её до определённого предела может изменить знак неравенства на обратный и вызовет преобладание процесса десорбции.

Теория физической адсорбции разработана Ленгмюром. В её основу положено представление об образовании на поверхности адсорбента слоя адсорбата толщиной в одну молекулу (теория мономолекулярной адсорбции). Согласно этой теории величина удельной адсорбции из раствора описывается выражением:

$$\Gamma = k_2 \frac{C}{\frac{1}{k_1} + C},$$

где C – концентрация вещества в жидкой фазе, k_1 – константа, показывающая степень взаимодействия адсорбента с адсорбатом, k_2 – предельная удельная адсорбция. Чем интенсивнее взаимодействия в системе, тем больше величина k_1 и тем при более низкой равновесной концентрации достигается предельная удельная адсорбция. Кривая 1 на рис. 30 соответствует высокой интенсивности взаимодействия адсорбента с адсорбатом, кривая 2 – меньшей, а кривая 3 указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие.

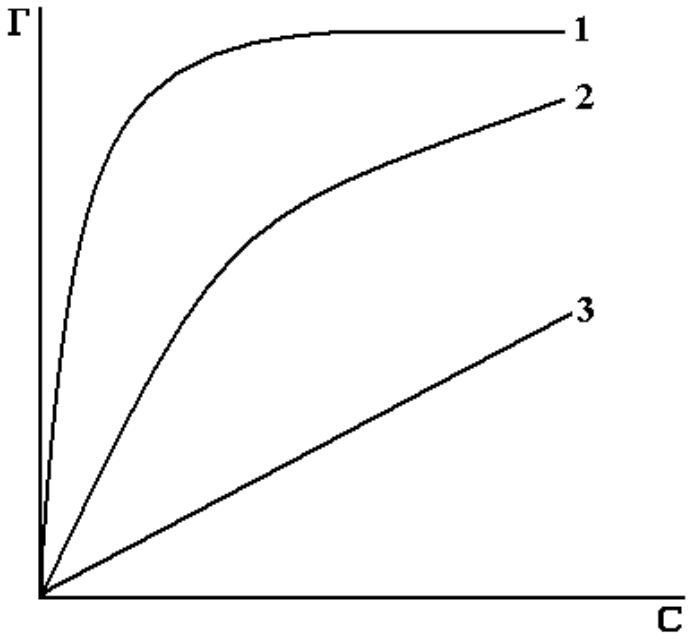


Рис. 30. Виды изотерм адсорбции

Ионный обмен. Ионный обмен – особый вид сорбционных поверхностных явлений. Он широко распространён в природных условиях, а также используется в технике и технологии, в част-

ности при обработке водных растворов и очистке воды. Процесс ионного обмена проходит в гетерогенной системе, одну из фаз которой составляет полиэлектролит, а другую – раствор. Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, в состав молекул которых входят способные к диссоциации функциональные группы. К полиэлектролитам относятся природные минералы, гумусовые кислоты почв, некоторые углеводы (пектин), а также синтетические ионообменные смолы.

Ионный обмен – это реакция обмена ионами между полиэлектролитом (ионообменником) и раствором. В зависимости от того, какой знак имеют обменивающиеся ионы, все ионообменники делятся на **катиониты** и **аниониты**. Катиониты способны к обмену с раствором катионами, а аниониты – анионами. Процесс ионного обмена может быть схематично показан следующим образом (рис. 31):

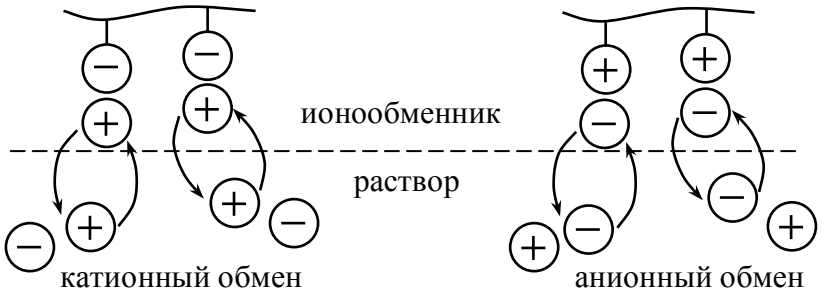
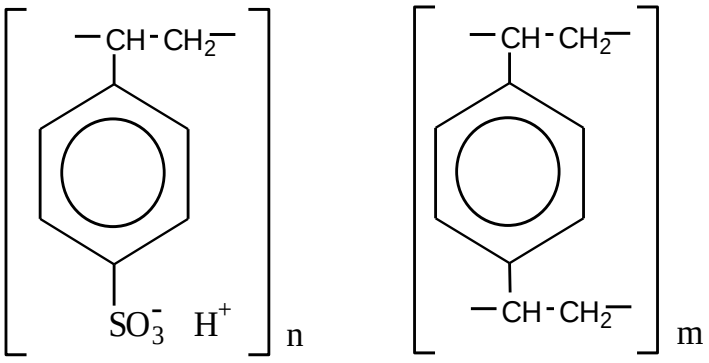


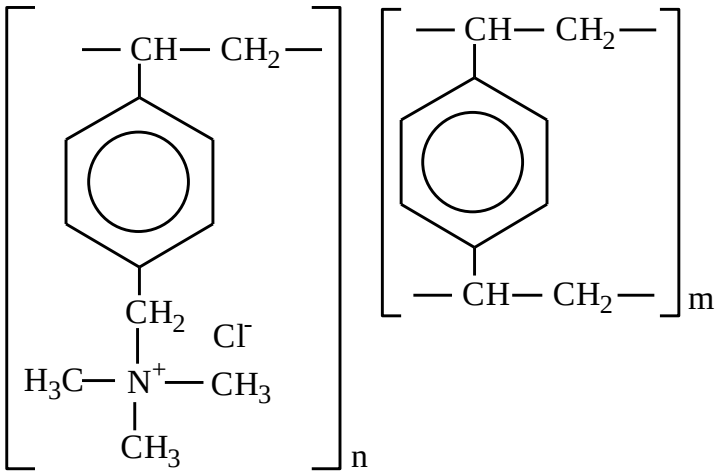
Рис. 31. Схема катионного и анионного обмена

В химическом строении ионообменников различают следующие фрагменты: **матрица** – углеводородная или другая полимерная часть молекулы; **фиксированные ионы** – заряженные атомы или группы атомов, связанные с матрицей ковалентными связями; **противоионы** – ионы, противоположного заряда по отношению к фиксированным ионам, способные к обмену с ионами внешнего раствора. Содержащиеся в растворе ионы одинакового знака с фиксированными ионами носят название **коионов**. Коионы отталкиваются от одноимённо заряженных фиксированных ионов и в ионном обмене не участвуют. Из синтетических ионообменников широко применимы в различных видах технологии катионит КУ-2 и анионит АВ-17. Оба ионообменника имеют полистирольную основу, но различные фиксированные ионы

(рис. 32). Для предотвращения растворения в воде при получении этих веществ в их состав вводят сшивающую добавку – дивинилбензол, в результате чего они не растворяются, а только набухают. Выпускаются эти ионообменники в виде сферических зёрен.



катионит КУ-2



анионит АВ-17

Рис. 32. Примеры катионита и анионита

Катионит КУ-2 содержит фиксированные ионы – SO_3^-, а анионит АВ-17 – триметилбензиламмоний $[(CH_3)_3N^+\text{-}CH_2\text{-}]$. По виду противоиона определяется **форма** ионообменника. Катионит КУ-2 выпускается в H^+-форме, а анионит АВ-17 – в Cl^- форме (рис. 32). Форма ионообменника может меняться в процессе ионообменной реакции.

При написании уравнений реакций ионного обмена в упрощённом виде обычно матрицу вместе с фиксированным ионом обозначают буквой R с соответствующим знаком заряда (R^- - катионит и R^+ - анионит).

$$R^-H^+ + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows R^-Na^+ + H^+ + Cl^-$$

катионит раствор соли катионит раствор кислоты
в H^+- форме в Na^+- форме

$$R^+OH^- + Na^+ + Cl^- \rightleftarrows R^+Cl^- + Na^+ + OH^-$$

анионит раствор соли анионит раствор щёлочи
в OH^-- форме в Cl^-- форме

Так как коионы в процессе обмена не участвуют, то более кратко эти реакции могут быть записаны:

$$R^-H^+ + Na^+ \rightleftarrows R^-Na^+ + H^+$$
$$R^+OH^- + Cl^- \rightleftarrows R^+Cl^- + OH^-$$

Реакции ионного обмена обратимы и подчиняются закону действующих масс. Так для реакции обмена иона водорода на ион натрия на катионите константа равновесия (ионного обмена) $K_{обм}$ равна:

$$K_{обм} = \frac{[R^-Na^+] \cdot [H^+]}{[R^-H^+] \cdot [Na^+]},$$

отсюда следует,

$$\frac{[R^-Na^+]}{[R^-H^+]} = K_{обм} \cdot \frac{[Na^+]}{[H^+]}.$$

В правой части уравнения содержится соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе, а в левой части – в фазе катионита. Уравнение, связывающее эти отношения, является линейным.

Различные иониты в силу своей химической природы поразному поглощают ионы из раствора. На рис. 33 показаны изотермы ионного обмена на различных катионитах. Катионит 1 преимущественно поглощает ионы Na^+, то есть более селективен к нему, катионит 2 поглощает ионы в равной мере ($K_{обм}$ = tg 45° = 1) и является неселективным, катионит 3 более селективен к ионам H^+. Опыт показывает, что ионообменники

более селективны к ионам высокой зарядности и менее – к однозарядным.

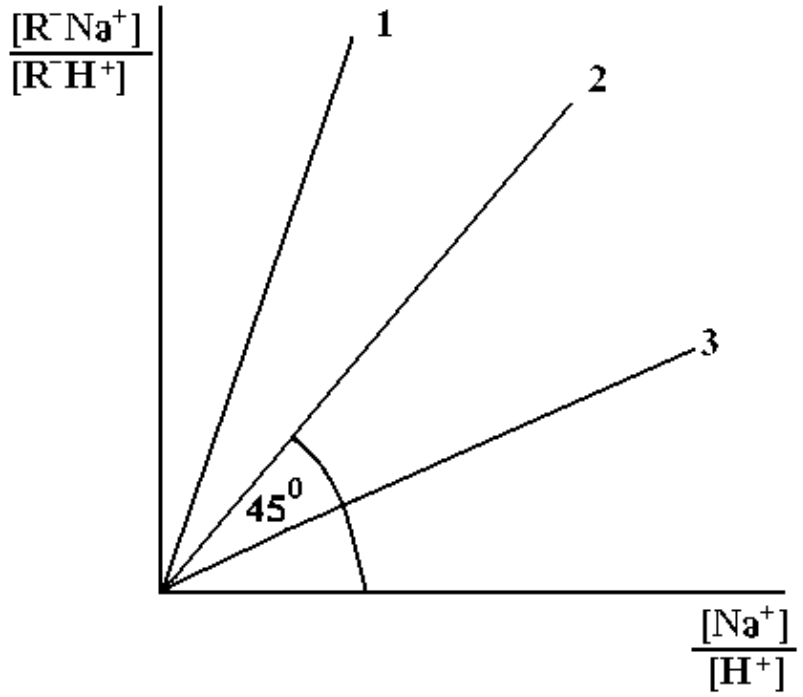


Рис. 33. Изотермы ионного обмена на различных катионитах

Равновесие ионного обмена может быть смещено изменением концентрации веществ в растворе, образованием воды и других слабых электролитов, газов, малорастворимых соединений. Образование воды или газов делает реакции ионного обмена практически необратимыми. Например, при обработке воды, содержащей гидрокарбонаты, катионитом в H^+-форме проходит реакция:

$$2R^-H^+ + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow R_2^-Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

В результате образования воды и диоксида углерода равновесие полностью смещается вправо. При известковании кислых почв реакция ионного обмена также протекает необратимо:

$$2R^-H^+ + Ca(OH)_2 \rightarrow R_2^-Ca^{2+} + 2H_2O$$

почва

3.3.2 Адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ

Согласно второму закону термодинамики, в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, понижающие запас энергии. Жидкости, в частности вода, образуя поверхности с другими фазами, стремят-

ся их уменьшить. Капли воды в воздушной среде имеют форму шара, так как при равных объёмах тел шарообразная поверхность минимальна. Уменьшение свободной энергии поверхности может быть достигнуто также снижением поверхностного натяжения. Рассмотрим различие в энергетическом состоянии молекул воды, находящихся на поверхности раздела вода-воздух и внутри жидкой фазы (рис. 34 а). Каждая из молекул внутри жидкости окружена подобными ей полярными молекулами воды и вступает с ними в диполь-дипольные взаимодействия. При этом равнодействующая всех сил притяжения со стороны других молекул равна нулю. Если же молекула находится на поверхности, то силы притяжения со стороны молекул газа ничтожны, равнодействующая сил взаимодействия с другими поверхностными молекулами равна нулю. Но со стороны жидкости имеют место диполь-дипольное взаимодействие, в результате чего поверхностная молекула стремится быть втянутой внутрь. Поэтому поверхность стремится к сокращению. Сила, действующая на поверхностные молекулы со стороны нижележащих, определяет величину поверхностного натяжения.

Для увеличения поверхностного натяжения необходимо преодолеть вызывающие его силы, то есть затратить энергию. **Энергия, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 называется коэффициентом поверхностного натяжения или просто поверхностным натяжением (σ).** Поверхностное натяжение выражается в единицах работы (Дж/м^2) или силы (Н/м), оно зависит от природы жидкости, температуры и присутствия растворённых веществ. Поверхностное натяжение на границе раздела вода-воздух при 20 °С равно 72,6 · 10^{-3} Дж/м^2. Эта величина соответствует суммарной энергии водородных связей, которые поверхностная молекула воды образует с нижележащими. С повышением температуры поверхностное натяжение вследствие разрыва части водородных связей снижается, приближаясь к нулю при достижении температуры кипения.

Рассмотрим особенности влияния растворённых веществ на поверхностное натяжение воды и закономерности их адсорбции на границе раздела жидкость - газ. На этой границе, в отличие от твёрдой поверхности, отсутствуют активные центры и поэтому все участки поверхности равноценны. При этом молекулы ад-

сорбированных веществ не локализуются, а могут свободно перемещаться.

В зависимости от особенностей взаимодействия адсорбированных веществ с водой они подразделяются на два вида: поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные. ПАВ обладают дифильным строением: их молекулы состоят из двух частей – гидрофильной и гидрофобной. Гидрофильную часть молекул ПАВ образуют группировки атомов, соединённых сильнополярными ковалентными связями (-OH, $-NH_2$, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3^-$ и др.). Гидрофобная часть молекулы представляет собой группировки атомов, связанных неполярными или слабополярными ковалентными связями, представляющими собой углеводородные радикалы. Среди ПАВ выделяют неионогенные, не образующие ионов в растворе (спирты, амины, высшие жирные кислоты, белки и др.) и ионогенные (мыла, сульфокислоты, соли аминов и др.). При адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость-газ, согласно принципу «подобное в подобном», ориентация молекул происходит так, что гидрофобные углеводородные радикалы вытесняются из полярной водной среды, а гидрофильные полярные части молекул втягиваются в воду (рис. 34 б).

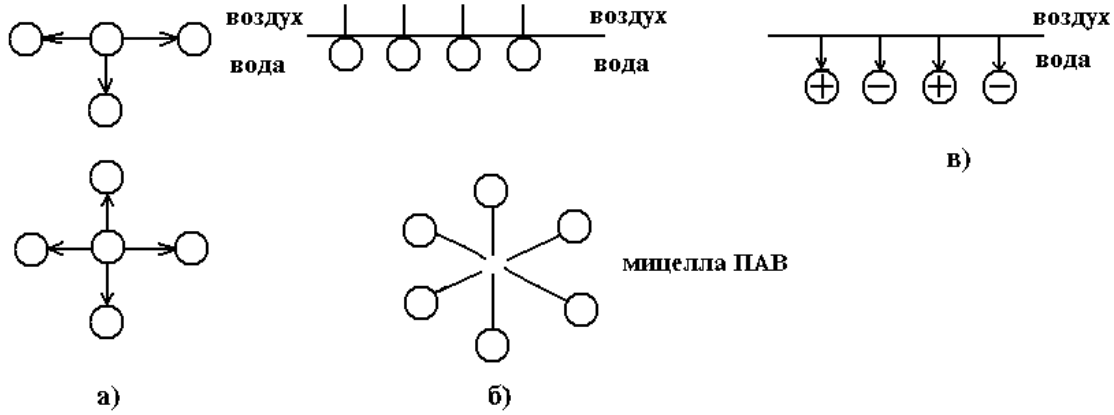


Рис. 34. Схемы явлений на поверхности раздела вода-воздух:
а) силы, действующие на молекулы воды, б) адсорбция ПАВ, в) адсорбция поверхностно-инактивных веществ

Выталкивающее действие воды на гидрофобные части молекул ПАВ способствует накоплению их в поверхностном слое. Так как процесс адсорбции самопроизволен, то адсорбция ПАВ в поверхностное слое снижает свободную энергию, что выражает-

ся в уменьшении поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение снижается с увеличением концентрации ПАВ вплоть до того, пока их молекулы не образуют плотно упакованный слой на поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации вызывает появление внутри водной фазы межмолекулярных образований, называемых мицеллами. Мицеллы формируются так, что углеводородные радикалы ПАВ вступают между собой в дисперсионные взаимодействия, а гидрофильные части их молекул ориентируются в водную среду.

На накопление молекул ПАВ в поверхностном слое влияет величина углеводородного радикала. Эта закономерность определяется правилом Траубе-Дюкло, которое выведено на примере гомологического ряда разбавленных растворов предельных одноосновных карбоновых кислот. **Удлинение углеводородной цепи в жирных кислотах на одну -CH_2- группу увеличивает их способность к адсорбции в 3,2 раза** (рис. 35). Это правило справедливо при температуре 298 К (25 °С), а с её повышением коэффициент 3,2 уменьшается и стремится к 1.

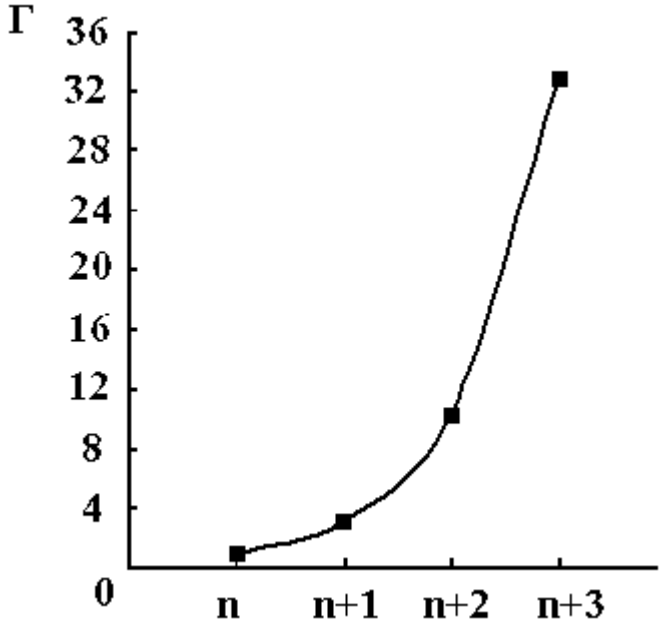


Рис. 35. Изменение способности ПАВ к адсорбции (Г) в зависимости от содержания атомов углерода в радикале жирных кислот (n)

Поверхностно-инактивные вещества по сравнению с ПАВ имеют более высокую растворимость. К ним в основном отно-

сятся все неорганические хорошо диссоциирующие электролиты – соли, щёлочи, соляная, серная, азотная кислоты и др. Поверхностно-инактивные вещества повышают поверхностное натяжение раствора. Причина этого состоит в том, что их ионы гидратируются за счёт ион-дипольных взаимодействий и поэтому стремятся уйти вглубь раствора, вовлекая при этом во взаимодействие и поверхностные молекулы воды (рис. 34 в). Так как интенсивность ион-дипольных взаимодействий выше, чем диполь-дипольных (рис. 34 а), то для образования новой поверхности необходимо разорвать более прочные водородные связи и тем самым затратить большую энергию.

Зависимость между поверхностным натяжением и концентрацией веществ в растворе установлена Гиббсом и описывается уравнением:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C},$$

где Γ – величина адсорбции в поверхностном слое, C – концентрация вещества, $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ – изменение поверхностного натяжения (σ) с изменением концентрации вещества.

Анализ уравнения Гиббса показывает, что если адсорбция положительна ($\Gamma > 0$), то $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$, то есть поверхностное натяжение с ростом концентрации снижается, что характерно для ПАВ. Для поверхностно-инактивных веществ, как отмечено выше, ($\Gamma < 0$), а следовательно, $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$, то есть с ростом их концентрации поверхностное натяжение повышается.

Некоторые вещества, например сахароза, при растворении в воде не изменяют поверхностного натяжения, находясь между ПАВ и поверхностно-инактивными веществами. Для таких веществ $\frac{\partial \sigma}{\partial C} = 0$, а следовательно, $\Gamma = 0$ и накопление молекул в поверхностном слое не происходит.

Величину $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ называют поверхностной активностью. Поверхностная активность мыл, сульфомыл и других органических ПАВ с относительно высокой молекулярной массой очень высо-

ка. Учёт этого показателя важен при разработке режимов работы водоочистных сооружений.

3.3.2.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются в первую очередь по степени дисперсности (α) на три типа.

Таблица 12. **Классификация дисперсных систем**

Системы	Диаметр частиц d, м	Степень дисперсности α, $м^{-1}$
Грубодисперсные	$> 10^{-7}$	$< 10^{7}$
Коллоидно-дисперсные	10^{-9} - 10^{-7}	$10^{9} – 10^{7}$
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$< 10^{-9}$	$> 10^{9}$

Грубодисперсные системы характеризуются тем, что частицы их дисперсионной среды не проходят через тонкие бумажные фильтры, быстро оседают, видны в обычный микроскоп. К ним относятся многие природные образования – песок, глина, ил, горные породы и т. д.

Если дисперсная фаза грубодисперсной системы состоит из твёрдых частиц, а дисперсионная среда из жидкости (вода), то систему называют суспензией или взвесью. Если же дисперсная фаза и дисперсионная среда – взаимно несмешивающиеся жидкости, то эта система называется эмульсией (например, масло в воде).

Молекулярно-дисперсные системы устойчивы и образуются самопроизвольно. Примерами таких систем могут служить растворы химически чистых веществ, приготовленных на дистиллированной воде, свободной от пыли, газов и других примесей.

Коллоидно-дисперсные системы занимают промежуточное положение между грубо- и молекулярно-дисперсными. Они характеризуются тем, что частицы их дисперсной фазы проходят через тонкие фильтры, но задерживаются на ультрафильтрах, а также видны в ультрамикроскоп. Коллоидно-дисперсные системы имеют очень высокую степень дисперсности ($10^{9} – 10^{7}$ $м^{-1}$), то есть обладают широко развитыми поверхностями раздела. Если в качестве дисперсионной среды выступает вода, а дисперсная фаза является твёрдой, то такие системы называют лиофобными коллоидами или гидрозолями. Для характеристики этих систем

используют понятия «кинетическая» и «агрегативная» устойчивость. Кинетическая устойчивость определяется размером частиц дисперсной фазы, а агрегативная – противодействием их слипанию (образованию агрегатов из частиц). Структурной единицей коллоидно-дисперсных систем является мицелла – агрегат, состоящий из множества молекул. По сравнению с молекулярно-дисперсными системами коллоидно-дисперсные обладают агрегативной неустойчивостью, причиной чего является их гетерогенность. Хорошо развитая суммарная поверхность раздела коллоидно-дисперсных систем определяет большие величины свободной энергии, которая всегда, согласно известному принципу, стремится к минимуму. Понижение свободной энергии осуществляется уменьшением суммарной поверхности частиц, их укрупнением (слипанием). Агрегативная устойчивость может быть повышена добавлением в системы различных стабилизаторов – электролитов, ПАВ и др.

К коллоидно-дисперсным системам относятся также растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Эти растворы соответствуют коллоидно-дисперсным по величине частиц дисперсной фазы, имеющих размер 10^{-9} - 10^{-7} м (молекулярная масса ВМС может достигать сотен тысяч и миллионов Да). Растворы ВМС характеризуются большой интенсивностью взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды и обладают высокой агрегативной устойчивостью. К ним относятся растворы белков, полисахаридов и других ВМС.

Все природные дисперсные системы обычно содержат частицы различных размеров и поэтому не могут быть строго отнесены к той или иной группе. Так воздух, состоящий из молекул газов, всегда содержит частицы пыли, пары воды. Речная вода содержит соли, несёт коллоидные частицы поликремневой кислоты, гидроксидов железа и алюминия, микроорганизмы, а горные реки, кроме перечисленного, и грубодисперсные песчинки, гравий и гальку. Клеточный сок животных и растений содержит неорганические соли, белковые образования и более крупные надмолекулярные структуры. Таким образом, природные дисперсные системы являются **полидисперсными**, содержащими частицы, относящиеся ко всем группам приведённой классификации.

Дисперсные системы классифицируются также по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Когда дисперсионной средой является вода, то в случае твёрдой дисперсной фазы системы могут быть суспензиями (грубодисперсные), гидрозолями (коллоидно-дисперсные); в случае жидкой дисперсной фазы – эмульсиями (грубодисперсные); в случае газообразной дисперсной фазы – пенами (грубодисперсные) и др. Если дисперсионная среда является газообразной, а дисперсная фаза образована водой или льдом, то системы могут быть коллоидно-дисперсными (туман), грубодисперсными (снег, дождь). Молекулярно-дисперсные системы с этой классификацией не связаны, так как при дроблении вещества до молекул и ионов понятие агрегатного состояния исчезает.

Полидисперсные системы природных вод формируются различными путями. Подземные воды, как дисперсные системы, содержат соли, поступающие из горных пород при растворении и выщелачивании (молекулярно-дисперсные) и коллоидно-растворимые кремнезём и гидроксиды поливалентных металлов (коллоидно-дисперсные частицы). Содержание в них грубодисперсных частиц и микроорганизмов минимально. Поверхностные, в частности речные, воды более полидисперсны. Они содержат грубодисперсные и коллоидно-дисперсные частицы, образующиеся при выветривании горных пород, микроорганизмы, продукты жизнедеятельности живых организмов, соли, вещества, поступающие в реки со сточными водами и т. д.

3.3.2.2. Свойства коллоидно-дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы характеризуются набором свойств, которые относятся к трём группам: молекулярно-кинетические, оптические и электрические.

Молекулярно-кинетические свойства. По этим свойствам коллоидные системы принципиально не отличаются от истинных растворов. Однако у коллоидно-дисперсных систем они проявляются гораздо слабее, чем у молекулярно-дисперсных. К молекулярно-кинетическим свойствам относятся броуновское движение, диффузия и седиментационное равновесие.

Броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу и заключается в непрерывном хаотическом движении коллоидных частиц. Интенсивность броуновского движения не

зависит от природы вещества и изменяется в зависимости от температуры. Броуновское движение является результатом молекулярного движения и отражает взаимодействие молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы. На основании исследований броуновского движения может быть рассчитан коэффициент диффузии коллоидной частицы:

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где N_0 – число Авогадро, η – динамическая вязкость системы, r – радиус частиц дисперсной фазы.

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул и коллоидно-дисперсных частиц за счёт их беспорядочного теплового движения. Диффузия коллоидных частиц подчиняется тем же законам, что были установлены Фиком для диффузии газов (раздел 1.8.2.). Вследствие гораздо больших размеров коллоидных частиц коэффициенты их диффузии на несколько порядков ниже, чем молекул и ионов. Поэтому выравнивание концентраций в коллоидных растворах проходит очень медленно. Обратным диффузии процессом является **флуктуация**. Она возникает за счёт того, что при беспорядочном движении в одинаковых объёмах системы число частиц не одинаково.

Очень важным молекулярно-кинетическим свойством коллоидно-дисперсных систем является **седиментационное равновесие**. В коллоидных растворах одновременно действуют два вида противоположно направленных сил: 1) силы, вызывающие диффузию, приводящие к выравниванию концентраций и 2) сила тяжести, под действием которой частицы дисперсной фазы оседают. Процесс осаждения частиц называется **седиментацией**. При выравнивании сил наступает седиментационное равновесие, которое описывается выражением:

$$\upsilon = \frac{2}{9}\frac{r^2(d - d_0) \cdot g}{\eta},$$

где υ – скорость оседания частиц, d и d_0 – соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, r – радиус частицы, η – вязкость системы, g – ускорение свободного падения.

Из уравнения видно, что с большей скоростью оседают более крупные частицы (большая величина *r*). При *r* > 2 мкм влияние диффузии практически равно нулю, и преобладают силы тяжести, в результате чего скорость седиментации резко возрастает и образуется осадок. Скорость седиментации можно резко увеличить повышением ускорения силы тяжести применением центрифугирования в ультрацентрифугах – аппаратах с очень большим числом оборотов. При седиментационном равновесии наблюдается распределение частиц с уменьшением концентрации от нижних слоёв к верхним. Это распределение характеризуется гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{RT}{g \cdot M} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 – концентрация частиц дисперсной фазы на исходном уровне, C_2 – их концентрация на высоте *h*, *M* – молекулярная масса вещества.

При разработке систем очистки воды расчёты режимов работы установок проводятся с использование условий седиментационного равновесия и гипсометрического закона.

Оптические свойства. Оптические свойства коллоидно-дисперсных систем отличаются от свойств молекулярно- и грубодисперсных систем. К ним относятся: 1) опалесценция, 2) эффект Фарадея-Тиндаля, 3) окраска. В основе этих явлений лежит рассеяние и поглощение света коллоидными частицами.

Главная причина рассеяния света – соотношение между размерами частиц дисперсной фазы и длиной полуволны света. Если $D >> \frac{\lambda}{2}$, где *D* – диаметр частицы, λ – длина волны света, то имеют место отражение, преломление, внутреннее отражение и поглощение света. Если же $D \leq \frac{\lambda}{2}$, то наблюдается дифракционное рассеяние света – отражение световых волн, расходящихся под разными углами. Размер коллоидных частиц 1 - 100 нм, а диапазон длин волн видимого света 380 - 760 нм, следовательно, выполняется условие $D < \frac{\lambda}{2}$, и поэтому коллоидная частица рассеивает свет. Визуально это наблюдается в виде явления, называемого **опалесценцией.** Опалесцирующие растворы являются

мутными. При этом их окраска сдвинута в сторону меньшей длины волны видимой части спектра (белые гидрозоли опалесценируют голубоватым цветом).

Эффект Фарадея-Тиндаля заключается в появлении свечения в коллоидном растворе при пропускании через него пучка света. Рассеянные под углом 90° лучи фиксируются в виде светящихся точек глазом наблюдателя. При пропускании же света через молекулярно-дисперсную систему раствор кажется тёмным из-за отсутствия рассеяния (рис. 36).

Рис. 36. Эффект Фарадея-Тиндаля

Интенсивность (I) рассеянного света описывается уравнением Рэлея:

$$I = \frac{k \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где n - число частиц в данном объёме, V – объём каждой частицы, λ – длина волны, k – константа.

Закон Рэлея показывает, что наиболее интенсивно рассеиваются лучи коротковолновой части спектра. Поэтому в проходящем свете бесцветные золи кажутся красноватыми, а в рассеянном – голубоватыми. В ветреную погоду, когда воздух содержит мельчайшие частицы пыли, рассеиваются коротковолновые лучи, а проходящий свет красный, что наблюдается на закате солнца. Голубой цвет неба связан с флуктуацией плотности атмосферы, в результате чего мы наблюдаем рассеянный свет.

Окраска коллоидных растворов связана с поглощением света. Наблюдаемый проходящий световой поток определённой длины волны образуется за счёт поглощения коллоидным раствором излучений с другими длинами волн. Например, гидрозоль As_2S_3 жёлтого цвета, так как он интенсивно поглощает голубые

лучи. Твёрдые коллоидно-дисперсные системы, например драгоценные камни, окрашены благодаря коллоидно-дисперсным примесям. Так, дисперсионной средой рубина и сапфира является Al_2O_3 белого цвета. Мелкораздробленные примеси оксидов хрома приводят к поглощению зелёных и голубых лучей, в результате чего рубин кажется красным. Примеси TiO_2, придающие сапфиру синий цвет, поглощают красные лучи.

Электрические свойства. Как было сказано выше, структурной единицей коллоидно-дисперсных систем является мицелла. Каждый гидрозоль состоит из двух частей – мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицеллы составляют дисперсную фазу, а интермицеллярная жидкость – дисперсионную среду. Интермицеллярная жидкость представляет собой раствор электролита. Согласно современным представлениям, коллоидная мицелла состоит из ядра, адсорбционого и диффузного слоёв.

Ядро мицеллы представляет собой микрокристалл или агрегат из многих микрокристаллов. Поверхность ядра обладает запасом свободной энергии и избирательно поглощает ионы из интермицеллярной жидкости. На поверхности ядра предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решётку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решётки, малорастворимые соединения (правило Фаянса - Пескова). В результате поверхность ядра мицеллы приобретает заряд. Ионы, создающие этот заряд, называются **потенциалообразующими** или **потенциалопределяющими**. Образующийся заряд притягивает из интермицеллярной жидкости противоположно заряженные ионы (противоионы), некоторая часть которых достаточно прочно удерживается вблизи поверхности, но полностью не нейтрализует её заряд. Потенциалоопределяющие ионы с этой частью противоионов образуют **адсорбционный слой**. Остальная часть противоионов, количество зарядов которых равно разности между количеством зарядов потенциалообразующих ионов и противоионов адсорбционного слоя, расположена на более удалённом расстоянии от ядра, образуя **диффузный слой**. Ядро вместе с адсорбционным слоем образует **гранулу**, а гранула с диффузным слоем – **мицеллу**. Гранула имеет либо положительный, либо отрицательный заряд. Мицелла

всегда электронейтральна. Схематически строение мицеллы показано на рис. 37.

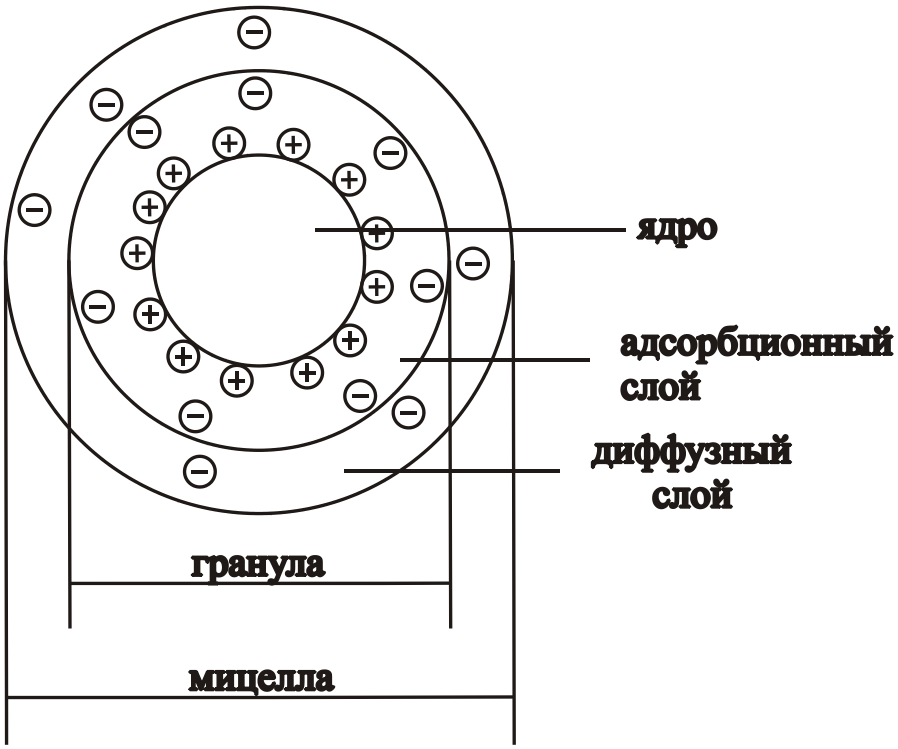


Рис. 37. Строение мицеллы

Заряд гранулы зависит от способа получения коллоидного раствора и может меняться. При протекании реакции:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$$

в начальной стадии (до точки эквивалентности) образуется кристаллическое ядро $BaSO_4$, на поверхности которого из раствора адсорбируются ионы бария. Противоионами являются анионы хлора, так как все добавляемые в смесь сульфат-ионы входят в состав ядра.

Краткая запись строения мицеллы выглядит следующим образом:

$$\{\underbrace{[BaSO_4]_m}_{\text{ядро}} \cdot n\, Ba^{2+}(2n-x)Cl^-\}_{\text{гранула}}\, xCl^-$$

мицелла

Гранула в данном случае будет заряжена положительно.

За точкой эквивалентности все ионы бария будут переведены в состав ядра в виде $BaSO_4$. Тогда потенциалопределяющими ионами будут сульфат-ионы, а противоионами – ионы натрия:

$$\{[BaSO_4]_m \cdot n\ SO_4^{2-}(2n\text{-}x)Na^+\}\ xNa^+.$$

Заряд гранулы в этом случае будет отрицательным.

С начала XIX века известны свойства коллоидных систем, носящих название электрокинетических. Это электроосмос и электрофорез. Строение мицеллы позволяет выявить сущность этих явлений. Если коллоидная мицелла находится в поле постоянного электрического тока, то отдельные её части начинают мигрировать в противоположные стороны. Гранула, составляющая основную массу мицеллы, движется в одну сторону, а ионы диффузионного слоя в другую (рис. 38). Таким образом, **электрофорез** – это движение гранул в поле постоянного электрического тока к противоположному полюсу, а **электроосмос** – перенос ионов диффузного слоя с их гидратными оболочками к другому полюсу. Электрофорез и электроосмос не являются односторонними, а всегда протекают одновременно.

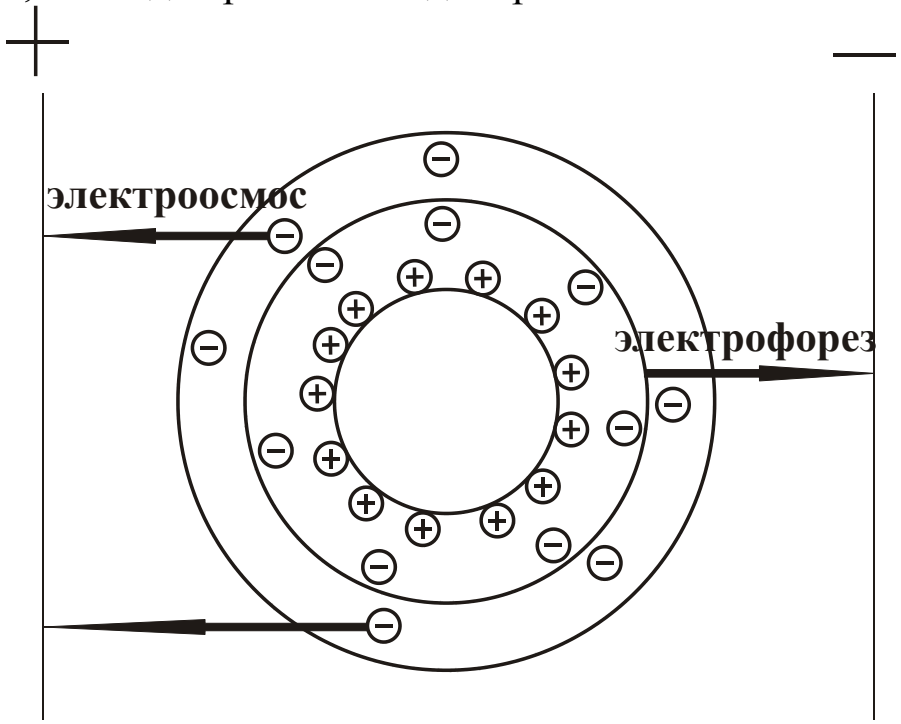


Рис. 38. Схема электрофореза и элетроосмоса

Изучение электрокинетических явлений показало, что у поверхности коллоидных частиц образуется двойной электриче-

ский слой и возникает скачок потенциала. Причиной этого является то, что на поверхности ядра сорбируются потенциалообразующие ионы, а противоионы в силу электростатического притяжения располагаются вблизи них. В растворах ВМС двойной слой образуется за счёт диссоциации полярных групп их молекул. Современная теория двойного электрического слоя у поверхности коллоидных частиц строится на основе теории строения двойного слоя Штерна, разработанной для твёрдых металлических электродов. Дальнейшее развитие этой теории применительно к коллоидным системам позволило объяснить проблему их устойчивости и сущность электрокинетических явлений. Согласно представлениям, разработанным российскими учёными Фрумкиным и Дерягиным, при относительном движении жидкой и твёрдой фаз плоскость скольжения их лежит на некотором расстоянии от твёрдой фазы. Слой жидкой фазы толщиной 2-3 молекулы при движении фаз остаётся неподвижным у твёрдой фазы. Плоскость скольжения соответствует границе между адсорбционным и диффузным слоями мицеллы (рис. 39).

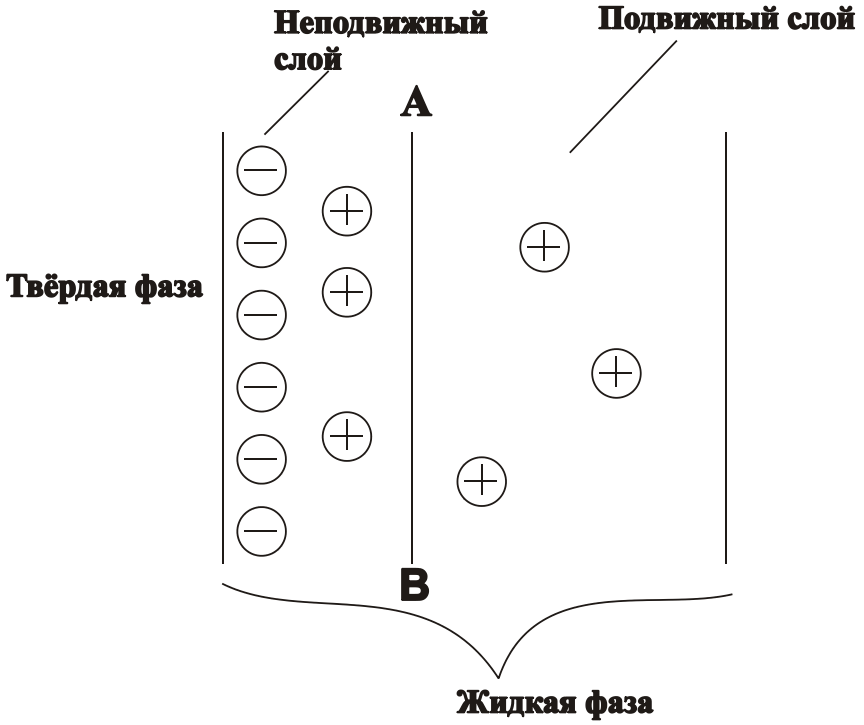


Рис. 39. Строение двойного электрического слоя у поверхности коллоидной частицы.
АВ – плоскость скольжения

В неподвижном слое содержатся не все противоионы, а только их часть, которая не компенсирует заряд поверхности, а только снижает его. Остальная часть противоионов находится в подвижном слое. Некомпенсированный заряд поверхности равен сумме зарядов противоионов в подвижном слое. Сопоставление этого со строением мицеллы показывает, что неподвижный слой соответствует адсорбционному, а подвижный – диффузионному.

Заряд поверхности придаёт ей термодинамический потенциал φ. Так как в неподвижном слое содержатся противоионы, то в нём происходит скачок потенциала $\varphi_н$. На внешней границе диффузного слоя потенциал равен 0 и поэтому падение потенциала ξ в нём равно:

$$\xi = \varphi - \varphi_H .$$

Падение потенциала в диффузном слое называется электрокинетическим или ξ –потенциалом (дзета-потенциалом).

Величина электрокинетического потенциала зависит от ряда условий. В разбавленных растворах диффузный слой достаточно широк, и ξ-потенциал велик. В концентрированных растворах диффузный слой сжимается, часть противоионов из него переходят в адсорбционный слой, и ξ-потенциал снижается. Электрокинетический потенциал является важнейшим фактором, определяющим устойчивость коллоидно-дисперсных систем.

3.3.2.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Коллоидные растворы по сравнению с молекулярными менее устойчивы. Под влиянием различных факторов (наличие примесей, изменение температуры, механические воздействия и др.) и даже без их воздействия может наступить нарушение устойчивости и выпадение дисперсной фазы в осадок.

Н. П. Песков в 1922 г. ввёл понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем. **Кинетическая устойчивость** – способность дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения. На кинетическую устойчивость оказывает влияние ряд факторов, из которых самым важным является степень дисперсности. Системы, в которых скорость осаждения частиц под действием си-

лы тяжести ничтожно мала, называются **кинетически устойчивыми.**

Агрегативная устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и удерживать определённую степень дисперсности. Агрегативная устойчивость определяется наличием у коллоидных частиц одноимённых зарядов и наличием вокруг ядра мицеллы гидратных оболочек.

Б. П. Дерягин в 1945 г. разработал теорию устойчивости и коагуляции коллоидных систем. В основе теории лежат следующие представления: 1) гидратные оболочки вокруг коллоидных мицелл, обусловленные гидратацией ионов в диффузном слое, обладают упругими свойствами; 2) упругие силы гидратных оболочек называются расклинивающим давлением. Таким образом, причинами агрегативной устойчивости являются, во-первых, электростатические силы отталкивания между одноимёнными ионами противоионов диффузных слоёв различных мицелл, а во-вторых, их упругие силы. Разрушение диффузного слоя и снятие ξ-потенциала вызывает коагуляцию частиц, их укрупнение и выпадение в осадок.

Коагуляция – процесс укрупнения коллоидных частиц, происходящий под влиянием внешних воздействий. Процесс коагуляции связан с понижением степени дисперсности. Различают две стадии коагуляции – скрытую, когда визуально нельзя заметить изменений в системе и явную, когда эти изменения наблюдаются.

Факторами, способствующими коагуляции, являются повышение температуры, механические воздействия, длительный диализ, добавление электролитов. Основным приёмом коагуляции является действие на коллоидную систему растворов электролитов.

Для начала процесса коагуляции необходимо, чтобы в коллоидном растворе содержалась некоторая минимальная концентрация электролита. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, называется **порогом коагуляции**. Порог коагуляции выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяют по помутнению раствора, изменению окраски и другим признакам. Коагулирующее действие оказывает ион, имеющий за-

ряд, противоположный заряду гранулы и одноимённый с ионами диффузного слоя. Механизм действия ионов коагулянтов заключается в том, что под их отталкивающим действием ионы диффузного слоя переходят в адсорбционный, ξ-потенциал становится равным нулю, расклинивающее давление максимально снижается, заряд гранулы также становится равным нулю, и частицы слипаются.

Согласно правилу Шульце-Гарди ионы-коагулянты высшей зарядности вызывают явную коагуляцию при значительно меньших концентрациях, чем ионы низшей зарядности. Например, пороги коагуляции золя As_2S_3 ионами Al^{3+}, Ba^{2+} и K^+ относятся как 1 : 7,4 : 540, а пороги коагуляции золя $Fe(OH)_3$ сульфат- и хлорид-ионами как 1 : 44. Очень активными коагулянтами являются органические электролиты.

При смешивании двух гидрозолей, имеющих противоположные заряды гранул, происходит их взаимная коагуляция. Этот процесс протекает очень интенсивно. Взаимная коагуляция используется при водоподготовке питьевой воды для её очистки от органических примесей. Взаимная коагуляция имеет место при смешивании речной и морской воды, в результате чего образуются осадки, формируются дельты рек.

Коагуляция коллоидных растворов протекает не мгновенно, с различными скоростями на различных её стадиях. Началом коагуляции считается соприкосновение двух коллоидных частиц и слипание их в один агрегат. Эти агрегаты далее слипаются между собой, образуя более крупные частицы. Это продолжается до начала седиментации. В начале процесса объединение частиц идёт медленно, но по мере увеличения концентрации электролита-коагулянта скорость возрастает. Различают медленную и быструю коагуляции (рис. 40). Период скрытой коагуляции OS. Точке S соответствует критический электрокинетический потенциал ξ-кр. Далее имеет место явная коагуляция. На первой её, медленной, стадии не все столкновения приводят к слипанию частиц, так как диффузные слои мицелл ещё не разрушены. Быстрая коагуляция наступает при полном разрушении диффузного слоя ($\xi = 0$). При быстрой коагуляции каждое столкновение частиц ведёт к их слипанию, и скорость процесса становится максимальной.

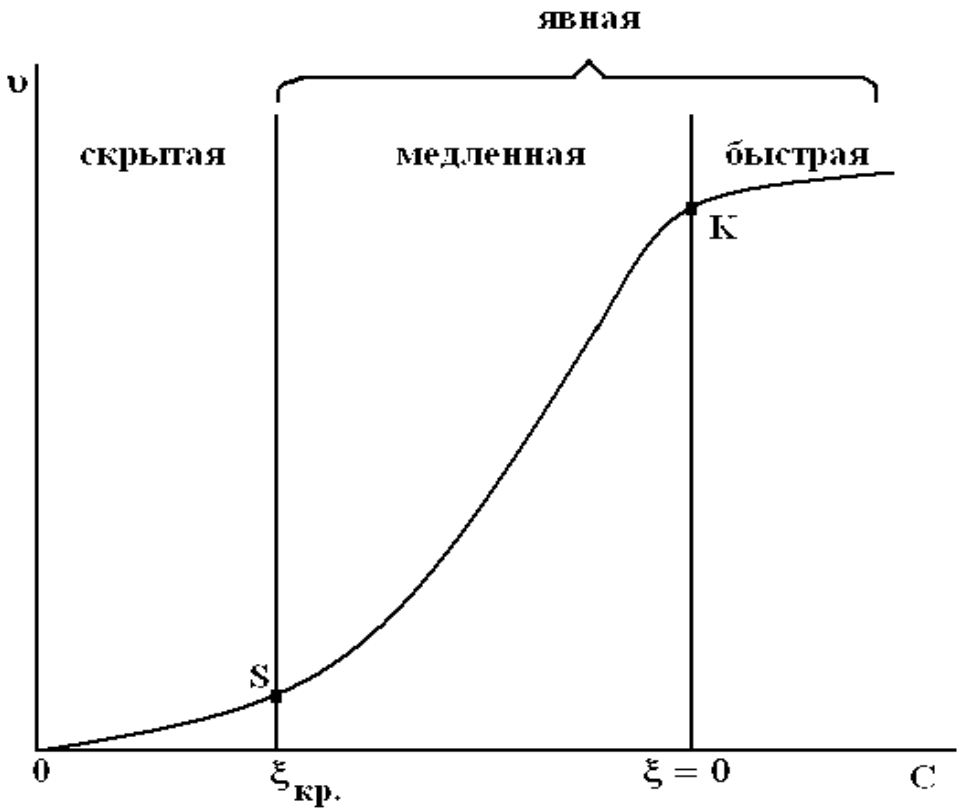


Рис. 40. Зависимость скорости коагуляции (υ) от концентрации электролита-коагулянта (*C*)

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «химическая система». Приведите классификацию систем.
2. Дайте определение понятия «параметры состояния». Каковы их типы?
3. Дайте определение понятия «функция состояния системы» и приведите примеры функций состояния.
4. Дайте определение понятиям «энтропия» и «энтальпия» системы.
5. Сформулируйте принцип минимума свободной энергии и условие самопроизвольного протекания химических процессов.
6. Дайте определение понятия «скорость химической реакции». Как влияет на скорость реакции концентрация реагирующих веществ?
7. Как влияет температура на скорость химической реакции? Дайте определение понятия «энергия активации».
8. Что такое катализ? Приведите примеры видов катализа.

9. В чём отличие между гомогенным и гетерогенным катализом?
10. Какие системы называются дисперсными? Приведите классификацию дисперсных систем.
11. Дайте определение понятия «адсорбция». В чём заключаются её основные закономерности?
12. Дайте определение понятия «ионный обмен» и охарактеризуйте его основные закономерности.
13. В чем заключаются особенности адсорбции на границе раздела жидкость-газ?
14. Охарактеризуйте молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
15. Каковы особенности оптических свойств коллоидных систем?
16. В чём заключаются основные положения мицеллярной теории коллоидных растворов?
17. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал».
18. Дайте определение понятиям «электрофорез» и «электроосмос».
19. В чём заключается агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных растворов?
20. Дайте определение понятия «коагуляция» и охарактеризуйте её виды (скрытая, медленная, быстрая).

4. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

4.1. Круговорот воды в природе

Мировые водные ресурсы. Водные ресурсы России

Воды океанов, рек, озёр, атмосферы, а также подземные воды образуют понятие «гидросфера». Все воды связаны между собой, образуя так называемые малый и большой круговороты. Малый круговорот заключается в том, что испаряющаяся с поверхности морей и океанов пары, попадая в верхние слои атмосферы, охлаждаются, конденсируются и в виде осадков выпадают на ту же поверхность. Большой круговорот имеет место, если атмосферные осадки выпадают на поверхность суши, образовавшаяся жидкая вода фильтруется через почву, обогащается минеральными и органическими веществами, образуя подземные воды. Выходя на поверхность и образуя реки вместе с поверхностным стоком, непосредственно попадающим в реки, эти воды возвращаются в океан. Кроме того, вода, испаряющаяся с поверхности суши, также образует осадки, которые могут непосредственно попадать в воды морей и океанов. На рис. 41 показана схема, иллюстрирующая круговорот воды.

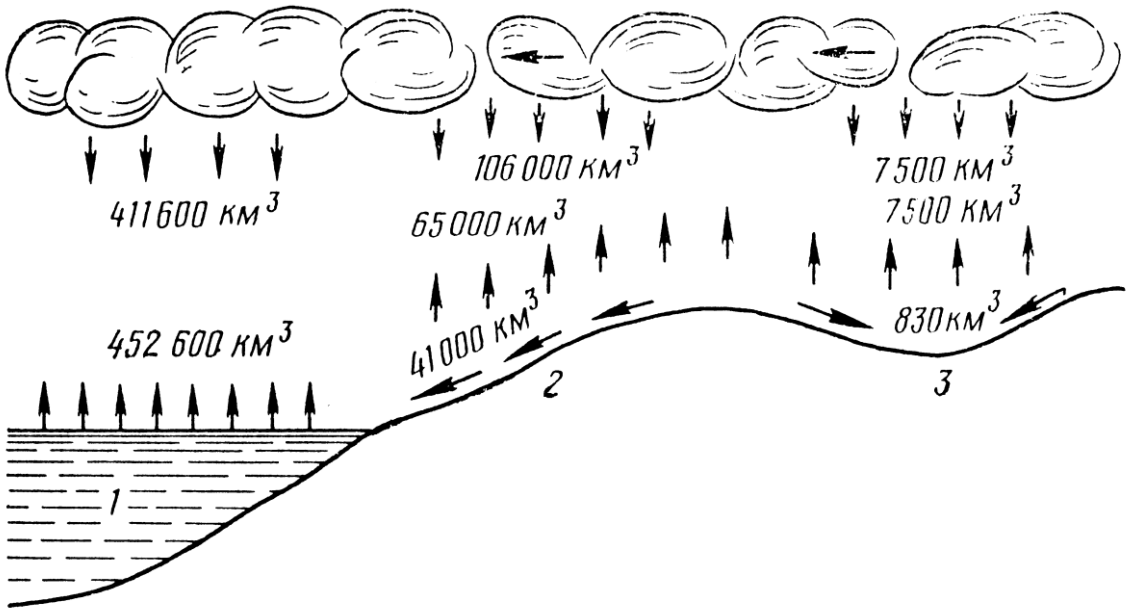


Рис. 41. Круговорот воды в природе [34]:
1 – океан, 2 – поверхностный сток, 3 – бессточные области.
Числа указывают количество воды, участвующей в круговороте.

Общее количество воды на Земле остаётся постоянным, а между отдельными частями гидросферы существует баланс. Уравнение мирового баланса воды имеет вид:

$$И_о + И_с = О_о + О_с,$$

где $И_о$ и $И_с$ – количество воды, испаряющейся с поверхности океанов и суши, а $О_о$ и $О_с$ – соответственно количество выпавших осадков. Общее количество воды на Земле составляет $1{,}4 \cdot 10^9$ км^3. В таблице 13 приведены данные о распределении воды в различных частях гидросферы.

Таблица 13. **Запасы воды в различных частях гидросферы**

Части гидросферы	Объём воды, тыс. км^3	Содержание, %
Мировой океан	1370323	93,96
Подземные воды	64000	4,39
Ледники	24000	1,65
Озёра	280	0,019
Почвенная влага	85	0,006
Водяные пары в атмосфере	14	0,001
Речные воды	1,2	0,0001

Из данных таблицы 13 следует, что подавляющее количество воды содержат воды Мирового океана. Однако основные водные ресурсы, используемые человеком, относятся к пресным водам суши, так как они наиболее доступны и постоянно возобновляются.

Долгое время считалось, что при рациональном использовании воды её запасы неисчерпаемы. Однако со второй половины XX века в мире наметился явный дефицит пресной воды. Причиной этого, во-первых, явилось бурное развитие производства, вызывающее превышение расхода воды над естественным поступлением, и снижение её качества загрязнением веществами, являющимися производственными отходами. Во-вторых, причиной дефицита пресной воды явилась ухудшающаяся демографическая ситуация. Наибольший прирост населения в мире наблюдается в местах с жарким засушливым климатом, что усугубляет проблему питьевой воды. В России, несмотря на высокие удельные водные ресурсы, составляющие 30,7 тыс. м^3/год на человека,

они распределены неравномерно. Так в районах Дальнего Востока они составляют 250, а в Поволжье всего 2,1 тыс. $м^3$/год. Особенно большой недостаток пресной воды имеет место на юге европейской части России.

В связи с проявляющимся дефицитом пресной воды возникает необходимость более рационального её использования, а также получения из солоноватых вод и других альтернативных источников. В промышленном производстве это достигается разработкой систем оборотного водоснабжения, что резко снижает отбор пресной воды из природных источников. Получение питьевой воды из солоноватых вод осуществляется использованием различных физико-химических методов, например, сорбционных и мембранных. К примеру, водоснабжение столицы Саудовской Аравии Эр-Рияда осуществляется водой, полученной из солоноватых подземных вод мембранным методом обратного осмоса. Существуют проекты снабжения жителей засушливых районов питьевой водой, полученной из антарктических айсбергов.

Характеристика источников водоснабжения

Источниками водоснабжения населённых пунктов, промышленности и сельского хозяйства являются поверхностные и подземные воды, а также атмосферные осадки. К поверхностным относятся воды открытых водоёмов: рек, озёр, морей, каналов, водохранилищ и другие. Состав поверхностных вод определяется, во-первых, климатическими, геоморфологическими и другими факторами (рельеф, форма и размер бассейна, флора и фауна); во-вторых, почвенно-геологическими условиями (состояние почвы и подстилающих пород); в-третьих, агро- и гидротехническими мероприятиями. Типы подземных вод показаны на рис. 42.

Рис. 42. Классификация подземных вод

Состав подземных вод определяется условиями их формирования. Минеральный состав воды может образоваться при выщелачивании горных пород, при переходе воды из связанного состояния в свободное под влиянием повышенных температуры и давления. Подземные воды содержат значительное количество минеральных веществ и небольшое, по сравнению с поверхностными, содержание органических соединений. Из подземных вод наиболее важными в водоснабжении являются верховодка, грунтовые и артезианские воды.

Поверхностные и подземные воды часто сообщаются между собой, что приводит к изменению их химического состава. В наибольшей степени это относится к верховодке и грунтовым водам. Часто это приводит к ухудшению качества грунтовых вод, используемых для питьевого водоснабжения. Например, повышение уровня поверхностных вод при введении в строй водохранилищ приводит к их контакту с местами выхода грунтовых вод (рис. 43). В результате в грунтовые воды попадают патогенные микроорганизмы, соли тяжёлых металлов и т. д.

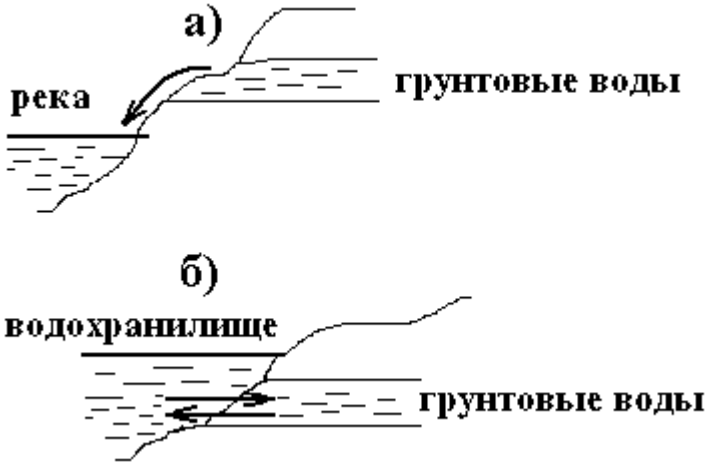


Рис. 43. Выход грунтовых вод к реке (а) и водохранилищу (б)

В местах повышенной влажности воды верховодки обычно пресные и содержат большое количество органических веществ. В засушливых районах вследствие интенсивного испарения верховодка высокоминерализована. Содержание органических веществ в грунтовых водах севера России достигает 8 мг/л, а минеральных в грунтовых водах Центральной Азии – 100-200 г/л.

Состав артезианских вод, как и грунтовых, формируется за счёт атмосферных осадков и воды поверхностных водоёмов, однако в течение более длительного времени. Эти воды обычно слабоминерализованы и широко используются для водоснабжения. Наиболее крупные зоны артезианских вод в России имеются в Московском, Западно-Сибирском и ряде других бассейнов.

Из поверхностных вод для водоснабжения огромное значение играют реки. Реки формируются за счёт поверхностного и подземного питания. Поверхностное питание проходит за счёт выпадения осадков, таяния снега и льда, а подземное, главным образом, за счёт грунтовых вод. Минимальное содержание солей характерно для рек с поверхностным питанием, а максимальное – с подземным. Состав речной воды не является постоянным. В период паводков содержание солей в реках резко снижается. По содержанию солей речные воды делятся на очень маломинерализованные (≤ 100 мг/л), маломинерализованные (100-200 мг/л), среднеминерализованные (200-500 мг/л), воды с повышенным солесодержанием (500-1000 мг/л), высокоминерализованные (> 1000 мг/л). Содержание органических веществ в реках колеблется от 2 до 150 мг/л.

Озёрные воды могут резко различаться по содержанию солей – от нескольких десятков мг/л до нескольких г/л. Содержание органических веществ в озёрах может достигать десятков мг/л. Болотные воды обычно содержат мало минеральных и много органических веществ.

Состав атмосферных вод, выпадающих в виде дождя и снега, определяется чистотой атмосферы, количеством осадков, гидрогеологическими свойствами грунтов бассейна сбора воды, способом накопления и хранения. Промышленные выбросы кислых газов в атмосферу вызывают образование кислотных дождей, что негативно сказывается на качестве атмосферных осадков.

4.2. Физико-химическая характеристика природных вод

Природные воды являются сложными системами, содержащими ионы, молекулы, минеральные и органические коллоидные частицы, а также взвешенные частицы. Формирование состава природных вод происходит при взаимодействии воды с окружающей средой – атмосферой, почвами, горными породами. Кроме

того, состав воды зависит от результатов жизнедеятельности водных организмов и химических процессов, протекающих в водной среде. Различают четыре типа процессов, протекающих при формировании состава вод: 1) растворение химических веществ; 2) химические взаимодействия веществ с водой и водными растворами; 3) биохимические реакции; 4) коллоидно-химические взаимодействия. Эти процессы определяются такими факторами, как давление, температура, состав окружающей среды.

Из растворённых в природных водах газов наиболее важными для оценки качества воды являются CO_2, O_2, H_2S, N_2 и CH_4. Из веществ, диссоциирующих в водных растворах на ионы, в воде растворяется большинство солей, кислот и оснований. Наиболее часто в природной воде встречаются гидрокарбонаты, хлориды и сульфаты щелочноземельных и щелочных металлов, в меньшей степени – их нитраты, нитриты, силикаты, фториды, фосфаты. Содержание органических веществ в воде определяют почвенный гумус, продукты жизнедеятельности и разложения растительных и животных организмов, а также сточные воды различного происхождения.

Если в воде содержатся взвешенные частицы, то это указывает на её загрязнённость твёрдыми нерастворимыми примесями – частицами глины, песка, ила, водорослями и т. д. Наиболее чистыми являются артезианские воды, а наименее – поверхностные. По солесодержанию природные воды делятся на пресные (до 1 г/л), солоноватые (1 - 3 г/л), засолённые (3 - 10 г/л) и солёные (более 10 г/л). Существуют классификации с другими пределами, определяющими вид воды. Общее солесодержание может складываться из многих растворённых веществ. Классификация, предложенная В. И. Вернадским, отражающая многообразие природных вод по химическому составу, включает 485 видов вод. В её основе лежат различия в солесодержании, в содержании преобладающих ионов, в соотношении между содержанием ионов и т. д. В настоящее время принята классификация природных вод, предложенная А.О. Алекиным, в основу которой положено содержание в воде преобладающего аниона (рис. 44).

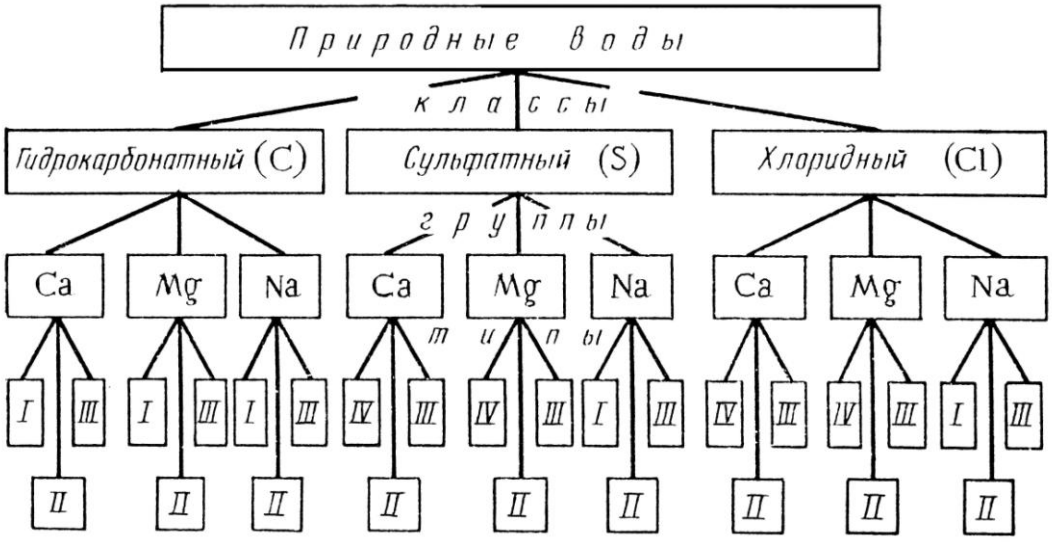


Рис. 44. Классификация природных вод [34]

Согласно этой классификации природные воды делятся на три класса – карбонатные, сульфатные и хлоридные. По преобладающему катиону классы делятся на группы: кальциевую, магниевую и натриевую. Группы делятся на 4 типа, указывающих на эквивалентное соотношение между ионами.

Первый тип характеризуется соотношением:

$$HCO_3^- > Ca^{2+}+Mg^{2+}.$$

Это мягкие воды с небольшим солесодержанием и преобладанием ионов щелочных металлов над ионами щелочноземельных. Таким составом обладают воды северной части Европейской территории России, а также Западной Сибири.

Второй тип воды характеризуется соотношением:

$$HCO_3^- < Ca^{2+}+Mg^{2+} < HCO_3^- + SO_4^{2-}.$$

Это воды озёр и подземные воды с малым и средним солесодержанием.

Для третьего типа воды соблюдается соотношение:

$$HCO_3^- + SO_4^{2-} < Ca^{2+}+Mg^{2+} \text{ или } Cl^- > Na^+.$$

Это воды морей, океанов и сильно минерализованных подземных источников.

Если содержание $HCO_3^- = 0$, то это четвёртый тип вод, так называемые кислые воды. Эти воды могут принадлежать только к хлоридному или сульфатному классам. Иногда классы делят на подклассы, например, вода гидрокарбонатно-хлоридная.

Для обозначения воды определённого класса, группы и типа вводятся схематические обозначения. Класс воды обозначается символом элемента C, S или Cl. Справа вверху пишется символ преобладающего катиона, а внизу римской цифрой – тип воды. Например, C_{II}^{Ca} – вода гидрокарбонатного класса, группы кальция, типа II или Cl_{III}^{Mg} – вода хлоридного класса, группы магния, типа III. Первый пример характеризует, например, питьевую воду города Воронежа и Воронежской области, а второй – океаническую или морскую воду.

4.3. Химические компоненты природных вод

Согласно А.О. Алекину химические вещества в воде делят на 5 групп: 1) главные ионы; 2) растворённые газы; 3) биогенные вещества; 4) органические вещества; 5) микроэлементы.

Главные ионы. Наиболее распространёнными анионами являются HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, $HSiO_3^-$, а катионами Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Fe^{2+}. Содержание главных ионов составляет 90 – 95 % от общего солесодержания.

Характерной особенностью природных вод является содержание в них ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}. В мало- и среднеминерализованных водах из них преобладают ионы Ca^{2+}, а в минерализованных содержание Mg^{2+} больше, чем Ca^{2+}. Суммарное содержание Ca^{2+} и Mg^{2+}определяет общую жесткость воды.

Ионы кальция и магния образуются в воде под действием на карбонатные породы угольной кислоты, образующейся при растворении в воде диоксида углерода CO_2, согласно реакции:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2.$$

К главным ионам относится и образующийся при этом гидрокарбонат-ион. Содержание этого иона, эквивалентное содержанию Ca^{2+} и Mg^{2+}, обусловливает карбонатную (временную) жесткость воды. Ион HCO_3^- устойчив в природных водах в интервале pH 4,2÷12,0. Содержание HCO_3^- в поверхностных водах редко превышает 250 мг/л. Так, в реке Урал оно составляет 122 мг/л, в реке Волга – 144 мг/л, в реке Дон – 158 мг/л.

Сульфат-ионы SO_4^{2-} поступают в природные воды при растворении гипса, окислении сульфидов, серы и сероорганических веществ. Содержание этих ионов в питьевой воде выше 500 мг/л вызывает болезни желудочно-кишечного тракта. Содержание

сульфат-ионов в атмосферных осадках может быть очень большим из-за промышленных выбросов.

Содержание хлоридов в природных водах самое большое из всех ионов. Однако в пресных водах их концентрация невелика (до 300 мг/л). В воду они попадают при растворении горных пород, извержении вулканов, сбросе сточных вод. Содержание хлоридов является косвенным показателем загрязнения водоёмов сточными водами.

Растворённые газы. Из газов наибольшее влияние на состав и качество природных вод оказывают кислород, диоксид углерода и сероводород.

Кислород O_2. Поступает в воду из атмосферного воздуха, а также образуется в результате процесса фотосинтеза, протекающего в водорослях. При окислении органических веществ и потреблении живыми организмами при дыхании его содержание в воде снижается. Резкое изменение содержания кислорода в воде указывает на её загрязнение. Растворимость кислорода в воде невелика вследствие неполярного строения его молекулы. Растворимость O_2 в воде уменьшается с повышением температуры. Так в воде чистых поверхностных источников при 5 °С она составляет 12,8 мг/л, при 20 °С – 9,1 мг/л, а при 30 °С – 7,5 мг/л.

Диоксид углерода CO_2. Растворённый диоксид углерода образуется в пресных водах при протекании биохимических процессов, окислении органических веществ, дыхании водных организмов и в результате геохимических процессов. Растворимость диоксида углерода в воде при 5 ºС составляет 2,81 мг/л, при 20 ºС – 1,72 мг/л, а при 30 ºС – 1,32 мг/л. Однако фактическое содержание CO_2 в природных водах выше приведённых значений. Максимальное содержание его в поверхностных водах составляет 20 - 30 мг/л. В подземных и питьевой артезианской воде оно выше. Так в питьевой воде городского водопровода при pH = 7 содержание CO_2 составляет около 50 мг/л. Подобное различие объясняется тем, что в процессе сложных химических и биохимических процессов для достижения равновесия требуется длительный контакт воды с атмосферным воздухом, а при кратковременном равновесное содержание достигается не всегда.

Буферная ёмкость воды обусловлена в значительной степени содержанием в ней диоксида углерода и гидрокарбонатов.

Угольная кислота содержится в природных водах в форме недиссоциированных молекул H_2CO_3, растворённого диоксида углерода CO_2, гидрокарбонатных HCO_3^- и карбонатных CO_3^{2-} ионов. Количественные соотношения между этими формами определяются значениями pH воды (таблица 14).

Таблица 14. **Соотношение форм угольной кислоты в воде при различных значениях pH (t = 25 ^{0}C)**

Форма угольной кислоты	Значение pH								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Доля от общего содержания, %								
CO_2+ H_2CO_3	100	95	70	20	2	-	-	-	-
HCO_3^-	-	5	30	80	98	95	70	17	2
CO_3^{2-}	-	-	-	-	-	5	30	83	98

Угольная кислота может находиться в воде в свободном и связанном состояниях. Под свободной угольной кислотой понимают сумму CO_2 + H_2CO_3. В природных водах концентрация недиссоциированных молекул составляет лишь доли процента от общего количества свободной кислоты, и за её содержание принимают лишь концентрацию CO_2. Связанная угольная кислота определяется суммой HCO_3^- + CO_3^{2-}. В природных водах обычно $[CO_3^{2-}] << [HCO_3^-]$, и поэтому под связанной угольной кислотой понимают кислоту, входящую в состав гидрокарбонатов. Содержание гидрокарбонатов в воде определяет так называемую щёлочность (щелочной резерв).

Общей щёлочностью воды называется сумма содержащихся в воде гидроксид-ионов OH^- и анионов слабых кислот. Так как в природных водах преобладают анионы угольной кислоты, то выделяют карбонатную и гидрокарбонатную щёлочность. При pH > 8,5 имеет место гидратная щёлочность, обусловленная содержанием OH^- ионов. Общая щёлочность воды (Щ) согласно Кульскому [16] соответствует уравнению:

$$Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [HBO_2] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [HS^-] + [HSiO_3^-] + [Гуматы] - [H^+].$$

Поскольку содержание боратов, фосфатов, гидро- и дигидрофосфатов, гидросульфидов, гидросиликатов, гуматов и свободной щёлочи в пресной воде ничтожно по сравнению с содер-

жанием карбонатов и гидрокарбонатов, то для расчёта общей щёлочности следует употреблять выражение

$$Щ = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}].$$

Различные формы угольной кислоты в водных растворах связаны динамическим углекислотным равновесием

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

$$2HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

Таким образом, ионы HCO_3^- могут существовать в растворе только в присутствии свободной угольной кислоты (CO_2 + H_2CO_3). Часть свободной угольной кислоты, находящейся в равновесии с гидрокарбонатами и не вступающей в химические реакции, называется равновесной. Если в растворе содержится избыточное количество угольной кислоты, которая очень активна, то она называется агрессивной. Агрессивные свойства угольной кислоты проявляются в растворении карбонатов:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Это может проявиться не только в природных условиях, но и при эксплуатации карбонатсодержащих материалов (бетон, мрамор), что приводит к их разрушению. В присутствии агрессивной угольной кислоты ухудшается работа очистных сооружений за счёт обрастания отстойников синезелёными водорослями (цианобактериями).

Содержание агрессивной угольной кислоты возрастает с повышением общей минерализации воды, приводящей к снижению количества равновесной угольной кислоты. Поэтому корродирующее действие CO_2 больше проявляется в солевых растворах. Повышенная жёсткость воды способствует снижению содержания агрессивной угольной кислоты, так как при этом увеличивается содержание гидрокарбонатов.

Если количество свободной угольной кислоты меньше её равновесной концентрации, то часть HCO_3^- распадается с образованием CO_3^{2-} и угольной кислоты. Это приводит к взаимодействию карбонат-ионов с ионами кальция, содержащимися в воде, с образованием $CaCO_3$.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow.$$

Связь между различными формами угольной кислоты в воде показана на рис. 45.

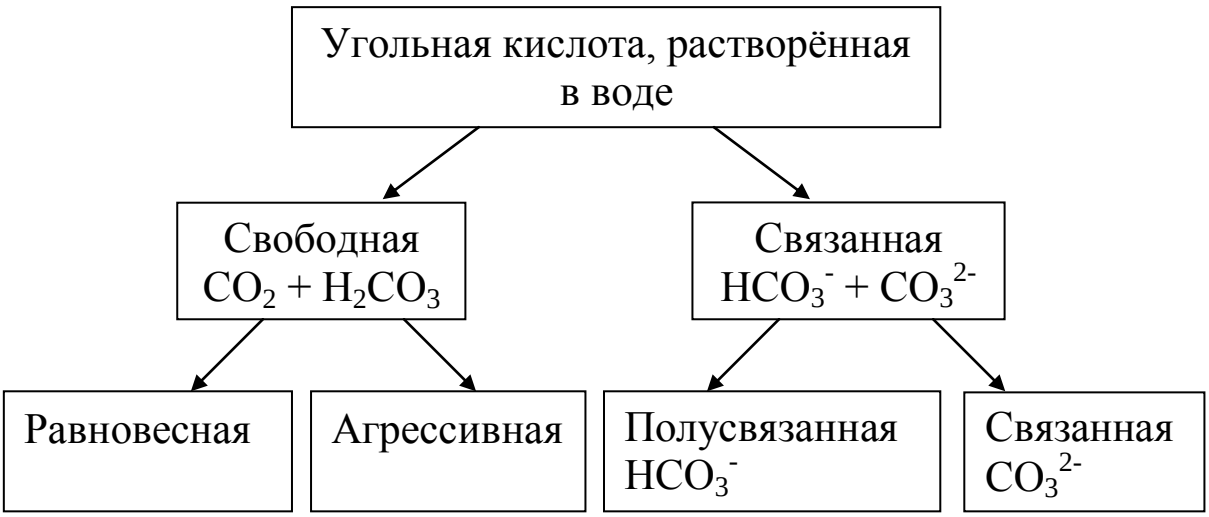


Рис. 45. Формы угольной кислоты в воде

Сероводород H_2S присутствует в водах, не содержащих растворённого кислорода. Он образуется в результате растворения сульфидных минералов под действием агрессивной угольной кислоты и при биохимическом разложении серосодержащих органических соединений. Появление его в поверхностных водах может быть следствием протекания гнилостных процессов или сброса неочищенных сточных вод. Иногда при нарушении непрерывного водоснабжения в городских водопроводах в результате застоя также наблюдается образование сероводорода.

Сероводород токсичен и придаёт воде неприятный запах, который обнаруживается уже при его концентрации в воде более 0,3 мг/л. Поэтому наличие H_2S в питьевой воде не допускается. Растворённый в воде сероводород вызывает коррозию металлов, в том числе тяжёлых, что способствует попаданию их ионов в окружающую среду. В водной среде сероводород диссоциирует в две ступени с образованием гидросульфид- и сульфид-ионов:

I ступень: $H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$;

II ступень: $HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+$.

Гидросульфид-ионы в равновесии с сероводородом присутствуют в растворе при pH = 5 - 9. При pH < 5 в воде содержится только сероводород, а при pH > 9 – смесь гидросульфидов и сульфидов.

В сельскохозяйственном водоснабжении вероятность попадания H_2S в различные воды велика. В случае несоблюдения са-

нитарных норм в животноводстве возможно попадание выделяющегося в процессе жизнедеятельности животных сероводорода в грунтовые воды и особенно в верховодку. Выделяющийся в виде газа из животноводческих помещений и при гниении растений сероводород может попасть в поверхностные воды путём равновесного растворения или с атмосферными осадками. Поэтому контролю содержания сероводорода в сельскохозяйственном водоснабжении должно уделяться повышенное внимание.

Азот и аммиак. Азот природными водами поглощается из воздуха. Растворимость азота в воде ниже, чем кислорода, но вследствие высокого парциального давления в воздухе в природных водах его больше, чем кислорода. Аммиак может попадать в воду при растворении выбросов животноводческих помещений и промышленных предприятий.

Метан. Метан чаще всего встречается в подземных водах. В поверхностных водах он образуется при микробиологическом разложении растительных остатков. В поверхностные воды метан может попадать также в результате сброса неочищенных сточных вод.

Биогенные вещества. К биогенным веществам относятся соединения, необходимые для жизнедеятельности водных организмов и образуемые ими в процессе обмена веществ. Наиболее важными биогенными веществами являются соединения азота, фосфора, железа и кремния.

Наличие в водах соединений азота обусловлено следующими причинами. 1) Важнейшим компонентом живых организмов является белок. При его разложении в естественных условиях образуются продукты распада – низшие пептиды, аминокислоты, а неорганические продукты представлены солями аммония, нитритами и нитратами. 2) Попадание неорганических соединений азота в природные воды связано с выпадением содержащих их атмосферных осадков. 3) Неорганические соединения (нитраты, аммониевый азот) попадают в воду при вымывании из почвы азотных минеральных удобрений.

Обычно в паводковый период в водах увеличивается содержание органических азотсодержащих соединений, а летом их содержание снижается, так как растворимые соединения азота потребляются водными организмами. Из неорганических соеди-

нений азота максимальное содержание в водах имеют нитраты – соли азотной кислоты. В чистых водоёмах их содержание не превышает 1 мг/л, но иногда, например, при смыве удобрений, может достигать 10 мг/л и более. Предельно допустимая концентрация нитратов в воде 45 мг/л. Аммонийный азот содержится в воде в незначительных концентрациях (десятые доли мг/л). Нитриты являются промежуточной формой в реакции окисления аммонийного азота в нитраты. Наличие нитритов в питьевой воде крайне нежелательно, так как их взаимодействие с органическими продуктами разложения белков приводит к образованию очень опасных нитрозо-соединений, обладающих канцерогенным действием.

Соотношение между формами неорганического азота в воде может служить не только мерой загрязнения водоёмов, но и использоваться для определения времени, когда произошло это загрязнение. Если в воде преобладают соединения аммонийного азота, то загрязнение свежее, а если нитраты, то это указывает на завершение процесса разложения органических соединений.

Соединения фосфора в природных водах содержатся в виде кислых солей ортофосфорной кислоты – дигидрофосфатов ($H_2PO_4^-$) и гидрофосфатов (HPO_4^{2-}), а также в составе растворимых органических соединений. Содержание соединений фосфора в водах обычно невелико (сотые и тысячные доли мг/л). Увеличение их содержания до нескольких мг/л вызывает резкое развитие микрофлоры, в частности цианобактерий, и снижение качества воды.

Содержание железа (Fe^{3+}) в поверхностных водах незначительно вследствие полного гидролиза его солей и крайне низкой растворимости (Ks гидроксида железа (III) равен 10^{-38}). Подземные воды содержат соединения Fe^{2+}, которые попадают в водоносные горизонты при растворении горных пород под действием угольной или гуминовых кислот. Ионы железа способны реагировать с гуминовыми кислотами, образуя сложные соединения, придающие воде коричнево-бурую окраску. Содержание таких соединений характерно для вод озёр и болот. При значительном содержании железа в воде развиваются железобактерии, и качество воды ухудшается.

Содержание соединений кремния в пресных водах обычно не превышает нескольких мг/л, а в водах северных рек может достигать нескольких десятков мг/л. К ним относятся поликремниевая кислота, её соли (силикаты и гидросиликаты), а также алюмосиликаты и органические соединения кремния, образующие коллоидные растворы. Большее содержание соединений кремния в воде нежелательно, так как они могут образовывать «накипи» и засорять трубопроводы.

Органические вещества. Органические вещества природных вод образуются при разложении растительных и животных организмов, в результате их жизнедеятельности, при растворении почвенного и торфяного гумуса. Органические соединения могут попадать в воду со сточными водами промышленных, бытовых и сельскохозяйственных предприятий. Общее содержание органических веществ в водах определяется преимущественно гумусовыми веществами.

Гумусовые вещества – высокомолекулярные соединения, содержащие главные цепи, образованные остатками ароматических поликарбоновых кислот и боковые цепи, имеющие белковую и углеводную природу. Из гумусовых веществ характерными для состава природных вод являются гуминовые кислоты, фульвокислоты и соли их щелочных и щелочноземельных металлов – гуматы и фульваты. В строении молекул гуминовых и фульвокислот содержатся карбоксильные группы и фенольные гидроксилы, придающие им свойства слабых кислот. При одновременном присутствии в воде гумусовых кислот и их солей эти вещества образуют буферные смеси. В зависимости от концентрации и размера молекул гуминовые кислоты могут образовывать истинные и коллоидные растворы, а также взвеси. Молекулярная масса гуминовых кислот колеблется в пределах 13000 - 26000, а фульвокислот 400 - 1000 Да. Кислотные свойства фульвокислот выражены более сильно, чем гуминовых, и поэтому основная часть водного гумуса представлена фульвокислотами. Концентрация водных гумусовых кислот в природных водах может составлять 50 мг/л и выше. Очень высокое их содержание характерно для рек, озёр и болот северной и центральной части России. В южных регионах, в лесостепных и степных зонах, оно

значительно ниже и может повышаться только за счёт неправильного землепользования, например, распашки речных пойм.

Особую опасность для водоёмов представляют органические вещества, поступающие со сточными водами, содержащими белки, жиры, углеводы, спирты, фенолы, нефть, ПАВ. Помимо непосредственной токсичности некоторых из этих веществ, например, фенолов, они вызывают повышенную интенсификацию окислительно-восстановительных процессов, что ведёт к обеднению воды кислородом и гибель водных организмов.

Органические вещества, в первую очередь гумусовые, придают воде определённую окраску. Степень окраски природных вод называется **цветностью** и выражается в градусах платиново-кобальтовой шкалы. Наибольшую цветность имеют природные поверхностные воды рек и озёр, расположенных в зонах торфяных болот и заболоченных лесов, а наименьшую – в лесостепных и степных зонах. Цветность воды, обусловленная фульвокислотами, иногда может достигать 3000° платиново-кобальтовой шкалы. Содержание органических веществ в природных водах в зимнее время минимально, а в летнее – максимально, особенно в период массового развития водорослей. Явление, называемое «цветением», сильно проявляется на искусственных водохранилищах небольшой глубины с низкой скоростью протока воды.

Содержание органических веществ в воде выражается величиной **окисляемости** – количеством кислорода, расходуемого на окисление этих веществ, содержащихся в 1 л воды, сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$). Чистая вода имеет окисляемость 1 - 4 мг O_2/л. Воды севера России, содержащие большое количество гумусовых кислот, имеют повышенную окисляемость. О сильном загрязнении воды можно судить, если её окисляемость превышает 10 мг O_2/л.

Микроэлементы. К микроэлементам относятся такие, содержание которых в воде менее 1 мг/л. В природных водах они находятся в виде ионов, комплексных соединений, коллоидных и взвешенных частиц. По классификации, предложенной Алекиным, микроэлементы делятся на 5 групп: 1) типичные катионы – Li^+, Rb^+, Cs^+, Ba^{2+}, Sr^{2+} и др.; 2) ионы тяжёлых металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и др.); амфотерные комплексообразователи

(Cr, Mo, V и др.); типичные анионы (I^-, Br^-, F^- и др.); 5) радиоактивные элементы.

Микроэлементы попадают в природные воды при выщелачивании горных пород, а также с выбросами промышленных предприятий. В зависимости от концентрации в воде они могут играть как положительную, так и очень негативную роль. С одной стороны, в малых оптимальных концентрациях, они повышают ферментативную активность животных и растительных организмов. С другой стороны, при больших концентрациях они часто являются ядами, подавляющими эту активность.

Показателем, характеризующим возможность использования воды в питьевом водоснабжении, является предельно допустимая концентрация (ПДК). **ПДК – это максимальная концентрация вещества в воде или воздухе, которая при длительном воздействии не оказывает негативного влияния на жизнедеятельность организма человека.** Значения ПДК регламентируются государственными стандартами (ГОСТ).

Из микроэлементов большое значение имеют фтор и йод. Фтор в природных водах встречается в виде фторид-ионов F^-. Его содержание в водах России изменяется от 0,01 до 12 мг/л. Концентрация фтора в питьевой воде должна быть 0,5 – 1,5 мг/л, поэтому при недостатке фтора воду фторируют, а при избытке – обесфторивают. Фторид-ионы участвуют в процессах минерализации костной ткани и зубов. При недостатке фтора развивается кариес, при высоком его содержании – болезнь флюороз (пятнистая эмаль).

Содержание йода (I^-) в поверхностных водах составляет несколько тысячных долей, а в морских – сотые доли мг/л. При недостатке йода в питьевой воде нарушается деятельность щитовидной железы (эндемический зоб). Во многих регионах России наблюдается недостаток йода, поэтому необходимо его профилактическое использование, например, употребление в пищу йодированной соли. Оптимальным содержанием йода в питьевой воде является 0,0004 - 0,01 мг/л. Способность щитовидной железы поглощать йод для нормальной жизнедеятельности, была использована в широком масштабе при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы. Выделившийся в результате взрыва радиоактивный I^{131} имеет период полураспада 8 суток и его

быстрый распад провоцирует развитие лучевой болезни. Своевременное принятие находящимися в месте катастрофы людьми препаратов с нерадиоактивным йодом позволило во многом предотвратить этот процесс.

Радиоактивные элементы поступают в природные воды в результате вымывания радиоактивных минералов, при сбросе отработанных вод атомных реакторов или в случае аварий. Содержание этих элементов в воде жёстко регламентируется нормами ГОСТа.

К ядовитым ионам относятся Sr^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, анионы мышьяксодержащих кислот и др. В природных водах они встречаются в незначительных количествах. Однако, иногда за счёт сброса сточных вод их содержание резко увеличивается. Наличие в воде нескольких мг/л этих ядовитых веществ оказывает вредное влияние на здоровье человека и теплокровных животных, рыб и их кормовые ресурсы, а также тормозит самоочищение водоёмов.

При содержании нескольких вредных веществ в воде с одинаковым признаком вредности сумма отношения концентраций этих веществ в воде к их ПДК не должна превышать 1:

$$\frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + ... + \frac{C_n}{ПДК_n} \le 1,$$

где C_1, C_2, C_n – концентрации вредных веществ; $ПДК_1$, $ПДК_2$, $ПДК_n$ – их предельно допустимые концентрации.

Из уравнения следует, что, во-первых, ни одно из веществ не должно содержаться в воде в концентрациях выше ПДК, а во-вторых, увеличение содержания одного из веществ в воде вызывает требование резкого снижения содержания остальных. С приближением концентрации одного из веществ к ПДК остальные должны полностью отсутствовать.

С развитием и углублением знаний о влиянии вредных веществ на организм человека величины ПДК уменьшаются. Например, ранее считалось, что ПДК катионов лития Li^+ в воде составляет 1 мг/л. Глубокие исследования его физиологического воздействия показали, что он вызывает расстройство психической деятельности человека – слабоумие. Результатом явилось снижение ПДК до 0,01 мг/л, то есть в 100 раз.

4.4. Основные показатели качества воды

Качество воды природных источников определяется содержанием в ней неорганических и органических веществ, а также микроорганизмов. Различают физические, химические, бактериологические и биологические показатели качества воды.

Физические показатели – это температура, запах, вкус, мутность, цветность, электропроводность.

Химические показатели – это общее количество растворённых веществ (сухой остаток), прокалённый осадок, водородный показатель (pH), окисляемость, щёлочность, содержание газов, наличие азотсодержащих соединений, хлоридов, сульфатов, железа, марганца, кальция, магния, некоторых ядовитых и радиоактивных веществ.

Бактериологические (санитарные) показатели характеризуют общую бактериальную загрязнённость воды, а также содержание в ней колоний кишечной палочки – коли-титр.

Биологические показатели определяют наличие водных организмов на поверхности (планктон), в толще (нейстон) воды или располагающихся у дна водоёма, берегов и на поверхности подводных предметов (бентос).

В зависимости от целевого назначения воды требования к её качеству могут быть различными. Выбор источника водоснабжения производится в соответствии с требованиями ГОСТа. Пригодность источников водоснабжения для конкретных целей устанавливается на основе комплексной оценки санитарного состояния водозаборных сооружений и прилегающей территории для подземных источников, а для поверхностных, кроме того, состоянием мест выше и ниже водозабора. Согласно ГОСТ 2761-84 разрешается использовать источники водоснабжения, выбор которых согласован с органами и учреждениями санитарно-эпидемиологической службы (СЭС).

Оценка качества воды начинается с **физических показателей.**

Температура воды. Температура воды зависит от местоположения её источника. Большинство источников водоснабжения имеют определённый интервал колебания температур, зависящий от климата местности. Для человека наиболее благоприятна температура питьевой воды 7 – 12 ºС.

Запах и вкус воды. Запах и вкус воды зависят от содержания в ней растворённых неорганических и органических веществ. Запахи воды делят на естественные и искусственные. Естественные запахи (болотный, гнилостный, плесневый и др.) вода приобретает вследствие жизнедеятельности водных организмов и при разложении органических веществ. Искусственные запахи (фенольный, нефтепродуктов) появляются при загрязнении источника сточными водами.

Определение запаха проводится при температуре 20 °С и при подогреве до 60 °С. Запах и вкус определяются органолептически. При определении различают горький, сладкий, кислый или солёный вкус, а остальные вкусовые ощущения определяются как привкусы. Количественно запах и вкус воды оцениваются по пятибалльной шкале запахов и вкусов (таблица 15).

Таблица 15. **Шкала запахов и вкусов**

Балл	0	1	2	3	4	5
Интенсивность	отсутствует	очень слабый	слабый	заметный	отчётливый	очень сильный

Интенсивность запаха воды должна быть не более 2 баллов при 60 °С, а вкус также не более 2 баллов, но при 20 °С.

Мутность воды. Мутность обусловлена присутствием в воде грубодисперсных примесей (диаметр частиц более 100 нм). Мутность зависит от характера питания водоёма, свойств береговых пород, климата и погодных условий. Максимальная мутность воды наблюдается в период паводка. Мутность выражается в мг взвешенных частиц в 1 л воды. Её определяют гравиметрическим или нефелометрическим методами. Гравиметрический метод заключается во взвешивании осадка, отфильтрованного из определённого объёма воды и просушенного до постоянной массы вместе с фильтром при 105 °С.

Нефелометрический метод определения мутности основан на способности взвешенных частиц рассеивать свет. Определение мутности проводится на приборах – фотоэлектроколориметрах, в которых фиксируется интенсивность светового потока, пропущенного через слой воды. Чем выше мутность, тем больше света рассеивается и тем слабее прошедший световой поток.

Если вода содержит незначительное количество взвешенных частиц, то её качество характеризуется величиной, обратной мутности – прозрачностью. Прозрачность выражается высотой столба воды, через которую просматривается крест, образованный линиями толщиной 1 мм, нанесёнными на белую фарфоровую пластину (метод «креста»). Вода хозяйственно-питьевого водоснабжения должна иметь прозрачность «по кресту» не менее 300 см.

Цветность воды. Окраска воды в основном обусловлена гуматами и фульватами железа и некоторыми водорослями. Интенсивность окраски характеризуется величиной цветности, которая определяется, главным образом, по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах. Один градус этой шкалы соответствует содержанию в 1 л воды 2,49 мг гексахлороплатината (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ и 2,018 мг хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Определение проводится колориметрическим методом путём сравнения окраски воды со стандартным раствором, содержащим $K_2[PtCl_6]$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Согласно ГОСТ 2761-84 цветность воды не должна превышать 20° платиново-кобальтовой шкалы.

Электропроводность воды. В некоторых случаях измеряется электропроводность воды. Электропроводность определяется содержанием в воде ионов и скоростью их движения. Чем выше электропроводность, тем более минерализована вода.

Химические показатели. Наиболее важными показателями чистоты и качества воды являются водородный показатель (pH) и жёсткость.

Водородный показатель (pH) согласно ГОСТу может изменяться в пределах 6,5 – 8,5. Отклонение pH от этих значений указывает на нарушение стабильности воды и снижение качества вследствие возможного её загрязнения.

Жёсткость воды. Суммарное содержание в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяет её общую жёсткость. Умеренно жёсткая вода (4 - 7 ммоль/л) не только не опасна, но даже полезна для организма, так как с водой поступает 20 - 30 % кальция, необходимого для поддержания обмена веществ. Гидрокарбонатно-кальциевая вода приятна на вкус. Вода, содержащая менее 2 ммоль/л солей жёсткости, менее благоприятна для организма.

Согласно ГОСТу общая жёсткость питьевой воды должна быть не более 7 ммоль/л.

Иногда воды содержат повышенное количество ионов *тяжёлых металлов* – железа, марганца и некоторых других. Ионы тяжёлых металлов токсичны, ухудшают работу ферментативных систем организма человека и животных. ПДК железа в питьевой воде составляет 0,3 мг/л, марганца 0,1 мг/л, других металлов – ещё ниже.

Хлориды, содержащиеся в воде в количестве более 500 мг/л, придают воде солоноватый вкус, а *сульфаты* обладают слабительным действием. Поэтому ПДК хлорид-ионов в питьевой воде составляет 350 мг/л, а сульфат-ионов – 500 мг/л.

В процессах водоподготовки в воду добавляют различные вещества – коагулянты, хлор, озон и др. В больших концентрациях они токсичны и поэтому их содержание также регулируется величиной ПДК. Так, при использовании алюминиевых коагулянтов ПДК Al^{3+} в воде составляет 0,2 мг/л, ПДК флокулянта полиакриламида 2 мг/л; при обеззараживании воды хлором ПДК Cl_2 0,3 мг/л; при озонировании воды ПДК O_3 0,1 мг/л и т. д. В «Правилах по охране поверхностных водоёмов от загрязнения сточными водами» приведены ПДК более 400 химических соединений.

Таблица 16. **Токсические химические вещества**

Вещество	Норма, не более мг/л
Бериллий (Be^{2+})	0,0002
Молибден (Mo^{2+})	0,25
Мышьяк (As^{3+}, As^{5+})	0,05
Свинец (Pb^{2+})	0,01
Селен (Se^{6+})	0,001
Стронций (Sr^{2+})	7,0
Уран природный и уран-238	1,7
Радий-226 (^{236}Ra), (С/л)	$1{,}2\cdot10^{-10}$
Стронций-90 (^{90}Sr), (С/л)	$4{,}0\cdot10^{-10}$

Примечание: С – Кюри (единица радиоактивности).

К опасным веществам, обладающим токсичным действием, относятся фенолы, попадающие в воды с выбросами промыш-

ленных предприятий. При содержании фенола более 0,001 мг/л проявляется его токсичное действие, а вода приобретает неприятный «фенольный» запах. При хлорировании воды, содержащиеся в ней фенолы, взаимодействуют с хлором, образуя полихлорфенолы, обладающие крайне неприятным запахом. Однако основная опасность полихлорфенолов заключается в том, что, взаимодействуя между собой, их молекулы образуют диоксины – вещества, обладающие крайне токсичным канцерогенным действием (ПДК 10^{-8} моль/л).

Бактериологические (санитарные) показатели. Бактериологические показатели качества воды характеризуются присутствием в ней микроорганизмов. Общее количество микроорганизмов – минерализаторов органических веществ, не опасных для здоровья людей, определяется количеством колоний, вырастающих при посеве на питательной среде 1 мл питьевой воды. Общее число таких колоний должно быть не более 100 на 1 мл воды. Важнейшим бактериологическим показателем является содержание в воде бактерий группы кишечной палочки (БГКП). Количество БГКП в 1 л воды называется **коли-индексом**, а наименьший объём в мл, в котором содержится одна клетка БГКП, называется **коли-титром**. Согласно ГОСТ 2761-84 коли-титр питьевой воды должен быть ≥ 300, а коли-индекс ≤ 3.

СанПин 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода», ГН 2.1.5.1315-2003 «Предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения» содержат требования, согласно которым должны соблюдаться следующие условия.

1. При любом типе водоисточника, способе обработки воды и конструктивных особенностях водопроводных сетей свойства воды должны удовлетворять указанным в стандарте нормативам, обеспечивающим эпидемиологическую безопасность, безвредность химического состава и благоприятные органолептические свойства воды.
2. Вода, подаваемая потребителям, должна быть защищена от случайного и систематического загрязнения путём устройства зон санитарной охраны и герметичности водопроводной сети.

3. Количество питьевой воды должно определяться совокупностью её состава и свойств в местах поступления в водопроводную сеть и разборе воды из наружных водозаборов и кранов внутренних водопроводных сетей.

4.5. Целевое назначение вод

По целям использования вода делится на 6 видов:

1) хозяйственно-питьевого назначения и использования в ряде отраслей пищевой промышленности;
2) для сельскохозяйственных целей – орошения, животноводства;
3) для охлаждения;
4) для паросилового хозяйства;
5) для технологических целей в промышленности;
6) для заводнения нефтяных пластов.

Вода хозяйственно-питьевого назначения. В России требования и нормы качества воды, подаваемой централизованным водопроводом для хозяйственно-бытовых целей, регламентируются ГОСТом 2761-84. Оптимальная температура воды для питьевых целей 7 – 12 °С. Наиболее близки к этому показателю воды подземных источников. Водородный показатель (pH) питьевой воды должен составлять 6,5 – 8,5, но для большинства вод он близок к 7,0, что определяет нормальное протекание в этой воде биологических и физико-химических процессов, приводящих к самоочищению водоёмов. Законодательные документы включают также требования к содержанию токсичных веществ, не превышающих их ПДК.

При попадании в источники водоснабжения токсичных химических веществ с бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными загрязнениями, приводящими к превышению ПДК, органы государственного санитарного надзора контролируют их содержание в воде и проводят мероприятия по устранению их попадания в водоёмы, используя различные методы очистки.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) издаёт международные и европейские стандарты на питьевую воду. Международные стандарты излагают минимальные нормы, которые в настоящее время могут быть достигнуты во всех странах

мира. Европейские стандарты содержат более жёсткие требования к качеству воды и по большему числу показателей.

Вода, используемая в сельском хозяйстве. Различают воду, используемую: 1) для поения млекопитающих и птицы; 2) для орошения; 3) идущую на гидросмыв животноводческих помещений и обработку сельскохозяйственной техники.

Вода, используемая для поения, в основном должна соответствовать требованиям, предъявляемым к воде для хозяйственно-питьевых целей. Однако, по таким показателям, как цветность, прозрачность и запах, требования могут быть несколько снижены. Температура воды должна составлять 8 – 15 °С, а допустимая минерализация определяется вкусовыми качествами воды.

Установленных норм качества воды для орошения не существует. Степень её минерализации может меняться в относительно широких пределах в зависимости от условий полива, дренажа, метеорологических и агротехнических факторов. Вода с содержанием минеральных солей до 1 г/л пригодна для орошения во всех случаях. Предельная степень минерализации воды для орошения 1,5 г/л. Превышение этого показателя может привести к засолению почв, снижению и даже гибели урожая вследствие негативного действия осмотических процессов (плазмолиз растительных клеток). Хлорид натрия, сульфаты натрия и магния и особенно карбонат натрия засоляют почвы и делают их непригодными для агротехнических целей. Однако, если в воде в умеренном количестве содержатся сульфат кальция и карбонат магния, то она может быть использована для орошения.

Для воды, используемой на гидросмыв животноводческих помещений и обработку техники, каких-либо жёстких требований не существует.

Вода для охлаждения. Вода, используемая в качестве охлаждающей жидкости различных агрегатов, аппаратуры, печей и т. д. не должна давать отложений на поверхности теплообменной аппаратуры, вызывать биологические обрастания и коррозию материалов. Одной из причин образования отложений является повышенная гидрокарбонатная жёсткость воды. При соприкосновении этой воды с нагретой поверхностью происходит термиче-

ское разложение гидрокарбонатов кальция и магния, образование накипи – малорастворимых осадков карбонатов этих металлов:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Накипь обладает низкой теплопроводностью, что повышает затраты энергии на процесс охлаждения. В охлаждающей воде не должно содержаться более 2 - 7 ммоль/л гидрокарбонатов кальция и магния. Если в природной воде содержатся неорганические взвеси (песок, глина), то они увеличивают толщину накипи и поэтому вода, используемая для охлаждения, должна быть предварительно отфильтрована. Вода не должна содержать большое количество органических веществ, вызывающих обрастание поверхности бактериями и свободную углекислоту, вызывающую повышенную коррозию оборудования.

Вода для паросилового хозяйства. В такой воде должны отсутствовать взвеси, соли жёсткости, растворённый кислород, так как наличие этих веществ вызывает образование накипи, унос солей с паром и коррозию металлов.

Вода для технологических целей промышленности. В пищевой промышленности различают воду: 1) соприкасающуюся с продукцией и 2) входящую в состав продукта. Требования к такой воде зависят от вида производства и принятой технологической схемы. Как правило, они несколько ниже, чем к воде хозяйственно-питьевого назначения. Однако в некоторых случаях эти требования более высокие. К воде, используемой в пищевой и бродильной отраслях, предъявляются такие же требования, что и к питьевой. Однако в некоторых производствах к воде предъявляются особые требования. Например, вода, используемая в виноделии, не должна содержать хлоридов кальция и магния, которые подавляют деятельность дрожжей. Вода, используемая в пивоварении, не должна содержать сульфат кальция, который препятствует брожению солода. Вода, используемая в сахароварении, должна быть маломинерализованной, так как растворённые соли затрудняют варку и кристаллизацию сахара. В воде, используемой в производстве крахмала, должны отсутствовать ионы железа и другие примеси, окрашивающие продукт.

Вода, используемая в хлопчатобумажной промышленности для отбеливания тканей, должна иметь малую окисляемость, вы-

сокую прозрачность, pH 7,0 - 8,5, содержание солей железа не более 0,1 мг/л. Жёсткость воды, используемой для получения мыла, кислот, щелочей, не должна быть более 0,18-0,35 ммоль/л.

Вода для заводнения нефтяных пластов. Эта вода должна быть хорошо совместима с пластовой водой. В ней может содержаться до 2 мг/л механических примесей, до 0,5 мг/л железа, не допускается наличие нефтепродуктов. Требования к воде по жёсткости и содержанию кислорода не регламентируются.

Контрольные вопросы

1. В чём заключаются большой и малый круговороты воды в природе?
2. Приведите классификацию подземных вод.
3. Как классифицируются природные воды в зависимости от содержания в них преобладающего аниона?
4. Какие ионы, содержащиеся в природных водах, относятся к главным?
5. Какие газы содержатся в природных и сточных водах?
6. Назовите формы угольной кислоты, характерные для природных вод.
7. Какие соединения азота наиболее часто встречаются в природных и сточных водах?
8. Каковы пути попадания в природные и сточные воды органических веществ различных классов?
9. Что такое окисляемость и как она зависит от состава примесей воды?
10. Назовите группы микроэлементов, присутствующих в природных водах.
11. Что такое предельно-допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ?
12. Что относится к физическим показателям качества воды?
13. Как определяются запах, вкус и цветность воды?
14. Назовите основные химические показатели качества воды.
15. Каковы требования к питьевой воде по величине pH и жёсткости?
16. Назовите бактериологические показатели качества воды.
17. Перечислите основные цели использования воды.
18. Каковы требования к воде, используемой в сельском хозяйстве? Каковы требования к питьевой воде?

5. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА ВОДЫ

Необходимым условием выявления качества воды и контроля технологических процессов её кондиционирования является использование надёжных современных методов анализа. Различают качественный и количественный методы анализа. Качественным анализом устанавливают, какие компоненты содержатся в исследуемой воде, а количественным – их массовое содержание. На основании многочисленных исследований качественный состав природных вод в основном известен, и поэтому главной задачей является количественное определение содержания в воде различных веществ.

В настоящее время основными методами определения количественного состава воды являются гравиметрия (весовой анализ), титриметрия (объёмный анализ) и различные физико-химические методы – оптические, электрохимические и хроматографические.

5.1. Гравиметрический анализ

Гравиметрическим анализом называется метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента. При анализе состава воды гравиметрический метод используется для определения мутности, сухого остатка, прокалённого осадка, а при необходимости содержания ионов, например Ba^{2+}, Sr^{2+}, Fe^{3+} и др., способных образовывать малорастворимые соединения с компонентом раствора – осадителем (метод осаждения).

При определении **мутности** определённый объём воды отфильтровывается через бумажный, стеклянный или мембранный фильтры, содержимое фильтра высушивается при определённой температуре, взвешивается и по его массе, отнесённой к объёму исследуемой воды, рассчитывается величина мутности (мг/л).

Сухим остатком называется высушенный при 105 °С остаток, получающийся при выпаривании досуха профильтрованной исследуемой воды. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, а именно тех, температура кипения которых заметно превышает 105 °С, не летучих с водяным паром и не разлагающихся при данной температуре. Выпаривание проб воды проводится в фарфоровых или

кварцевых чашках на водяной бане досуха, а затем чашки переносятся в сушильный шкаф и высушиваются до постоянной массы при 105 °С.

Для определения **прокалённого осадка** чашку с сухим остатком осторожно прокаливают в муфельной печи при 600 °С, охлаждают и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Для определения в воде ионов (осаждаемая форма), способных образовывать малорастворимые соединения, к пробе воды добавляется раствор осадителя (например, при определении содержания ионов Ba^{2+} вводят раствор, содержащий ионы SO_4^{2-}). Количество добавляемых ионов осадителя должно быть избыточным по отношению к определяемому иону, чем достигается полнота осаждения действием одноимённого иона. Затем образовавшийся осадок отделяется от раствора прокаливанием, высушивается до постоянной массы (весовая форма), и с учётом соотношения молярных масс осаждаемой и весовой форм рассчитывается содержание осаждаемой формы в воде.

Гравиметрический метод является наиболее точным из химических методов анализа. Однако этот метод имеет существенный недостаток, заключающийся в длительном определении (до нескольких часов). Это не всегда соответствует потребностям практики, где часто необходимо быстрое получение результатов. Своевременно полученный анализ даёт возможность оптимально управлять любым технологическим процессом, в том числе при водоподготовке и очистке воды. Более перспективен при анализе воды титриметрический анализ.

5.2. Титриметрический анализ

Титриметрический (объёмный) анализ включает операцию измерения объёма, затрачиваемого на проведение реакции реагента, концентрация которого точно известна. Количественное определение химических веществ проводится путём точного измерения объёмов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию.

Титром (*T*) называется величина, показывающая, сколько граммов растворённого вещества содержится в 1 мл раствора. Раствор, титр которого точно известен, называется титрованным. Часто вместо титра используется так называемая нормальная

концентрация титрованных растворов, измеряемая в моль/л. От слова «титр» аналитический приём в данном методе анализа называется **титрованием**. При титровании титрованный раствор реагента помещают в измерительный сосуд, называемый бюреткой. Точный объём исследуемого раствора (аликвота) отмеривается мерной пипеткой и переносится в колбы для титрования. Титрование проводится добавлением титрованного раствора до тех пор, пока не будет точно установлено, что затраченное количество реагента эквивалентно количеству определяемого вещества (точка эквивалентности). Точка эквивалентности может быть установлена различными способами, из которых наиболее часто используются индикаторы. Индикаторы, добавляемые в исследуемый раствор перед титрованием, изменяют окраску вблизи точки эквивалентности. Точка эквивалентности также может быть установлена по изменению окраски, которую придаёт исследуемому раствору реагент титрованного раствора (например, перманганат калия) или при помощи инструментальных методов анализа (амперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия). По способу титрования различают следующие методы.

1. *Метод прямого титрования*. В этом случае определяемое вещество титруют раствором реагента (или наоборот). Например, содержание кислоты в растворе определяют титрованием раствором щёлочи.

2. *Метод замещения*. Этот метод применяют тогда, когда трудно определить точку эквивалентности, например, при работе с неустойчивым веществом. Так, при определении иона Cr^{2+}, который легко окисляется кислородом воздуха, к определённому объёму соли хрома (II) добавляют избыток титрованного раствора железа (III). При этом протекает реакция

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$$

и выделяется эквивалентное ионам Cr^{2+} количество ионов Fe^{2+}, которые устойчивы. Далее их оттитровывают соответствующим окислителем и рассчитывают содержание Cr^{2+}.

3. *Метод обратного титрования* (титрование по остатку). Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро, например, для

определения $CaCO_3$ в известняке. Навеску известняка растворяют в растворе соляной кислоты, протекает реакция:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2.$$

Избыток кислоты оттитровывают раствором щёлочи и определяют её количество, не участвующее в реакции. Зная взятое исходное количество кислоты, рассчитывают содержание $CaCO_3$ в пробе известняка.

Титриметрический анализ включает четыре метода, основанные на различных химических реакциях: 1) кислотно-основное титрование (метод нейтрализации), 2) окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия), 3) комплексонометрия, 4) метод осаждения.

Метод нейтрализации. Если в качестве титрованного раствора используется кислота, то такой метод титрования называется ацидиметрией, а если щёлочь, то алкалиметрией. Ацидиметрически определяют содержание оснований, а также солей слабых кислот, а алкалиметрически – кислот и солей слабых оснований.

Одной из важнейших задач в кислотно-основном титровании является выбор индикатора. Для решения этой задачи строятся кривые титрования – графические зависимости величины pH исследуемой смеси от объёма раствора титранта. Рассмотрим, как выбирают индикаторы при титровании сильной кислоты (HCl) сильным основанием (NaOH). Допустим, что концентрации кислоты и щёлочи в растворах равны 0,1 моль/л, а изменением общего объёма системы при титровании можно пренебречь. В начальной точке имеем раствор HCl с концентрацией 0,1 моль/л и $pH = -\lg C_к = -\lg 0{,}1 = 1$. При титровании протекает реакция

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Пусть к 100 мл раствора HCl добавлено 90 мл раствора NaOH, при этом 90 % кислоты будет нейтрализовано, а содержание её в смеси уменьшится в 10 раз, то есть концентрация HCl станет 0,01 моль/л, $pH = -\lg 0{,}01 = 2$. После добавления 99 мл раствора NaOH останется только 1% кислоты, её концентрация понизится до 0,001 моль/л, а pH будет равен 3. Аналогичным образом, добавив 99,9 мл раствора NaOH, получим концентрацию HCl 10^{-4} моль/л, а pH = 4. В точке эквивалентности (добавлено 100 мл раствора NaOH), смесь становится нейтральной (pH = 7). При дальнейшем

добавлении 0,1 мл раствора NaOH концентрация ионов OH^- в смеси будет равна $\frac{0{,}1 \cdot 0{,}1}{100} = 10^{-4}$ моль/л. При этом, учитывая ионное произведение воды, получим $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$ моль/л, а pH = 10. Аналогичным образом можно показать, что при добавлении избытка NaOH в количестве 1, 10 и 100 мл pH соответственно будет равен 11, 12 и 13. Кривая титрования показана на рис. 46.

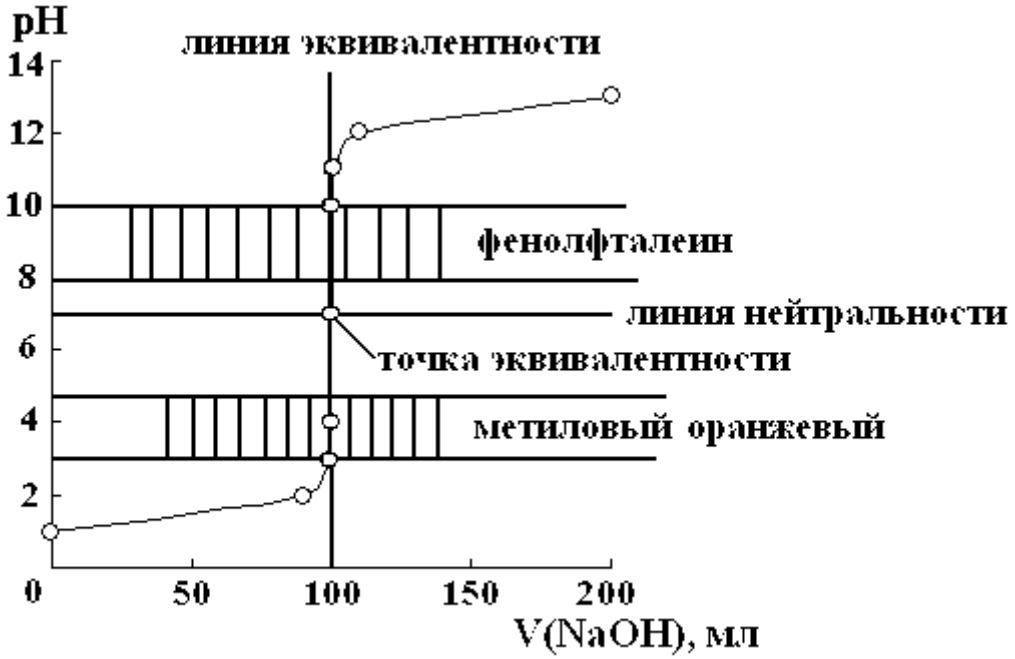


Рис. 46. Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

Рассматривая кривую титрования, отметим две её особенности. Во-первых, точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (pH = 7). Во-вторых, обращает на себя внимание чрезвычайно резкий скачок pH вблизи окончания титрования. В нашем случае он наблюдается в интервале 4 ÷ 10. Если использовать индикатор, который изменяет окраску в этих пределах, то с его помощью можно достаточно точно определить точку эквивалентности и объём титрованного раствора, пошедшего на анализ.

Известные индикаторы, применяемые в методе нейтрализации (метиловый оранжевый, лакмус, фенолфталеин и др.), изменяют окраску в определённых пределах, называемых интервалами перехода индикаторов. Интервал перехода метилового оранжевого соответствует pH 3,1 – 4,4. Ниже pH 3,1 он придаёт раствору красный цвет, в интервале перехода – оранжевый, выше pH 4,4 – жёлтый. Фенолфталеин имеет интервал перехода 8 – 10 (при pH ниже 8 он не даёт окраски, при pH более 10 – ярко-малиновую, а в интервале перехода – слабомалиновую окраску). Нанесение на кривую титрования интервалов перехода показывает, что и фенолфталеин, и метиловый оранжевый пригодны для данных условий титрования (рис. 46).

Выбор индикатора в конкретном анализе определяется составом смеси, образующейся в результате проведения титрования. Например, при титровании слабой кислоты сильным основанием в области до точки эквивалентности раствор представляет собой буферную смесь (слабая кислота и её соль), а точка эквивалентности лежит в слабощелочной области из-за гидролиза образующейся соли слабой кислоты. Поэтому из приведённых индикаторов в данном случае пригоден только фенолфталеин.

Особый интерес представляет собой выбор индикатора при титровании солей слабых кислот сильными кислотами, так как в природной воде одними из основных компонентов являются гидрокарбонаты кальция и магния. По содержанию гидрокарбонат-ионов, эквивалентному содержанию суммы ионов кальция и магния, определяется так называемая карбонатная жёсткость воды. Обычно природная вода средней жёсткости имеет карбонатную жёсткость около 4,5 ммоль/л, а pH около 7.

Рассмотрим, как изменяется pH такой воды при титровании 0,1 н. раствором HCl. Если бы pH раствора определялся только содержанием гидрокарбонатов, то он равнялся бы 8,34. Величина pH = 7 указывает на то, что за счёт растворимости CO_2 в природной воде, в ней содержится карбонатная буферная смесь $CO_2 + HCO_3^-$, которая в основном и определяет нейтральный характер воды. Расчёт pH этой смеси проводится по уравнению:

$$pH = pK_1 - \lg \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}.$$

Величина pK_1 угольной кислоты составляет 6,35. Расчёт показывает, что в данных условиях $[CO_2]$ = 1,00 ммоль/л. При титровании протекает реакция

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2,$$

в результате которой содержание CO_2 в титруемой смеси постепенно увеличивается, а гидрокарбонат-ионов снижается. В точке эквивалентности содержание CO_2 становится равным исходному суммарному содержанию $CO_2 + HCO_3^-$, то есть 1 + 4,5 = 5,5 ммоль/л. Дальнейшее добавление соляной кислоты снижает pH за счёт её избытка. В таблице 17 приведены результаты расчёта, а на рис. 47 соответствующая кривая титрования.

Таблица 17. **Изменение pH при титровании природной воды 0,1 н. раствором HCl**

(pH = 7, карбонатная жёсткость 4,5 ммоль/л)

Добавлено HCl, мл	$\frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]}$	pH
0,00	0,22	7,00
1,00	0,57	6,59
2,00	1,20	6,27
3,00	2,67	5,92
4,00	10,0	5,35
4,40	54,0	4,62
4,44	90,7	4,39
4,50 (точка эквивалентности)	$[CO_2] = 5{,}5\cdot10^{-3}$	4,31
4,55	$[H^+] = 5{,}0\cdot10^{-5}$	4,30
4,60	$[H^+] = 1{,}0\cdot10^{-4}$	4,00
5,50	$[H^+] = 1{,}0\cdot10^{-3}$	3,00
6,50	$[H^+] = 2{,}0\cdot10^{-3}$	2,70

В качестве индикатора для данного титрования можно использовать метиловый оранжевый, так как интервал его перехода соответствует скачку на кривой титрования. Однако точка эквивалентности лежит вблизи жёлто-оранжевой границы интервала перехода индикатора, а от красно-оранжевой отстоит достаточно далеко. Поэтому во избежание ошибки, приводящей к завышению результата анализа, титрование необходимо заканчивать в то время, когда раствор приобретает оранжевую, а не красную окраску.

Рис. 47. Кривая титрования карбонатной жёсткости воды

Характеристиками природных и сточных вод, определяемых методом кислотно-основного титрования, являются щёлочность и кислотность.

Щёлочностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, то есть с ионами водорода. К этим веществам относятся:

1) сильные основания, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием гидроксид-ионов (NaOH, KOH и т. д.);

2) слабые основания – гидроксид аммония, анилин и др.;

3) анионы слабых кислот HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HS^-, S^{2-}, анионы гумусовых кислот. Эти анионы в водных растворах гидролизуются с образованием гидроксид-ионов, например, $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$.

В конце титрования второй и третьей групп веществ образуется избыток ионов водорода, и поэтому при определении щёлочности применяются индикаторы, интервал перехода которых лежит в слабокислой области, например метиловый оранжевый.

Кислотностью называется содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными основаниями (NaOH, KOH), то есть с гидроксид-ионами. К этим веществам относятся:

1) сильные кислоты, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием ионов водорода (HCl, HNO_3 и др.);
2) слабые кислоты – уксусная, сернистая, угольная, сероводородная и др.;
3) катионы слабых оснований – ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований и т. д. Соединения, содержащие эти катионы, гидролизуются с образованием ионов водорода.

В конце титрования второй и третьей групп веществ образуются гидроксид-ионы, например, при гидролизе ацетат-иона:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + OH^-.$$

Поэтому для определения общей кислотности воды надо применять индикаторы, интервал перехода которых лежит в слабощелочной области, например фенолфталеин.

При титровании мутных и окрашенных растворов применение индикаторов вызывает затруднения из-за маскировки их цвета. Поэтому титрование таких растворов проводят другими методами, например, потенциометрическим, где скачок титрования и точка эквивалентности фиксируются по показаниям приборов – иономеров.

Методы окисления-восстановления (редоксметрия). В редоксметрии используются окислительно-восстановительные реакции, связанные с переходом электронов от одного вещества к другому. Окислительно-восстановительным титрованием определяется содержание в воде веществ, которые могут существовать в нескольких степенях окисления, например, Fe^{3+} и Fe^{2+}, I_2 и I^-, Mn^{2+} и MnO_4^-, Cr^{3+} и CrO_4^{2-} и т. д., а также органические вещества.

Чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной пары (E^0), тем более сильным окислителем является её окисленная форма и тем более слабым восстановителем восстановленная форма. Наиболее сильным из всех окислителей является F_2 (E^0 = +2,87 В). К числу сильных окислителей относятся MnO_4^- в кислой среде (E^0 = +1,51 В), $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде (E^0 = +1,33 В), Cl_2 (E^0= +1,36В). Наиболее сильными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, AsH_3, V^{2+}, Ti^{3+}, S^{2-}, Sn^{2+}, некоторые органические вещества. Применимость каждого конкретного окислителя или восстановителя для

химического анализа определяется сопоставлением стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. При этом, чем больше разница в величине потенциалов пар, тем активнее проходит окислительно-восстановительная реакция, что и определяет её использование в титриметрическом анализе.

В окислительно-восстановительных процессах может принимать участие и растворитель – вода, отдавая или присоединяя электроны. Например, при окислении веществ перманганатом калия в кислой среде: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$, ион водорода (окисленная форма) принимает электроны и образует восстановленную форму – атом водорода, входящий в состав продукта – воды. Поэтому в окислительно-восстановительных процессах в водных растворах большую роль играет реакция среды.

Кривые редоксметрического титрования рассчитываются с использованием уравнения Нернста и представляют собой зависимость потенциала от добавленного раствора титранта. На рис. 48 показана кривая титрования при определении ионов Fe^{2+} титрованием перманганатом калия в кислой среде:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Кривые титрования редоксметрии имеют такой же вид, что и в кислотно-основном титровании. На них имеется резкий скачок вблизи точки эквивалентности. В качестве индикаторов в редоксметрии используются окислительно-восстановительные индикаторы, наиболее распространёнными из которых являются дифениламин (E^0 = +0,76 В), фенилантраниловая кислота (E^0 = +1,08 В) и некоторые другие. Интервал перехода индикаторов лежит в пределах $E^0 \pm 0{,}025$ В. Для определения содержания Fe^{2+} титрованием перманганатом калия в кислой среде из двух приведённых индикаторов применима фенилантраниловая кислота, так как её интервал перехода лежит в области скачка на кривой титрования, и неприменим дифениламин (рис. 48).

В некоторых случаях использовать индикаторы нет необходимости. Раствор титранта перманганата калия ($KMnO_4$) окрашен в красно-фиолетовый цвет, а анализируемый раствор, содержащий ионы Fe^{2+}, практически бесцветен. В процессе титрования происходит обесцвечивание добавляемого титранта, а после достижения точки эквивалентности первая же его избыточная кап-

ля окрашивает смесь в бледно-розовый цвет, что указывает на окончание процесса титрования. Это так называемое безындикаторное титрование.

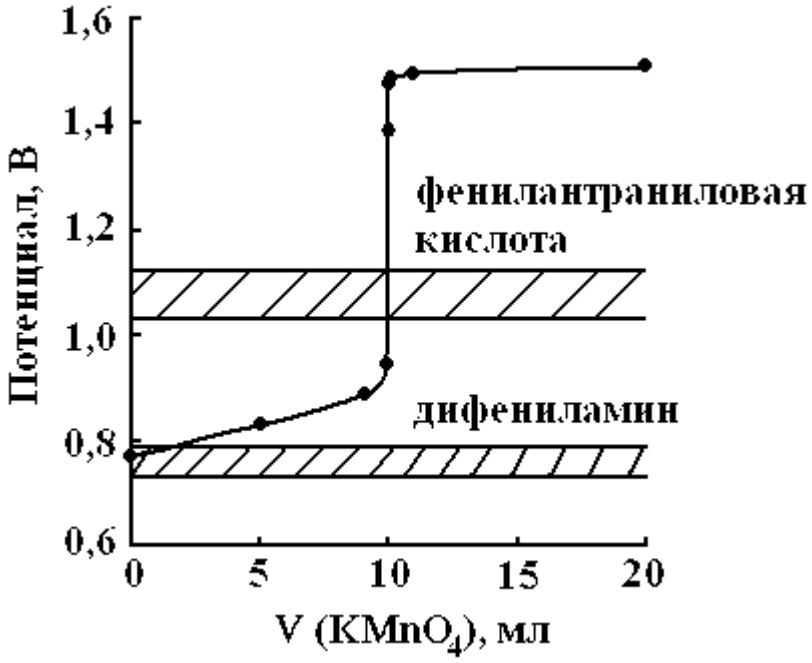


Рис. 48. Кривая титрования раствора $FeSO_4$ раствором $KMnO_4$ (при $[H^+]$ = 1 моль/л)

Реакции, идущие при окислительно-восстановительном титровании, как правило, протекают медленно. Для их ускорения используются различные приёмы (нагревание, введение катализаторов). При анализе природных и сточных вод методом редоксметрии определяется содержание растворённого кислорода, активного хлора, суммы восстановителей (химическое потребление кислорода).

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Её обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление. Так как содержание в воде неорганических восстановителей можно точно определить специальными методами, то, вычитая из общего значения ХПК расход окислителя, соответствующий содержанию в воде неорганических восстановителей, можно по разности

с достаточной точностью найти содержание органических веществ в исследуемой воде.

Из всех известных окислителей наиболее эффективным при определении ХПК как природных, так и сточных вод является дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) в 18 н. (разбавление 1:1) серной кислоте:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Окисление органических веществ дихроматом калия ускоряется в присутствии катализатора Ag_2SO_4. При этом большинство органических веществ окисляется на 95 - 100 %, например, масляная кислота на 96,1 % (без катализатора на 71,8 %), о-крезол на 95,8 % (без катализатора на 83,2 %), уксусная кислота на 95,1 % (без катализатора всего на 2,4 %).

ХПК может быть определено применением в качестве окислителя перманганата калия в кислой или щелочной среде. При этом окисление органических веществ проходит менее полно, чем дихроматом калия. При анализе сточных вод этот метод в настоящее время не применяется. Перманганатный метод определения ХПК можно использовать при анализе чистых природных вод, так как качественный состав органических компонентов этих вод довольно постоянен.

Содержание растворённого кислорода определяют преимущественно в чистых водах, а также в сточных водах, прошедших химическую или биохимическую очистку. Содержание кислорода в воде выражают в мг/л или в % по отношению к равновесной концентрации кислорода при данной температуре. Наиболее употребим для определения кислорода йодометрический метод Винклера, заключающийся в том, что в анализируемую пробу воды вводят соль марганца (II) и щёлочь. Образующийся осадок гидроксида марганца (II) окисляется в воде кислородом и превращается в гидрат оксида марганца (IV), нерастворимый в воде:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2(n\text{-}1)H_2O = 2MnO_2 \cdot nH_2O.$$

Далее добавляют избыток серной кислоты и йодид калия, при этом осадок растворяется:

$$MnO_2 \cdot nH_2O + 4H^+ + 2I^- = Mn^{2+} + I_2 + (n\text{-}2)\ H_2O.$$

Выделившийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия методом прямого титрования:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

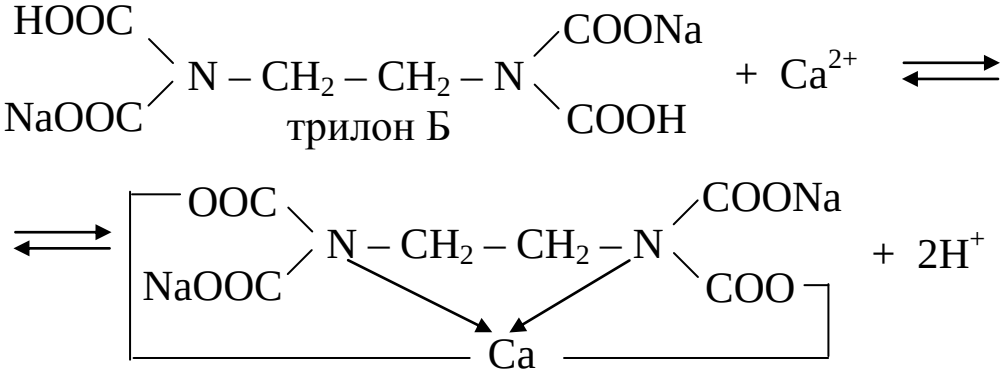
Индикатором данной реакции является крахмал, который с молекулярным йодом образует комплекс синего цвета. Точку эквивалентности определяют по исчезновению синей окраски раствора.

Под термином **«активный хлор»** понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2, хлорноватистой кислоты HClO, гипохлорит-ионов ClO^- и некоторых других хлоросодержащих веществ. При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней йодида калия все эти вещества выделяют молекулярный йод.

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-;$$
$$HClO + 2I^- + H^+ = I_2 + Cl^- + H_2O;$$
$$ClO^- + 2I^- + 2H^+ = I_2 + Cl^- + H_2O.$$

Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия с индикатором крахмалом. Содержание «активного хлора» выражают в мг/л в пересчёте на хлор.

Комплексонометрическое титрование. В титриметрии используются реакции, приводящие к образованию комплексных соединений. В настоящее время нашли широкое применение аминополикарбоновые кислоты, получившие название комплексонов, а метод с их использованием назван комплексонометрией. Наибольшее практическое значение из комплексонов имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) или её динатриевая соль (ЭДТА), которую часто называют комплексоном III или трилоном Б. Трилон Б образует растворимые комплексные соли с ионами металлов, например с Ca^{2+} и Mg^{2+}, согласно уравнению:



кальций-трилоновый комплекс

Образующиеся комплексные соединения очень прочны. $pK_{уст}$ трилона Б ($pK_{уст}$= -lg $K_{уст}$) с Ca^{2+}- 10,7; с Mg^{2+}- 8,69; с Fe^{3+}- 25,1.

Почти со всеми ионами металлов в различных условиях образуются комплексные соединения определённого состава при соотношении ион металла – комплексон = 1:1.

Кривые титрования в комплексонометрии строят так же, что и в кислотно-основном методе, откладывая на оси ординат pMe = -lg [Me^{n+}], где [Me^{n+}] – концентрация титруемого катиона, а на оси абцисс – объём израсходованного на титрование раствора комплексона. Для фиксирования точки эквивалентности используют металл-индикаторы – органические красители, образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс металла с комплексоном. Наиболее известным индикатором является эриохром чёрный (хромоген чёрный ЕТ-00). При pH 7 - 11 анион индикатора имеет синий цвет, а его комплекс с металлом – красный. При введении хромогена чёрного в раствор, содержащий ионы металлов, раствор окрашивается в красный цвет. При титровании этого раствора трилоном Б, который с ионом металла образует бесцветный комплекс, точка эквивалентности фиксируется по переходу красной окраски раствора в синюю, что указывает на полное связывание иона металла с комплексоном и образование аниона хромогена чёрного. Комплексонометрией определяется общая жёсткость воды, то есть общее содержание в ней ионов кальция и магния.

Метод осаждения. Метод осаждения в титриметрии основан на использовании реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений. При этом необходимыми условиями являются: 1) осадок должен быть практически нерастворимым; 2) осадок должен образовываться быстро; 3) должна быть возможность фиксации точки эквиваленьности.

При построении кривых титрования для расчётов используют значения констант произведения растворимости, а сам расчёт проводится аналогично тому, что и при кислотно-основном титровании. Кривые титрования представляют собой зависимость отрицательного десятичного логарифма концентрации определяемого иона от объёма добавленного титранта. Скачок на кривой титрования проявляется тем сильнее, чем выше концентрация раствора и чем ниже константа произведения растворимости. В качестве индикаторов используются соединения, спо-

собные образовывать малорастворимые окрашенные осадки с ионами раствора титранта. Точка эквивалентности определяется по моменту образования этих осадков, когда определяемый ион уже оттитрован.

Метод осаждения при анализе воды используется для определения содержания хлорид-ионов (метод Мора). В качестве титранта используют раствор $AgNO_3$ концентрацией 0,01 – 0,05 моль/л, а индикатором является раствор хромата калия K_2CrO_4. При титровании протекают следующие реакции:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow \text{(белый)}$$

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \text{(красно-коричневый).}$$

Добавление раствора титранта $AgNO_3$ к анализируемой воде приводит к образованию белого коллоидного раствора AgCl. При этом вследствие большей растворимости осадок хромата серебра не выпадает. После оттитровывания всех хлорид-ионов (точка эквивалентности) первая же капля раствора $AgNO_3$ вызывает образование осадка Ag_2CrO_4, и смесь приобретает кремовый цвет (цвет топлёного молока).

Титриметрическое определение хлорид-ионов проводится только в нейтральной или слабощелочной среде, так как Ag_2CrO_4 растворим в кислотах, что не позволяет зафиксировать точку эквивалентности в кислой среде. Метод Мора применим для определения хлорид-ионов только в достаточно чистых природных водах. В случае сточных вод, содержащих взвешенные или окрашенные частицы, он неприменим, и тогда используются инструментальные методы анализа, например, потенциометрия.

5.3. Инструментальные методы анализа

5.3.1. Потенциометрия

Потенциометрия – ряд методов анализа, основанных на измерении электродных потенциалов и электродвижущих сил гальванических элементов. Большое применение потенциометрические измерения нашли при определении величины pH, которая является важнейшей характеристикой водных растворов, а также содержания в них различных ионов. В потенциометрии используют электрохимическую цепь, составленную из электрода сравнения и индикаторного электрода. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации определяемых ионов согласно уравнению Нернста. При измерении pH в качестве ин-

дикаторного электрода используется так называемый стеклянный электрод. Потенциал электрода сравнения не зависит от концентрации определяемого иона и в процессе анализа остаётся постоянным. В качестве электрода сравнения в потенциометрии наиболее часто используют хлорсеребряный электрод. Потенциал стеклянного электрода ($E_{ст}$) описывается уравнением:

$$E_{ст} = E^0_{ст} - \frac{2{,}3RT}{F} pH \text{ или при 25 °C } E_{ст} = E^0_{ст} - 0{,}059\,pH ,$$

где $E^0_{ст}$ – стандартный потенциал стеклянного электрода, F – число Фарадея.

ЭДС цепи, составленной из стеклянного и хлорсеребряного электродов, равна:

$$E = E^0_{хс} - E^0_{ст} + \frac{2{,}3RT}{F} pH .$$

Так как $E^0_{ст}$ и $E_{хс}$ – величины постоянные, то

$$pH = \frac{F}{2{,}3RT}(E + E^0_{ст} - E_{хс}) ,$$

а следовательно, величина pH линейно зависит от электродвижущей силы. Это положено в основу конструрирования специальных приборов – потенциомеров-иономеров, которые в настоящее время используются в каждой аналитической лаборатории. Помимо стеклянного электрода с водородной функцией существуют другие ионселективные электроды, позволяющие определять содержание в воде таких ионов как Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^-, F^-, Cl^- и т. д.

Для измерения pH или содержания иных ионов существует два типа потенциометрических измерений:

1) прямая потенциометрия, используемая для определения концентрации ионов по измеренным значениям электродного потенциала и электродвижущей силы;

2) потенциометрическое титрование, используемое для нахождения точки эквивалентности в реакциях нейтрализации, осаждения, окислительно-восстановительных и комплексообразования.

Потенциометрическое титрование кислот и оснований основано на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного стеклянного электрода в процессе реакции нейтрализации. Титрование проводят следую-

щим образом. В раствор, содержащий, например, кислоту, помещают стеклянный и хлорсеребряный электроды, затем из бюретки в раствор постепенно добавляют титрованный раствор щёлочи. Снижение концентрации ионов водорода в растворе в результате реакции нейтрализации изменяет электродвижущую силу, а следовательно, увеличивает pH раствора. Результаты титрования представляют в виде зависимости ЭДС или pH от объёма раствора титранта, которая называется кривой потенциометрического титрования. В идеале кривые потенциометрического титрования аналогичны расчётным кривым титрования (рис. 49).

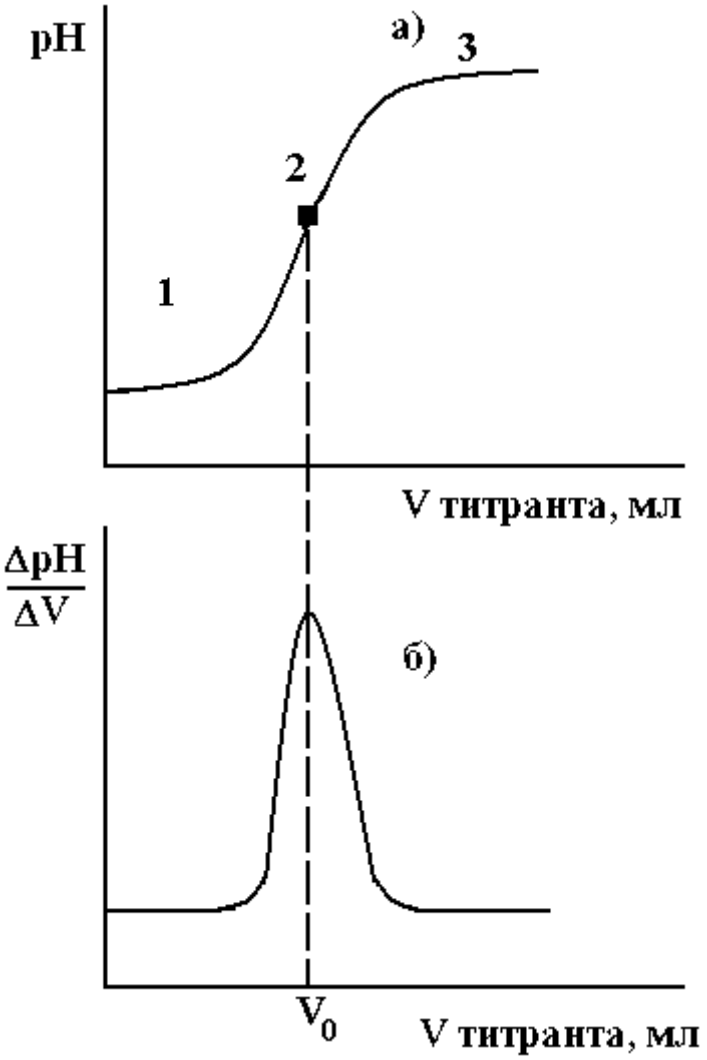


Рис. 49. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые потенциометрического титрования.
V_0 – точка эквивалентности

Они содержат три участка, два из которых (первый и третий) показывают медленное изменение pH, а средний – быстрое,

что является скачком титрования. При анализе природной воды скачки на кривых титрования могут быть выражены слабее, чем в случае растворов, приготовленных на дистиллированной воде, так как в ней содержатся слабые электролиты и их соли. Снижению величины скачка способствует и достаточно низкое содержание электролитов. Поэтому для точного определения точки эквивалентности используют метод построения дифференциальных кривых титрования в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$. Максимумы на таких кривых соответствуют точкам эквивалентности.

Таким образом, иономеры в методе потенциометрического титрования играют ту же роль, что индикаторы в титриметрии. Однако возможности потенциометрии шире, так как позволяют выделять на кривых ряд скрытых скачков титрования и химическую природу веществ, содержащихся в анализируемой воде. Кроме того, этот метод позволяет проводить анализ мутных и окрашенных растворов, что невозможно в классической титриметрии.

5.3.2. Фотометрия

Фотометрический метод анализа основан на избирательном поглощении электромагнитных излучений различных участков спектра однородной системой. Если использовать монохроматические излучения, то такой метод называется абсорбционной спектроскопией или спектрофотометрией. В случае проведения анализа в видимой части спектра (380 - 760 нм), метод носит название фотоэлектроколориметрии («color» – окраска). В практике аналитических лабораторий, в частности при анализе воды, благодаря простоте эксперимента, экспрессности, высокой чувствительности и достаточной селективности, этот метод широко используется.

Фотоэлектроколорометрически обычно анализируются растворы окрашенных веществ. Однако собственную окраску водным раствором придаёт ограниченное число веществ. Поэтому в фотоэлектроколориметрии используют различные химические реакции образования соединений, которые поглощают излучение. Чаще всего используют реакции комплексообразования.

Закономерности светопоглощения растворами. При прохождении монохроматического излучения через раствор проис-

ходит его взаимодействие с электронными оболочками атомов растворённого вещества, и часть излучения поглощается. В результате интенсивность прошедшего через раствор света J_c становится ниже интенсивности падающего J_o ($J_o > J_c$). Чем больше толщина поглощающего слоя в растворе l и чем выше в нём концентрация поглощающего вещества C, тем менее интенсивным становится выходящий из раствора световой поток. Закономерность светопоглощения описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$J_c = J_o \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$$

или в логарифмической форме

$$D = \lg \frac{J_o}{J_c} = \varepsilon \cdot l \cdot C ,$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения. Величину $D = \lg \frac{J_o}{J_c}$ называют оптической плотностью раствора. Другим способом выражения светопоглощения является прозрачность или пропускание раствора Т:

$$T = \frac{J_c}{J_o} .$$

Оптическая плотность и пропускание связаны между собой:

$$D = -\lg T .$$

Обычно толщина поглощающего слоя выражается в см, а концентрация вещества в моль/л. При C = 1 моль/л и l = 1 см ε представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора, помещённого в кювету толщиной 1 см. Молярный коэффициент светопоглощения является основной характеристикой поглощения вещества. Величина ε зависит от химической природы вещества и длины волны света, при которой проводится измерение. Абсолютная величина ε имеет большое значение для оценки чувствительности анализа. При проведении фотометрических анализов обычно предварительно выбирают длину волны, при которой величина ε, а следовательно, и оптическая плотность D были бы максимальными. Обычно значения ε для веществ, анализирующихся в фотоэлектроколориметрии, имеют порядок 10^2 - 10^4, что позволяет определять содержание в воде ионов в концентрации 10^{-3} - 10^{-4} моль/л, а иногда и ниже.

Существует три способа расчёта концентрации определяемого вещества по величине измеренной оптической плотности.

1) На основании измерений значений оптической плотности ряда эталонных растворов $D_{эт}$ с известной концентрацией $C_{эт}$ определяемого вещества строится калибровочный график (рис. 50). Определив значение оптической плотности исследуемого раствора D_x, в аналогичных условиях по калибровочному графику находят концентрацию C_x определяемого вещества.

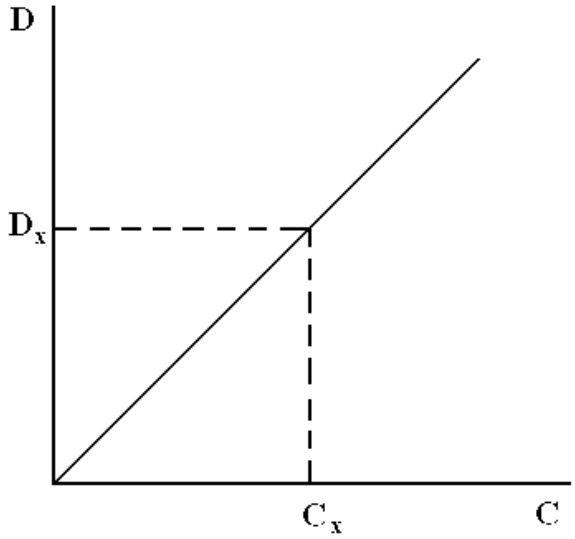


Рис. 50. Калибровочный график

2) Концентрацию определяемого вещества C_x находят по прямопропорциональной зависимости её с оптической плотностью в сравнении с эталонным (эт) раствором

$$\frac{D_x}{D_{эт}} = \frac{C_x}{C_{эт}}.$$

3) Концентрацию определяемого вещества C_x находят по формуле $C_x = \frac{D_x}{\varepsilon \cdot l}$, если известен молярный коэффициент светопоглощения определяемого вещества.

Способом с построением калибровочного графика пользуются при проведении большого количества (массовых) анализов проб воды. Другие способы расчёта C_x используются при проведении единичных анализов.

Для проведения анализа используются приборы – фотоэлектроколориметры. В настоящее время широко применяют

приборы марки КФК (КФК-2, КФК-3). На панели прибора КФК-2 имеются две шкалы. По одной из них проводится отсчёт величины оптической плотности D, а по другой пропускания T. При проведении измерений сначала кювета с раствором, содержащим все компоненты кроме анализируемого вещества, помещается в фотоэлектроколориметр, выбираются длина волны, при которой проводятся измерения, и диапазон чувствительности. Стрелка прибора устанавливается в начало шкалы (D = 0, T = 100 %). Затем в прибор помещается кювета с исследуемым раствором, и по показанию стрелки определяется его оптическая плотность или пропускание.

Фотоэлектроколориметрическим методом обычно проводят определение содержания в воде ионов металлов, способных образовывать окрашенные комплексные соединения с органическими и неорганическими веществами (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} и другие ионы тяжёлых металлов).

Контрольные вопросы

1. В чём заключается сущность гравиметрического метода? Для каких целей гравиметрия используется при анализе воды?
2. Охарактеризуйте условия проведения титриметрического анализа.
3. В чём заключается приём титрование? Назовите и охарактеризуйте способы титрования.
4. В чём заключается сущность метода нейтрализации? Для определения каких веществ в воде он используется?
5. Что такое кривая титрования? Приведите примеры кривых титрования по методу нейтрализации.
6. Охарактеризуйте метод редоксметрии. Для каких целей он используется при анализе воды?
7. В чём заключается метод комплексонометрического титрования, и для каких целей он применяется при анализе воды?
8. Содержание каких компонентов воды определяется методом осаждения? Каковы условия его применимости?
9. В чём заключается сущность метода потенциометрии? Назовите и охарактеризуйте его типы.
10. Охарактеризуйте метод фотометрического анализа. Для каких определений он используется при анализе воды?

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

6.1. Классификация примесей воды по фазово-дисперсному состоянию

Необходимость очистки воды от содержащихся в ней примесей возникает в том случае, когда качество воды природных источников не удовлетворяет предъявляемым требованиям. При этом кондиционирование воды осуществляется путём выбора методов её обработки.

Общими и характерными признаками загрязняющих воду веществ являются формы нахождения их в воде. Л. А. Кульский в основу принципа группировки примесей воды и технологических приёмов водоочистки предложил понятие о фазовом состоянии веществ в воде. Это состояние характеризуется дисперсностью веществ и определяет закономерности, которым подчиняются процессы, протекающие в водной среде.

Предложенный Л. А. Кульским принцип позволяет объединить в несколько групп разнообразные по физическим и химическим характеристикам примеси природных, технических и сточных вод и научно обосновать технологические приёмы водообработки. На основании общей классификации дисперсных систем и реального состава вод была разработана классификация примесей воды на основе их фазово-дисперсного состояния, положенная в основу технологии очистки воды (таблица 18).

Научно обоснованные технологические приёмы водообработки согласно этой классификации строятся на основе следующих исходных положений.

1) Фазово-дисперсное состояние примесей воды обусловливает их поведение в процессе водообработки.

2) Каждому фазово-дисперсному состоянию примесей отвечает совокупность методов воздействия, позволяющая достичь требуемых качественных показателей воды (кондиций) изменением этого состояния или без изменения его.

Природные, технологические и сточные воды, как правило, содержат не только одну из приведённых групп примесей. В реальных водах чаще всего присутствуют все четыре группы примесей и поэтому они являются **полидисперсными** системами.

Таблица 18. **Классификация примесей воды по фазово-дисперсному состоянию**

Группа	Характеристика веществ по фазово-дисперсному состоянию	Тип дисперсной системы
I	Взвешенные в воде вещества (от высокодисперсных взвесей до крупных частичек), а также бактериальные взвеси и другие биологические загрязнения.	Грубодисперсные
II	Гидрофильные и гидрофобные коллоидные системы, высокомолекулярные вещества и детергенты, способные в зависимости от условий, менять свою агрегативность.	Коллоидные
III	Молекулярные растворы.	Молекулярно-дисперсные
IV	Растворы электролитов.	Молекулярно-дисперсные

Используя особенности, характеризующие каждую группу примесей, можно находить эффективные методы удаления всего комплекса находящихся в воде примесей небольшим числом, соответствующим образом скомпонованных элементов очистных сооружений. При проектировании водоочистных станций использование этого принципа помогает определить главные элементы очистных сооружений, компоновать их, а также подбирать реагенты и соответствующие процессы очистки.

6.2. Методы обработки воды и технологические схемы её кондиционирования

Технологические схемы, предусматривающие компоновку очистных сооружений, включают обычно процессы удаления веществ, относящихся к нескольким группам их классификации по фазово-дисперсному состоянию. При составлении схем водообработки следует выбирать методы и режимы, наиболее эффективные для удаления примесей каждой из групп.

Для удаления из воды грубодисперсных примесей I группы веществ рекомендуются следующие процессы: механическое разделение в гравитационном поле (отстаивание) или под действием центробежных сил (центрифугирование), фильтрование через пористые загрузки и мелкие сетки, адгезия на высокодисперсных и зернистых материалах, а также гидроксидах алюминия и железа, глинистых минералах, высокомолекулярных соединениях, агрегация флокулянтами, флотация примесей, бактерицидное воздействие (для патогенных микроорганизмов). Комплекс очистных сооружений, обеспечивающий протекание большинства этих процессов, включает необходимые типовые элементы, а именно: смесители, камеры-хлопьеобразователи, отстойники (осветлители), фильтры (при двухступенчатой очистке) и контактные фильтры и осветлители (при одноступенчатой).

Для удаления примесей II группы веществ наиболее эффективным является окисление органических коллоидных веществ и высокомолекулярных соединений, адгезия и адсорбция их на гидроксидах алюминия и железа, агрегация флокулянтами, вирулицидное воздействие (для вирусов). Комплекс очистных сооружений, необходимых для осуществления этих процессов, состоит из типовых элементов, используемых при одноступенчатой или двухступенчатой схемах очистки.

При удалении молекулярно-растворимых веществ III группы применяют следующие процессы: десорбцию летучих соединений, окисление органических веществ, адсорбцию на активированном угле и других сорбентах, экстракцию органическими растворителями, отгонку паром и др. Так как данные методы специфичны, то здесь используется аппаратура специального назначения.

Для удаления электролитов – веществ IV группы- необходимо использовать процессы с участием ионов: перевод в малодиссоциированное (нейтрализация, комплексообразование) или малорастворимое состояние; ионный обмен (H- или Na-катионирование, OH-анионирование); разделение изменением фазового состояния воды с переводом её сначала в газообразное, а затем в жидкое состояние (дистилляция); перевод воды в твёрдое, а затем снова в жидкое состояние (вымораживание); перераспределение электролитов в жидкой фазе (мембранные методы

обратный осмос и электродиализ). Установки, предназначенные для этих процессов, могут дополнять основные очистные сооружения.

Технологические схемы кондиционирования воды и принципы их компоновки. При разработке технологических схем улучшения качества воды прежде всего устанавливается целевое назначение воды, то есть требования к ней по физическим, химическим и бактериологическим показателям. Важным этапом при этом является правильная оценка источника водоснабжения. Определяются примеси воды, обуславливающие её запах, цветность, мутность, жёсткость и т. д., а также изучаются химические и биологические процессы, протекающие в водоёме.

Существуют общие положения, которыми руководствуются при выборе схем очистки воды, подборе элементов очистных сооружений и их компоновке. Так, при подготовке питьевой воды в случае, если забор её проводится из открытых водоёмов, воду обычно осветляют, обесцвечивают и обеззараживают. Если источником водоснабжения являются подземные воды или вода чистых прудов и озёр, то её обработка заключается только в обеззараживании.

При устройстве хозяйственно-питьевого водоснабжения сооружения для очистки воды должны в конечном итоге отвечать требованиям ГОСТа. Для обеспечения этих требований необходимо проведение следующих основных операций.

1) Предварительное отстаивание в тех случаях, когда вода забирается из водоёма, представляющего собой естественный отстойник (водохранилище, озеро, пруд).

2) Обработка воды растворами реагентов – $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, полиакриламида с целью коагулирования коллоидно-дисперсных частиц, содержащихся в воде. Если вода имеет низкую щёлочность, не обеспечивающую нормальное протекание процессов коагуляции, то воду искусственно подщелачивают (обычно добавлением гашёной извести $Ca(OH)_2$).

3) Смешение реагентов с очищаемой водой в смесителе в течение 1 - 2 минут.

4) Хлопьеобразование в течение 6 - 30 минут (в зависимости от типа смесителя).

5) Осветление воды путём осаждения из неё основной массы взвешенных частиц и частично бактерий. Процесс проводится в отстойниках, вертикальных или горизонтальных, или же в осветлителях, работающих по принципу пропуска воды через взвешенный осадок.
6) Фильтрование через скорые песчаные фильтры для окончательного осветления воды и задержания бактерий.
7) Хлорирование – обеззараживание добавлением Cl_2 до полного уничтожения бактерий при помощи приборов – хлораторов, устанавливаемых в отдельных помещениях (хлораторных). Хлор вводится в воду или после фильтрования, или дважды – перед осветлением воды и после фильтров перед поступлением её в резервуары чистой воды. В последнее время вместо хлорирования практикуется озонирование воды – добавление в неё O_3, вырабатываемого приборами – озонаторами.
8) При наличии в воде запахов и привкусов (особенно хлорфенольных) для их устранения проводится аммонизация – добавление в воду аммиака. Удаление запахов и привкусов может быть осуществлено добавлением в воду порошкообразного активированного угля, вводимого непосредственно перед фильтрами.

Таким образом, водоочистная станция представляет собой объединённую систему сооружений, на которых проводится ряд последовательных операций по очистке воды.

6.2.1. Сорбционные методы

Удаление из воды молекулярно-дисперсных частиц проводится методами, которые носят название сорбционных и мембранных. К сорбционным относят адсорбционные, основой которых является или поглощение примесей из воды поверхностью адсорбентов, или перераспределение концентраций этих веществ между водой и какой-либо другой жидкостью или газом. В последнем случае процесс называется **абсорбцией**. Примером абсорбции является растворение в воде газообразных компонентов воздуха.

Сорбционное извлечение примесей из воды используется в случае, когда эти примеси являются токсичными, а их концентрации превышают ПДК. К таким примесям относятся различные органические вещества (фенолы, хлорфенолы, пиридин и др.), ионы тяжёлых металлов, компоненты минеральных удобре-

ний – нитраты и т. д. Формирование состава содержащих их вод проходит при сбросе стоков, фильтрации воды с полей, с выпадением осадков и т. д. Кроме того, с целью улучшения цветности воды сорбционные методы используются при удалении из неё веществ природного происхождения (гумусовых кислот).

Адсорбционная очистка воды от малодиссоциированных соединений или неэлектролитов проводится с использованием адсорбентов неполярной или слабополярной химической природы. Широкое применение в качестве адсорбентов нашли активированные угли. Активированные угли выпускаются в виде зёрен неправильной формы и отличаются природой, способом получения и гранулометрическим составом. Используются марки угля ПФС, АГ-5, СКД-15, КАД-йодный, КАУ и другие. Широкое применение нашёл уголь марки БАУ (берёзовый активированный уголь), полученный обработкой берёзовой древесины при повышенной температуре (> 600 °С) без доступа воздуха. Угли имеют пористую структуру, с очень высокоразвитой удельной поверхностью, которая может достигать сотен и даже тысяч $м^2/г$. Активными адсорбентами также являются силикагель, пористые кристаллы минералов цеолитов, глинистые минералы: монтмориллонит, нонтронит и др.

Процесс адсорбции вредных веществ из воды может осуществляться двумя способами – периодическим и непрерывным. В первом случае определённое количество адсорбента смешивается с определённым объёмом очищаемой воды и при перемешивании образовавшейся системы проводится процесс адсорбции. О количестве поглощённого из раствора вещества судят по разнице его содержания в исходной воде и в момент отбора пробы. На основании данных строят зависимость количества адсорбированного вещества (удельная адсорбция (Г)) от времени процесса (τ) (рис. 51 а).

Более широко используются процессы сорбции в непрерывном режиме в динамических условиях. Для этого используют специальные колонны, которые заполняются сорбентом. В колонны сверху или снизу подаётся вода, содержащая примеси, которые подлежат удалению. Вытекающий из колонны раствор периодически или непрерывно с помощью специальных приборов

анализируется на содержание поглощаемого вещества. Результаты эксперимента выдаются в виде выходных кривых (рис. 51 б).

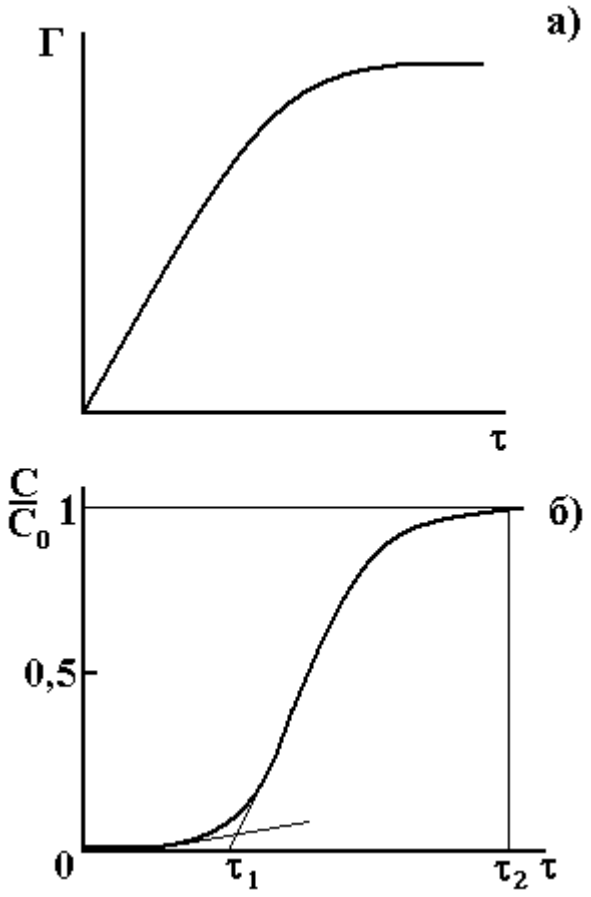


Рис. 51. Кинетические кривые сорбции

Кривые имеют S-образный вид с двумя ветвями, параллельными оси абсцисс и с одной наклонной. Время от начала процесса до времени τ_1 отвечает положению, когда поглощаемое адсорбентом вещество удаляется из воды практически до концентраций ниже чувствительности метода, применяемого для его анализа. После достижения времени τ_1 начинается «проскок» вещества, и его содержание в воде постепенно увеличивается вплоть до времени τ_2, когда содержание вещества в исходной и прошедшей через колонну воде выравнивается. Это указывает на насыщение поверхности адсорбента молекулами адсорбата и полную неэффективность дальнейшей очистки. Обычно процесс адсорбционной очистки проводят до начала «проскока» или до тех пор, пока содержание вещества в очищенной воде не сравняется с его ПДК.

Регенерация адсорбентов после их использования проводится различными методами. Если адсорбат связывается с адсорбентом не очень прочными взаимодействиями (физическая сорбция), то достаточно эффективным средством является термическая регенерация (повышение температуры), при которой проходит обратный адсорбции процесс – десорбция. Если же адсорбируемое вещество прочно связывается с адсорбентом, то для регенерации последнего необходимы более интенсивные приёмы – промывка адсорбентов растворами окислителей, сильный нагрев (до нескольких сотен градусов Цельсия) в атмосфере инертного газа в течение нескольких часов и другие приёмы.

Удаление из воды ионизированных примесей может быть осуществлено реакциями ионного обмена. В процессах очистки могут быть использованы ионообменники неорганической и органической природы. Из неорганических ионообменников наиболее важными представителями являются цеолиты и глинистые минералы.

Цеолиты – алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов с общей формулой $Me_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион щелочного или щелочноземельного металла, n – его заряд. Цеолиты имеют трёхмерную сетчатую структуру в виде жёсткой кристаллической решётки со значительными (до 0,7 мкм) расстояниями между узлами решётки. Они обладают высокими избирательными свойствами по отношению к крупным катионам щелочных (Rb^+, Cs^+), некоторых щелочноземельных (Sr^{2+}) и тяжёлых (Pb^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, Zn^{2+} и др.) металлов. Цеолиты могут быть использованы при очистке сточных вод и технологических растворов от радиоактивных изотопов, тяжёлых металлов, веществ биогенного происхождения, например ионов NH_4^+, а также ряда органических соединений и для умягчения воды.

Перспективными ионообменниками для очистки сточных вод являются глинистые алюмосиликаты – бентонитовые глины (бейделлит, монтмориллонит), каолинит, биотит, вермикулит. Эти минералы имеют рыхлую слоистую кристаллическую структуру. Глинистые минералы высокодисперсны и являются хорошими сорбентами, в особенности для полярных веществ.

Несмотря на практически неограниченные запасы приведённых неорганических ионообменников, они пока ещё не находят широкого применения в процессах водоподготовки и очистки вод. Преимущество здесь имеют органические синтетические ионообменники благодаря возможности их направленного синтеза с получением продуктов с заданными свойствами. Благодаря доступности, разнообразию и относительной дешевизне мономеров, ассортимент синтетических ионообменников постоянно расширяется. Меняя условия синтеза, можно получать ионообменники различной структуры – гелевые, макропористые, изопористые. Большинство органических ионообменников имеют гелевую структуру. В них отсутствуют реальные поры, и доступность всего объёма их зёрен для обменивающихся ионов достигается за счёт набухания ионообменников в водных растворах. Макропористые ионообменники получают введением в массу мономеров при полимеризации или поликонденсации порообразователя (изооктан, декан, многоатомные спирты), после удаления которого в образующейся смоле сохраняются реальные поры, и она приобретает свойства адсорбентов типа активированного угля: большую удельную поверхность и объём пор.

К промышленным зернистым ионообменникам относятся следующие.

1. **Катионит КУ-2** – самый распространённый отечественный ионообменник. Получается сульфированием серной кислотой зёрен сополимера стирола с дивинилбензолом (строение КУ-2 показано в разделе 3.3.1). Широко используется при водоподготовке (умягчение и обессоливание воды), очистке сточных вод в гальванотехнике и гидрометаллургии, разделении смесей веществ в химической промышленности, корректировке pH и минерального состава воды, очистке воды от органических веществ, при изготовлении ионитовых мембран и т. д.

2. **Катионит КУ-23** – сульфокислотный катионит макропористой структуры. Применяется для умягчения и обессоливания воды в различных отраслях промышленности, для выделения из сточных вод и растворов редких и цветных металлов и других целей. В отличие от КУ-2 может применяться не только для извлечения из воды неорганических ионов, но и для обратимой сорбции крупных органических катионов.

3. **Катионит КУ-1** – поликонденсационный сильнокислотный катионит, содержащий два вида ионогенных групп – сульфогруппы и фенольные гидроксилы. Получается конденсацией сульфированного фенола с формальдегидом. Применяется в системах умягчения и обессоливания воды в водоподготовке, для очистки сахарных сиропов и гидролизатов, извлечения из воды ионов тяжёлых металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+}), очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, стоков органических и гальванических производств.

4. **Катионит КБ-2** – слабокислотный карбоксилсодержащий катионит гелевой природы с алифатической матрицей. Получается сополимеризацией метилового эфира акриловой кислоты с дивинилбензолом с последующим гидролизом сложноэфирных связей. Устойчив к действию кислот и окислителей. Обладает повышенной селективностью к многозарядным ионам, благодаря чему используется для извлечения двух- и трёхзарядных катионов из сточных вод и производственных растворов. Наиболее селективен к иону Fe^{3+}. Относительное сродство этого катионита к ионам металлов изменяется в ряду: $Fe^{3+} \geq Cu^{2+} \geq Th^{3+} \geq UO_2^{2+} \geq Be^{2+} > La^{3+} > Ni^{2+} = Ca^{2+} >> Na^{+}$.

5. **Катионит КБ-2-4.** Катионит гелевой структуры, по строению схож с КБ-2, но отличается более высоким (4 %) содержанием фрагментов дивинилбензола. Применяется для сорбции антибиотиков из нативных растворов, разделения аминокислот, поглощения поливалентных металлов.

6. **Катионит КБ-4** – сополимеризационный монофункциональный катионит гелевой структуры. Представляет собой сополимер метакриловой кислоты с дивинилбензолом (6 %). Применяется в схемах умягчения и обессоливания гидрокарбонатных денатурированных и сточных вод при pH ≥ 7, а также для избирательной очистки воды от двухзарядных ионов.

7. **Анионит АВ-17-8.** Сополимеризационный сильноосновный анионит гелевой структуры. Строение его показано в разделе 3.3.1. Используется для очистки денатурированных и сточных вод химических производств и цветной металлургии от примесей силикатов, нитратов, нитритов, фторид- и кремнефторид-ионов, анионных комплексов металлов и т. д.

8. **Анионит ЭДЭ-10П** – поликонденсационный полифункциональный анионит, содержащий вторичные и третичные аминогруппы и около 20 % четвертичных аммониевых групп. Получается поликонденсацией полиэтиленполиамина со сшивающим агентом эпихлоргидрином. Применяется в водоподготовке в системах обессоливания воды и извлечения анионов минеральных кислот, для очистки растворов в гидролизной промышленности, глюкозных сиропов, молочной сыворотки в пищевой промышленности, этилового спирта, осветления нативных растворов антибиотиков, в производстве анионитовых мембран и т. д.

Иониты в последнее время широко используются в процессах кондиционирования воды – умягчения и обессоливания.

Умягчение воды. Большую проблему в народном хозяйстве представляет процесс накипеобразования в теплообменниках (ТЭЦ и другие производства). При кипячении воды, особенно с высокой карбонатной жесткостью, на стенках аппаратов выпадает карбонат кальция, что из-за низкой его теплопроводности ведёт к большому перерасходу энергии.

Умягчение воды может быть осуществлено тремя способами: реагентным, термическим и катионитовым. Реагентный способ используется при общей жёсткости исходной воды 5 - 35 ммоль/л, катионитовый – до 15 ммоль/л, а термический, если карбонатная жёсткость определяется в основном гидрокарбонатом кальция, а некарбонатная только гипсом $CaSO_4$.

Из реагентных методов умягчения воды наиболее распространён известково-содовый. Он заключается в переводе растворимых солей Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые соединения $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ действием гашёной извести $Ca(OH)_2$. Введение $Ca(OH)_2$ в воду вызывает реакцию с растворённым в воде диоксидом углерода:

$$CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O.$$

Карбонат-ион с ионом кальция образует осадок:

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3\downarrow.$$

Если ввести в воду избыток извести, то проходит реакция с гидрокарбонат-ионами:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O,$$

а также образуется малорастворимый гидроксид магния:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow.$$

Для выделения солей некарбонатной жёсткости, например $MgSO_4$ и $CaSO_4$, в известь добавляют соду Na_2CO_3. При этом протекает реакция:

$$Mg^{2+} + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2OH^- + 2Na^+ + CO_3^{2-} \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2Na^+ + SO_4^{2-}.$$

Скорость реакции увеличивается с повышением температуры и с введением в воду избытка реагентов.

Термический способ умягчения воды заключается в нагревании воды до 105 – 120 °С, что позволяет удалить жёсткость за счёт протекания реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2.$$

Технологический процесс умягчения воды ионообменником проводится в специальных колоннах. Умягчение воды состоит в следующем. Воду пропускают через колонну, заполненную катионитом, например КУ-2 или КУ-1 в натриевой форме. Такой процесс называется **Na-катионированием**. В колонне проходит реакция ионного обмена:

$$2R^-Na^+ + Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow R_2^-Ca^{2+} + 2NaHCO_3,$$

катионит	вода, содержащая	катионит	вода, содержащая
в Na-форме	гидрокарбонат кальция	в Ca-форме	гидрокарбонат натрия

Образующийся вместо соли жёсткости гидрокарбонат натрия при кипячении воды не образует осадка. При Na-катионировании вода подщелачивается, и для её кондиционирования затем нужно провести подкисление. Na-катионирование, в зависимости от его целей, может быть проведено в одну, две и более ступеней.

Обессоливание воды. Очень важной проблемой является необходимость получения обессоленной воды различной степени чистоты. Особенно это важно в высокоточных прецизионных производствах типа полупроводниковых. Получение обессоленной и частично обессоленной воды необходимо в ряде производств пищевой промышленности, а также в быту. Получение обессоленной воды можно проводить по схеме, показанной на рис. 52.

В две последовательно соединенные колонны помещаются соответственно катионит в Н-форме и анионит в ОН-форме. Вода хлоридно-гидрокарбонатного класса, подаваемая в первую колонну, проходит ионообменную обработку (Н-катионирование):

$$Ca(HCO_3)_2 + 2R^-H^+ \rightarrow R_2^-Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow,$$
$$CaCl_2 + 2R^-H^+ \rightarrow R_2^-Ca^{2+} + 2HCl,$$

в результате которой из колонны вытекает раствор кислоты. Этот раствор поступает во вторую колонну, где проходит ионный обмен в соответствии с реакцией:

$$R^+OH^- + HCl \rightarrow R^+Cl^- + H_2O.$$

В результате этих процессов ионы солей поглощаются ионитами, а в воду выделяется эквивалентное количество чистой воды.

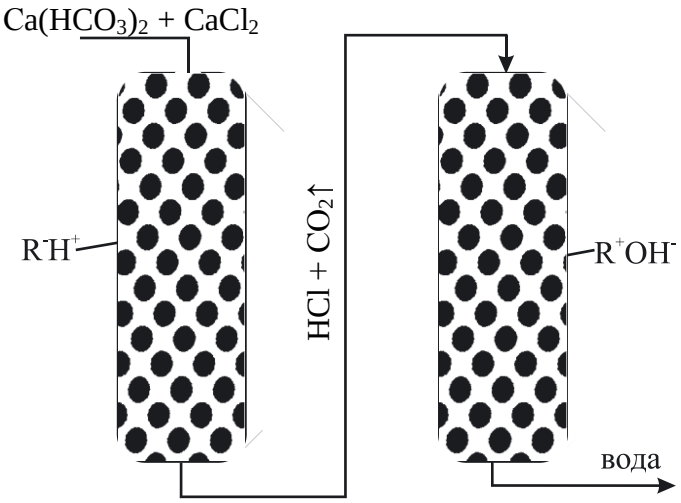


Рис. 52. Схема обессоливания воды

Методом сорбции на ионитах может быть проведено удаление из воды фульвокислот, являющихся причиной повышенной цветности. Так как молекулы фульвокислот имеют достаточно большой размер и содержат отрицательно заряженные функциональные ионы, то для их сорбции необходимо использование анионита макропористой структуры, регенерация которого от сорбированных веществ проходит эффективнее, чем ионитов гелевой структуры. На рис. 53 а показана кривая сорбции фульвокислот речной воды на макропористом анионите. Кривая сорбции показывает, что заметный проскок фульвокислот начинается при отношении объёма пропущенной воды к объёму ионита около 50. В то же время основная часть фульвокислот регенерируется солещелочным раствором при соотношении объёмов 4:1 (рис. 53 б).

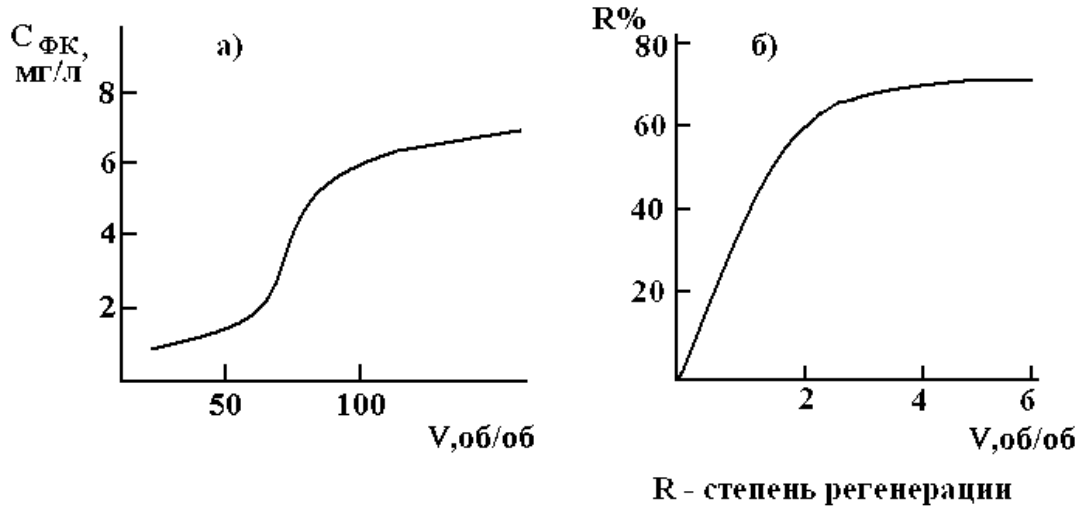


Рис. 53. Зависимость содержания фульвокислот в воде ($С_{ФК}$) от соотношения объёмов очищаемой воды и ионита (а) и степени регенерации (R) отработанного ионита от соотношения объёмов регенерирующего раствора и сорбента

Отработанные иониты обычно подвергаются регенерации – катионит кислотой, а анионит щелочью. При этом возникает экологическая проблема – регенерация даёт в 5 – 6 раз больше выбросов, чем количество поглощенных при обессоливании солей (константа обмена $\tilde{K} < 1$). Оптимизация условий регенерации может быть достигнута подбором соответствующих условий (состав регенирирующих растворов, температура и т. д.).

6.2.2. Экстракция

Экстракция относится к абсорбционным методам разделения смесей. Из закона распределения (закон Генри) следует, что вещество, растворённое в растворителе (воде) можно извлечь из него, добавляя к нему второй растворитель, не смешивающийся с первым. Такое извлечение растворённого вещества из раствора называется **экстракцией или экстрагированием**. Экстракция тем более эффективна, чем больше коэффициент распределения, то есть чем лучше растворяется вещество во втором растворителе. При экстракции веществ из воды эффективными растворителями являются органические вещества (диэтиловый эфир, бутилацетат, хлороформ и др.). Коэффициенты распределения многих органических соединений между ними и водой во много раз больше 1.

Количественные соотношения при экстракции водного раствора какого-либо вещества органическим растворителем определяется величиной коэффициента распределения *K*:

$$K = \frac{C_{орг}}{C_{H_2O}},$$

где $C_{орг}$ и C_{H_2O} –соответственно равновесная концентрация вещества в растворителе и воде.

Если исходный водный раствор объёмом *a* литров содержит *m* граммов вещества, то после экстракции *b* литрами органического растворителя в растворе остаётся *mx* граммов вещества (где *x* – доля вещества, остающегося в растворе). При этом в слой органического растворителя переходит *m(1-x)* г вещества. Отсюда

$$K = \frac{m(1-x)}{b} \div \frac{mx}{a} \text{ и } x = \frac{a}{a+bK}.$$

Следовательно, чем больше величина коэффициента распределения и чем большее количество растворителя, тем меньшая доля вещества остаётся в водном растворе. Если экстракцию повторить n раз, то в воде остаётся доля вещества x^n.

Использование экстракции как метода водоподготовки или очистки сточных вод вызывает экологические проблемы из-за реагентности этого метода. Органичесткие растворители в процессе экстракции частично растворяются в воде и тем самым её загрязняют. Так, растворимость гексана – основного компонента бензина – при 20°С равна 0,014; н-бутилацетата – 0,7; хлороформа – 1,0; диэтилового эфира – 7,5, а этилацетата 8,6 г/100 г воды. Поэтому метод экстракции в основном применяется при аналитическом контроле воды. Экстракция является эффективным способом повышения чувствительности анализов путём концентрирования веществ из воды при их низком содержании с последующим определением различными методами. Одним из эффективных способов очистки фенольных сточных вод является экстракция фенолов бензолом, н-бутилацетатом, трикрезилфосфатом. Так, при экстракции фенола из водных сред растворителем н-бутилацетатом коэффициент распределения равен 48,5, 2-метилфенола – 175, 2,5-диметилфенола – 330, а 2- изопропил-5-метилфенола – 1280.

В последние годы экстракция из водных растворов органическими растворителями широко применяется для концентрирования рассеянных элементов, их разделения и аналитического определения. Так, при экстракции диэтиловым эфиром в присутствии 4 – 5 моль/л HBr хорошо экстрагируются ионы галлия, индия и таллия. Коэффициенты распределения их соответственно равны 30, 800 и 8000. Условия экстракции позволяют отделить эти ионы от всех других.

Коэффициенты распределения могут быть резко повышены использованием растворителей, содержащих различные дополнительные вещества – дитизон, диэтилдитиокарбамат, оксихинолин и другие. Этот приём позволяет экстрагировать из воды и анализировать ионы практически всех элементов.

6.2.3. Мембранные процессы

Мембранная технология относится к числу наиболее эффективных методов разделения смесей веществ и является одной из приоритетных отраслей техники, развиваемых в XXI веке.

Понятие «мембрана» (по латыни «membrane» – кожица, перепонка) ввел в 1748 г. Ж. Нолле при изучении проницаемости свиного пузыря. Грэм, основатель коллоидной химии, в 1861 г. в докладе об экспериментах по диализу с помощью биологических мембран назвал коллоидами частицы, не проходящие через мембрану, а кристаллоидами – частицы веществ, прошедших через нее. В результате работ Грэма и других исследователей было открыто основное свойство мембран – селективность, то есть способность пропускать одни частицы и задерживать другие.

По современным представлениям **мембрана – это селективно проницаемый барьер между двумя фазами.**

В различных областях науки и техники существуют свои представления о функциях мембран.

В технологии: мембрана – это технологическая перегородка, обеспечивающая разделение химических веществ.

В биологии: мембрана – это тонкая пограничная структура молекулярных размеров, расположенная на поверхности клеток или субклеточных образований. Иногда этот термин применяют для многоклеточных образований, исполняющих разделительную функцию.

В технологии и биологии роль мембран схожа – разделение смесей веществ.

Все мембраны разделяются на два больших класса – **природные (биологические)** и **синтетические**. Оба типа мембран принципиально отличаются по структуре и функциям.

Биологические мембраны делятся на мембраны живых организмов и мембраны, способные функционировать вне организма (липосомы и везикулы фосфолипидов).

Синтетические мембраны делятся на органические (полимерные или жидкие) и неорганические. Материалом неорганических синтетических мембран могут быть металлы, керамика, стекло и т. д.

При разделении смесей веществ с помощью мембран необходимо действие движущих сил процесса. Перенос через мембрану является результатом воздействия движущих сил на индивидуальный компонент смеси. Как правило, скорость массопереноса J пропорциональна движущей силе $\frac{dX}{dx}$.

$$J = A \cdot \frac{dX}{dx},$$

где X − температура, концентрация, давление и другие параметры, x − расстояние действия параметра перпендикулярно поверхности мембраны, $\frac{dX}{dx}$ называется градиентом величины x, A − так называемый феноменологический коэффициент, зависящий от свойств разделяемой смеси, например, коэффициент диффузии, проницаемость, теплопроводность, кинематическая вязкость, удельная электропроводность и др. Движущими силами могут быть градиенты концентрации ΔC, давления ΔP, температуры ΔT, электрического потенциала Δφ. С помощью мембранных методов можно разделять газовые и жидкие смеси.

Характеристика наиболее часто использующихся мембранных процессов разделения жидких смесей, в том числе водных растворов, приведена в таблице 19.

Таблица 19. **Некоторые мембранные процессы и движущие силы**

мембранный процесс	фаза 1	фаза 2	движущая сила
диализ	жидкость	жидкость	ΔC
электродиализ	жидкость	жидкость	$\Delta\varphi$
микрофильтрация	жидкость	жидкость	ΔP
ультрафильтрация	жидкость	жидкость	ΔP
обратный осмос	жидкость	жидкость	ΔP

Мембранное разделение отличается от процесса простой фильтрации. При фильтрации по крайней мере один из разделяемых компонентов остается на фильтре, который постепенно забивается. В мембранном процессе один поток вещества разделяется на два, один из которых (пермеат) проходит через мембрану, а второй (ретентат) идёт на сброс или следующие ступени разделения (рис. 54).

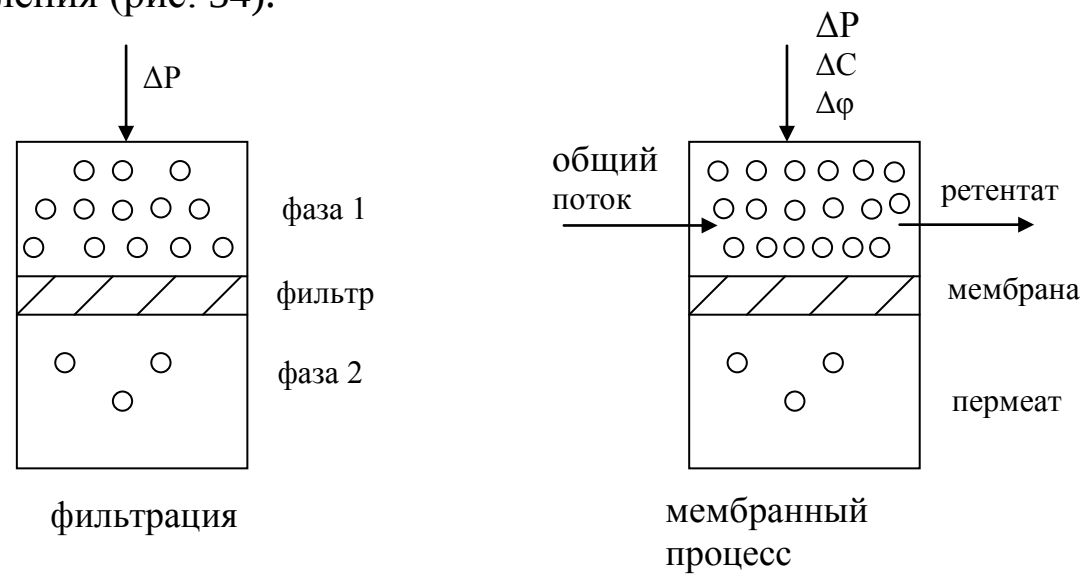


Рис. 54. Особенности простой фильтрации и мембранного процесса

При мембранной обработке воды наиболее распространены четыре типа процессов – диализ, электродиализ, ультрафильтрация и обратный осмос.

Диализ. Мембранный процесс, в результате которого из коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений удаляются примеси низкомолекулярных веществ. Диализ

самый старый и самый медленный из мембранных методов разделения.

Закономерности процесса могут быть описаны законом Фика для стационарной диффузии

$$\bar{J} = \frac{m}{S \cdot \tau} = \bar{D}\,\frac{C_0 - C}{l},$$

где $\bar{J}$ – поток вещества через мембрану, m – масса вещества, τ – время, $\bar{D}$ – коэффициент диффузии, S – площадь мембраны, l – толщина мембраны, C_0 и C – концентрации соответственно в коллоидном и проточном растворах. На рис. 55 показана принципиальная схема очистки коллоидного раствора от солей.

Рис. 55. Схема диализа коллоидного раствора

Если нет протока, то концентрации низкомолекулярных веществ по обе стороны мембраны быстро выравниваются, и поток веществ через мембрану прекращается ($C_0 = C$, $\bar{J} = 0$). Так как коэффициент диффузии практически величина постоянная, то поток веществ через мембрану определяется соотношением $\frac{S}{l}$. Поэтому применяют аппараты с очень тонкими мембранами и с очень большой рабочей поверхностью. Можно увеличить эффективность процесса повышением температуры, однако из-за термической неустойчивости мембран температура не должна превышать 320 – 330 К. Промышленные аппараты для диализа (диализаторы) бывают проточные, многокамерные, с закрытыми камерами для очищаемого раствора (рис. 56). Диализом в промышленных аппаратах можно удалять примеси из различных смесей (травильные растворы, гальванические стоки и т. д.). При этом используются кислото- и щёлочестойкие мембраны из поливинилхлорида.

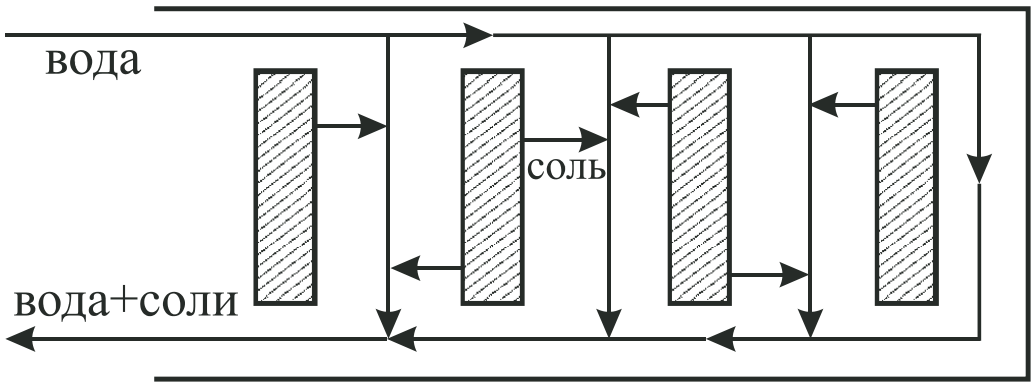


Рис. 56. Схема промышленного аппарата для диализа

Электродиализ – метод изменения концентрации электролита, находящегося в объёме между мембранами, в результате протекания через систему электрического тока. Метод известен с начала XX века. Широко развивается только с середины XX века после получения селективных синтетических ионитовых мембран и открытия принципа многокамерного электродиализа.

Движущая сила при электродиализе – градиент электрического потенциала. Поток ионов при электродиализе может быть выражен уравнением:

$$\bar{J} = z \cdot \bar{u} \cdot \bar{c} \cdot \Delta\varphi ,$$

где: z, $\bar{u}$, $\bar{c}$ – соответственно заряд иона, его подвижность и концентрация в мембране, $_{\Delta}\varphi$ – разность потенциалов по обе стороны мембраны.

Схема простейшего электродиализатора показана на рис. 57.

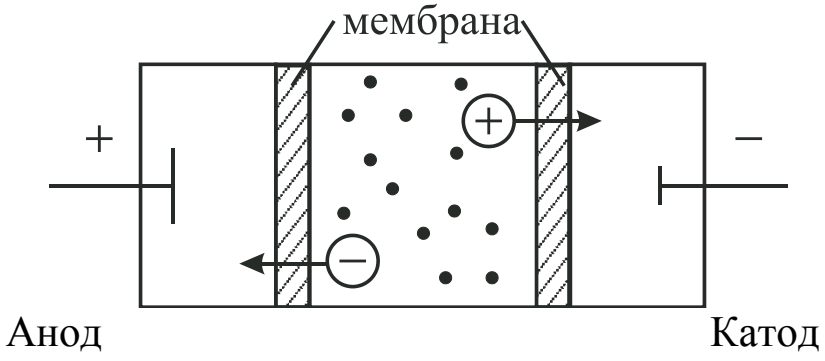


Рис. 57. Схема электродиализатора

Между мембранами помещается коллоидный раствор, содержащий соли. Под действием градиента электрического потенциала катионы переносятся через мембраны к катоду, а анионы к аноду. При этом центральная камера обедняется солями, но коллоидные частицы в ней остаются.

В настоящее время в электродиализаторах используются высокоселективные ионитовые мембраны, изготовленные из катионообменной или анионообменной смол. Ионитовые мембраны – это плёнки, обладающие электрохимической активностью, заключающейся в том, что они избирательно пропускают ионы только одного знака заряда. Катионитовые мембраны пропускают только катионы, а анионитовые только анионы, и поэтому ток в мембранах переносится ионами одного сорта (противоионами), что определяет высокую эффективность процесса.

Ионитовые мембраны делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные мембраны получают методами полимеризации или поликонденсации в специальных формах. Они отливаются в виде листов, дисков или плёнок. Гомогенные мембраны, как правило, непластичны. Гетерогенные мембраны получают следующим образом. Тонкодисперсный порошок ионита (5 – 60 мкм) вводят в инертную основу (полиэтилен) и армируют капроновой или лавсановой нитью. Смесь прокатывается через вальцы. Листы мембран имеют размеры 1420 × 450 мм^2. Гетерогенные мембраны пластичны и поэтому находят широкое применение.

В настоящее время в России в процессах водоподготовки и очистки сточных вод нашли применение мембраны марок МК-40, на основе катионита КУ-2, МА-41 на основе анионита АВ-17, а также МА-40, содержащая анионообменную смолу ЭДЭ-10П.

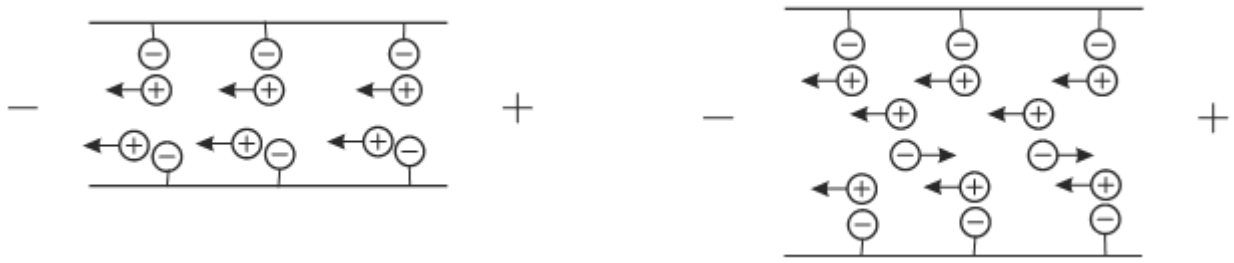
Важнейшими эксплуатационными свойствами мембран являются прочность, изменение размеров при набухании, содержание влаги, полная обменная ёмкость, электросопротивление, число переноса (таблица 20). Полная обменная ёмкость – это концентрация фиксированных ионов, а число переноса – доля тока, переносимого противоионами через мембрану при электродиализе.

Таблица 20. **Свойства ионитовых мембран**

Мембрана	Прочность, кгс/см^2	Набухаемость, %	Содержание влаги, %	Удельное сопротивление, Ом · см	Число переноса	Обменная ёмкость, моль/г
МК-40	130	30+5	40+5	220	0,98	1,65
МА-40	130	30+5	40+5	220	0,94	2,26

Селективность мембран. Эффективность работы мембран при электродиализе определяется их селективными свойствами. Селективность обычно характеризуется числом переноса противоионов в мембранах.

Если ток в мембранах переносится только противоионами (разбавленный раствор), то число переноса $t_i = 1$ (рис. 58 а).



а) б)

Рис. 58. Перенос ионов в ионообменной мембране

С повышением концентрации раствора в мембрану проникает электролит, содержащий с избытком противоионов, эквивалентное количество коионов – ионов противоположного знака заряда. Под действием градиента электрического потенциала часть тока переносится ими в противоположную сторону по сравнению с противоионами. При этом число переноса становится меньше 1.

В концентрированных растворах электролитов коионы свободно проникают в мембрану. При этом числа переноса близки к 0,5, и мембрана неселективна. Поэтому на практике электродиализ более эффективен при низких концентрациях солей в воде.

В случае многокомпонентной смеси электролитов число переноса противоинов в мембранах выражается так:

$$\overline{t_i} = \frac{\Sigma z_i \overline{u}_i \overline{c}_i}{\Sigma z_i \overline{u}_i \overline{c}_i + \Sigma z_j \overline{u}_j \overline{c}_j},$$

где: z, $\bar{u}$, $\bar{c}$ – соответственно заряд, подвижность, концентрация, i – означает противоионы, j – коионы.

Электропроводность мембран. Электропроводность мембран – аддитивное свойство, зависящее от зарядов, подвижностей и концентраций противоионов и коионов. Электропроводность мембран $\bar{\chi}$ в растворе бинарного электролита описывается уравнением: $\bar{\chi} = z_i \bar{u}_i \bar{c}_i + z_j \bar{u}_j \bar{c}_j$.

В разбавленных растворах второе слагаемое равно нулю вследствие исключения коионов из мембраны, и электропроводность определяется только пртивоионами.

Зависимость электропроводности мембран от концентрации равновесного раствора показана на рис. 58.

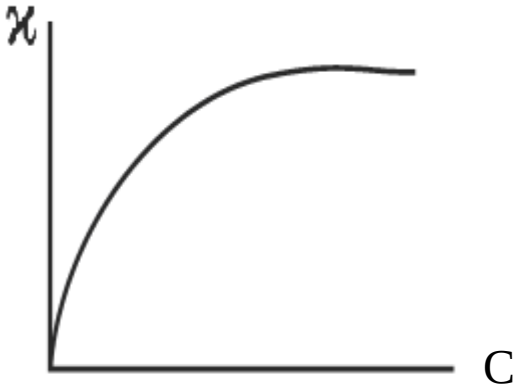


Рис. 58. Концентрационная зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран

Потоки веществ через мембраны при электродиализе. Интенсивность электродиализа с ионитовыми мембранами зависит от плотности тока. Чем выше эта величина, тем больше скорость переноса ионов через мембрану и тем сильнее убыль концентрации у поверхности мембраны. В предельном случае, когда поверхностная концентрация стремится к нулю:

$$i_{np} = \frac{D \cdot F \cdot C_0}{\delta (\bar{t} - t_i)},$$

где i_{np} − предельная плотность тока, D – коэффициент диффузии противоионов в растворе, F – число Фарадея, C_0 – концентрация вещества в массе раствора, δ – толщина диффузионного слоя у поверхности мембраны, $\bar{t}$ и t – числа переноса противоионов соответственно в мембране и растворе.

При достижении $i_{пр}$ диффузионный поток не восполняет убыли концентрации у поверхности мембраны, и начинаются побочные процессы: дополнительная диссоциация воды, перенос через мембрану H^+ или OH^- ионов и изменение pH раствора. В основном при кондиционировании воды этот процесс нежелателен.

В основе разделения ионов при электродиализе лежит фактор фракционирования β. При разделении противоионов 1 и 2 он равен отношению чисел переноса

$$\beta = \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_2} = \frac{z_1 \bar{u}_1 \bar{c}_1}{z_2 \bar{u}_2 \bar{c}_2}.$$

Однако этот фактор учитывает только фазу мембраны. В реальных процессах результат разделения определяют свойства и мембраны, и раствора.

Эффективность разделения определяется величиной относительного числа переноса $P_{1,2}$, которое при разделении двух противоионов 1 и 2 составляет:

$$P_{1,2} = \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_2} \cdot \frac{C_2}{C_1}.$$

Величина $P_{1,2}$ зависит от многих факторов: плотности тока, концентрации и т. д.

Применение электродиализа в кондиционировании вод. При электродиализе одновременно протекают два взаимозависимых процесса – обессоливание (уменьшение концентрации) и концентрирование (увеличение концентрации). Обессоленный раствор называют пермеатом, а концентрированный – ретентатом.

Обессоливание. Обессоливание воды эффективно при исходном солесодержании 1 – 10 г/л. Осуществление процесса стало возможным в 40-х годах XX века, когда был открыт принцип многокамерного электродиализа. При этом была использована конструкция аппаратов с чередованием мембран различной полярности. Схема многокамерного электродиализатора показана на рис. 59.

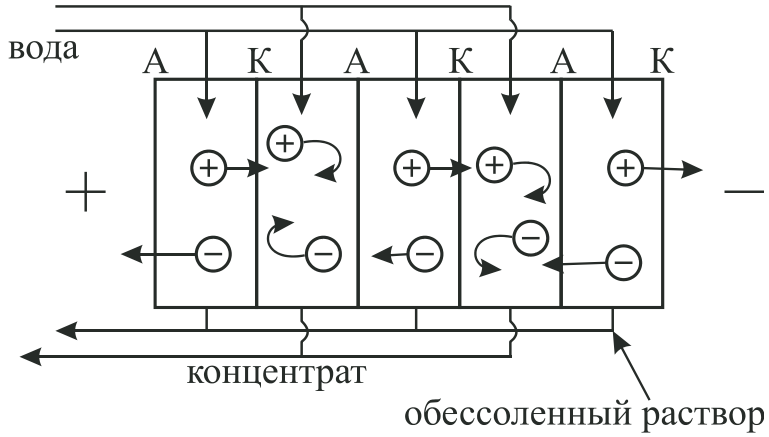


Рис. 59. Схема многокамерного электродиализатора.
Мембраны: К - катионитовые, А – анионитовые

Подавая воду во все секции аппарата, но двумя потоками, получаем концентрат (ретентат) и обессоленный раствор (пермеат). При электродиализе противоионы переносятся через мембраны, а коионы исключаются из них. В результате образуются два раствора с различной концентрацией солей.

Обессоливание солоноватых вод. Первые промышленные установки появились в ЮАР для обессоливания воды золотоносных копей. В СССР впервые электродиализ применён для обслуживания пастбищного животноводства в степных и полупустынных районах. Для этих целей в НИИ пластмасс (г. Москва) разработаны установки типа «Родник» (ЭОУ). Эти установки могут быть применены и для других целей. Позже появились более мощные установки ЭДУ. Характеристика некоторых аппаратов приведена в таблице 21.

Таблица 21. **Характеристики электродиализаторов**

Показатели	Установка		
	ЭОУ-НИИПМ-25 («Родник»)	ЭДУ - 400 х 2	ЭДУ - 400 х 8
общая площадь мембран, $м^2$	80	136	906
производительность, $м^3$/сутки	24	65	567
мощность,	6	10	35

кВт			

При работе этих аппаратов за одну ступень обессоливания удаляется около 70 % солей. Вводя следующие ступени, можно повысить степень удаления солей до содержания их в воде, характерного для питьевой (0,5 – 1,0 г/л).

Глубокое обессоливание воды. Этот процесс осуществляется в две ступени. На первой проводится обычное обессоливание, как описано выше. На второй используется электродиализатор с межмембранной засыпкой ионообменными смолами (рис. 60). Это делается потому, что сопротивление воды после первой ступени резко возрастает. На второй ступени удаление ионов идёт по фазе ионообменной смолы, так как её электропроводность выше, чем раствора. Смолы поглощают из воды оставшиеся ионы солей, которые затем через контакты между зёрнами смолы мигрируют к мембранам и удаляются через их поверхность.

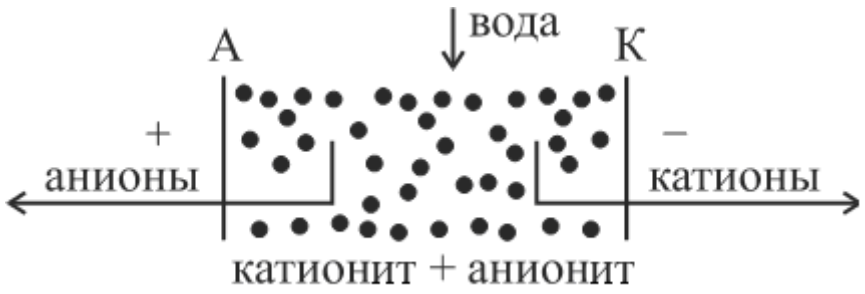


Рис. 60. Схема обессоливания в аппарате
с межмембранной засыпкой ионитами

Таким образом, можно получить воду с удельным сопротивлением более 1 МОм ·см. Эта вода используется на производствах, где необходима высокая чистота получаемых деталей, например, транзисторов. Максимально чистая вода, полученная этим методом, имела удельное сопротивление 20 МОм ·см.

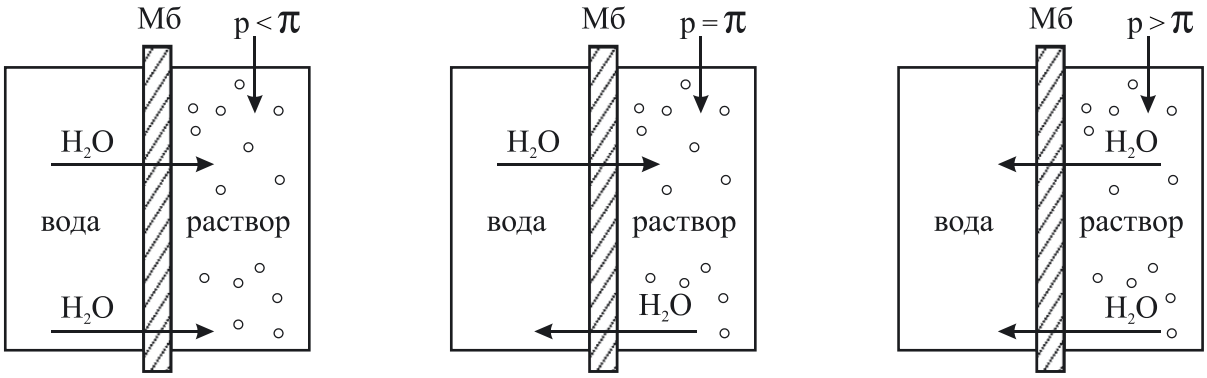
Обратный осмос и ультрафильтрация. Мембранные процессы, протекающие под действием разности давления, называются баромембранными. К ним относятся ультрафильтрация и обратный осмос.

Обратный осмос – это фильтрование растворов под давлением, превышающем осмотическое, через полупроницаемые

мембраны, пропускающие растворитель и задерживающие молекулы и ионы растворенных веществ.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования и концентрирования растворов высокомолекулярных соединений и коллоидных растворов под давлением. При этом разделяются частицы с диаметром $2 \cdot 10^{-7}$м и молярной массой более 500 Да от низкомолекулярных. Если же в баромембранном процессе отделяются частицы с диаметром 10^{-7} - 10^{-5} м от более мелких, процесс называется **микрофильтрацией.**

Связь между осмосом и обратным осмосом показана на рис. 61. Если со стороны растворителя приложить давление большее, чем осмотическое, то перенос растворителя идёт в обратном направлении, что нашло отражение в названии «обратный осмос».



осмос равновесие обратный осмос

Рис. 61. Связь между осмосом и обратным осмосом

Осмотическое давление может достигать десятков МПа (сотни атмосфер). Движущая сила обратного осмоса и ультрафильтрации ΔP определяется разностью рабочего давления P и осмотического давления π_s у поверхности мембраны: $\Delta P = P - \pi_s$. Однако для обеспечения производительности P надо брать несколько большим. Например, для разделения компонентов морской воды, которая содержит около 3,5 % солей, надо использовать рабочее давление 5 – 8 МПа, тогда как осмотическое давле-

ние составляет 2,5 МПа. При ультрафильтрации объекты имеют более низкие осмотические давления и ими обычно пренебрегают, а рабочие давления составляют 0,2 – 1,0 МПа (2 – 10 атм).

Мембраны для ультрафильтрации и обратного осмоса. Мембраны для баромембранных процессов должны обладать высокой селективностью, высокой удельной производительностью (проницаемостью), механической и химической стойкостью. На практике наиболее применимы мембраны с анизотропной структурой, которая строится из двух слоёв (рис. 62).

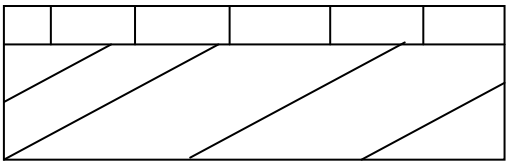


Рис. 62. Схема анизотропной мембраны

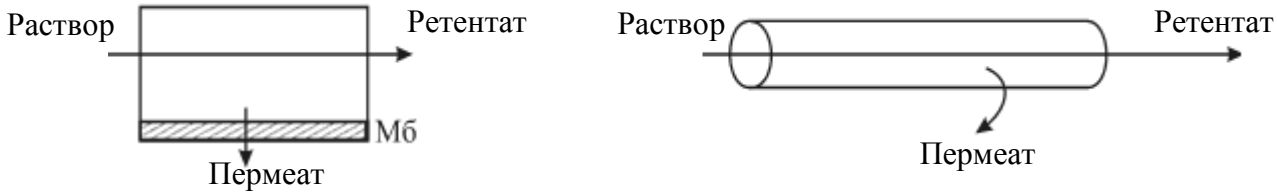
Разделительными свойствами обладает активный слой, а подложка используется для придания мембране прочности. Мембраны изготавливаются из разных материалов – полимеров, стекла, фольги и т. д. Наиболее применимы мембраны из гидрофильных полимеров, легко уплотняющиеся в аппаратах и имеющие высокую производительность. Очень важным показателем мембран является пористость – отношение площади пор к их общей поверхности.

Основные типы мембран для обратного осмоса – МГА, ультрафильтрации – УАМ, микрофильтрации – МФА, выпускаемые под общим названием «Мембраны «Владипор»» (таблица 22). Чаще всего материалом мембран служат ацетатцеллюлоза или фторопласт (политетрафторэтилен).

Таблица 22. **Основные свойства мембран «Владипор» на основе производных целлюлозы**

Мембрана	Пористость, %	Проницаемость, л/(м^2 сутки)	Диаметр пор, нм
МГА-100	72-78	100	5
УАМ-500	77-83	4500-7000	30
МФА-МА	75-80	7200-14400	50-150

Аппараты для ультрафильтрации и обратного осмоса бывают плоскорамные и трубчатые (рис. 63).



плоскорамный трубчатый, мембрана напылена внутри

Рис. 63. Схемы модулей мембранного разделения

Основными показателями баромембранных процессов являются проницаемость и селективность мембран.

Проницаемость – масса или объём растворителя, прошедшего через единицу поверхности мембраны за единицу времени:

$$G = \frac{V(m)}{S \cdot t},$$

где G – проницаемость, $V(m)$ – объём (масса), S – площадь мембраны, t – время.

Селективность (задержка) φ рассчитывается по формуле:

$$\varphi = 1 - \frac{C_\varphi}{C_к},$$

где C_φ и $C_к$ – концентрации растворенного вещества соответственно в пермеате и в ретентате. Если мембрана не пропускает растворённое вещество, то $C_\varphi = 0$ и $\varphi = 1$. Это идеально селективная мембрана. Обычно же $\varphi < 1$.

На показатели процесса обычно влияет явление, называемое **концентрационной поляризацией.** Она приводит к ухудшению селективности и проницаемости. Причиной концентрационной поляризации является то, что в процессе разделения жидких смесей через мембрану проходит преимущественно растворитель. При этом концентрация растворённого вещества у поверхности мембраны повышается, блокируя поры мембран.

Так как концентрационная поляризация снижает селективность и проницаемость мембран, то её надо максимально уменьшать. Главное средство для этого – увеличение конвекции, то есть повышение скорости прокачивания раствора параллельно поверхности мембран и переводу процесса в более турбулентный

режим. При этом уменьшается толщина диффузионного слоя. Необходимой и достаточной является линейная скорость 3 – 5 м/с. Концентрационная поляризация может быть снижена также повышением температуры, увеличивающей скорость диффузии. Однако этот приём ограничен 60 – 70 °С из-за термической нестойкости материала мембран. В последнее время появились мембраны термически стойкие даже при 90 °С.

Факторы, влияющие на процессы баромембранного разделения. ***Рабочее давление.*** Обычно рабочее давление составляет при обратном осмосе 3 – 10 МПа (30 – 100 атм.), при ультрафильтрации 0,3 – 1 МПа (3 – 10 атм.), при микрофильтрации 0,03 – 0,1 МПа (0,3 – 1 атм.). Мембрана под действием давления уплотняется, причём уплотнение идёт в течение всего срока работы, и производительность постепенно снижается. При перемене давления (увеличение – снижение) на зависимости проницаемости мембран от давления наблюдается петля гистерезиса (рис. 64). Ширина петли показывает степень усадки мембраны. Чем уже петля гистерезиса, тем более стабильной является работа мембраны.

Обычно зависимость проницаемости от рабочего давления выражается уравнением:

$$G = b_1 + b_2 \, lgP,$$

где b_1 и b_2 – постоянные величины, характеризующие данную мембрану.

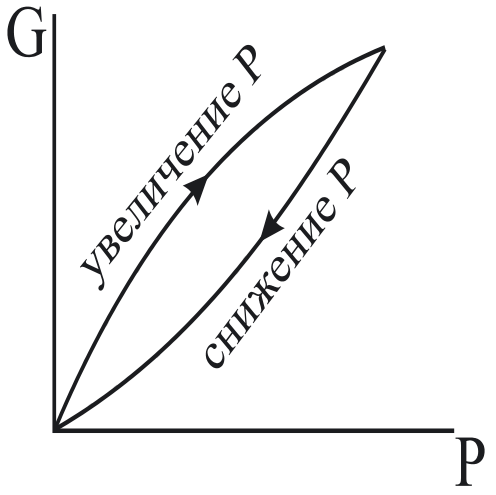


Рис. 64. Зависимость проницаемости мембраны от давления

Температура. До 50 °С обычно производительность мембран увеличивается из-за снижения вязкости системы. Далее, до приблизительно 80 °С имеет место снижение проницаемости из-за дегидратации мембран и их усадки. Зависимость проницаемости от температуры при нормальной работе мембран выражается уравнением:

$$G = G_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где E_a – кажущаяся энергия активации проникновения жидкости через мембрану, G_0 – проницаемость при $E_a = 0$.

Обычно E_a составляет 25 – 30 % от энергии испарения. Для сильно ассоциированных жидкостей (вода) E_a составляет 16 кДж/моль, что соответствует энергии активации вязкого течения воды.

Концентрация. Концентрация веществ очень сильно влияет на селективность. На рис. 65 приведена типичная зависимость селективности от концентрации для обратного осмоса. Обычно до концентрации 10^{-3} моль/л селективность растёт, затем до 1 – 5 моль/л остается постоянной, а затем падает. В сильно концентрированных растворах и селективность, и проницаемость падают до нуля. Это связано с тем, что вся вода содержится в гидратных оболочках ионов, а мембрана дегидратируется. При ультра- и микрофильтрации истинно растворимые вещества свободно проходят через мембраны вместе с растворителем (φ = 0). При этом, чем выше содержание коллоидных и микрочастиц, тем выше вязкость растворов и ниже проницаемость мембран.

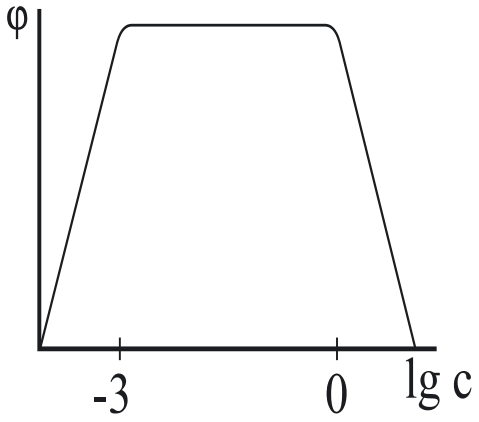


Рис. 65. Концентрационная зависимость селективности

обратноосмотической мембраны

Применение баромембранных методов для кондиционирования воды

Получение частично обессоленной воды обратным осмосом. Селективность мембран по солям составляет около 95 %, поэтому при обратном осмосе можно снизить солесодержание воды примерно в 20 раз. Схема установки для получения воды обратным осмосом показана на рис. 66.

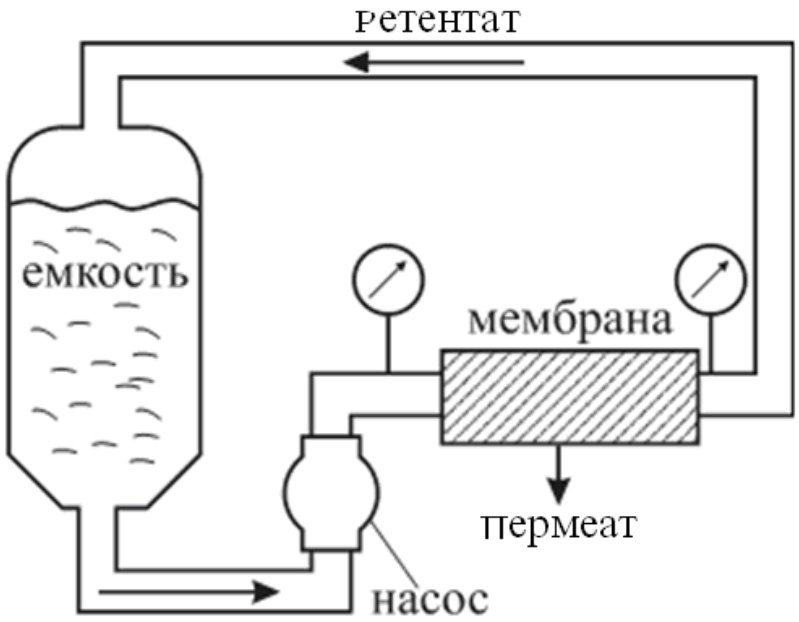


Рис. 66. Схема установки баромембранного разделения смесей

Исходная вода из ёмкости циркулируется насосом через мембранный аппарат, в котором происходит разделение потока на пермеат и ретентат. Процесс ведут до тех пор, пока концентрация солей в ретентате не приведёт к снижению селективности мембран. Максимальная концентрация солей не должна превышать 1 – 5 моль/л. При этом процесс наиболее эффективен, если содержание солей в исходной воде не превышает 0,25 моль/л (около 25 г/л). Этим методом можно получать как питьевую, так и промышленную воду.

В некоторых странах с дефицитом воды метод обратного осмоса является основным средством получения питьевой воды.

Так, к примеру, столица Саудовской Аравии г. Эр-Рияд практически полностью использует для этих целей обратноосмотическую воду. Обратным осмосом можно получать питьевую воду на подводных лодках, используя давление воды. При погружении на каждые 10 м давление воды возрастает на 1 атм. Если в корпус лодки вставить мембрану, то под действием разности давлений начинается фильтрация опресненной воды внутрь лодки. Наиболее эффективен процесс на глубине 500 м (давление 50 атм).

Ультра- и микрофильтрация. Этими методами можно осуществлять разделение компонентов коллоидных растворов. В настоящее время они широко применимы для очистки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод.

Одним из примеров является процесс ультрафильтрационной очистки животноводческих стоков. Стоки содержат органические коллоидные частицы, яйца гельминтов, различные соли и т. д. Из существующих отстойников они фильтруются в подземные воды, а использовать их на полив сельскохозяйственных культур нельзя из-за токсичности некоторых компонентов. Относительно небольшой животноводческий комплекс дает стоков около 10 $м^3$/ч. Для очистки стоков предложена традиционная рециркуляционная схема (рис. 66). Применяются фторопластовые мембраны марки Ф-1, и рабочее давление 3 атм. При очистке селективность мембран составила: по солям 0 %, белку 96 %, фосфору 85 %, азоту 20 %, микроорганизмам 100 %. Производительность мембран составила 100 л/$м^2$·час. Полученный фильтрат рекомендован для полива сельхозкультур и для гидросмыва помещений. Очистка стоков для свинокомплекса на 10 тыс. голов может быть обеспечена на установке, содержащей 200 мембранных блоков трубчатого типа с общей рабочей поверхностью мембран 100 $м^2$.

Мембранные методы разделения смесей имеют ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными, такими как экстракция, дистилляция и т. д. Во-первых, проведение мембранных процессов возможно при температуре окружающей среды. Из этого вытекают низкие энергозатраты, так как не требуется осуществлять высокоэнергоемкие фазовые переходы, как например, при дистилляции. Кроме того, это преимущество поз-

воляет проводить разделение смесей, содержащих компоненты, которые претерпевают изменения при повышенной температуре – разложение, денатурацию и т. д. Во-вторых, мембранные методы являются экологически целесообразными, так как позволяют, например, в отличие от экстракции, использовать минимальные количества дополнительных реагентов, а иногда вообще безреагентны. В-третьих, в мембранных процессах в качестве энергии используется только электрическая, что способствует возможности автоматизации производства и также повышает его экологичность. Благодаря этому мембранная технология является одной из наиболее приоритетных в числе технологий XXI века.

6.3. Окислительно-восстановительные реакции при очистке вод

Поверхностные воды содержат достаточно большое количество микроорганизмов, многие из которых проявляют болезнетворное действие. Поэтому необходимым этапом при получении воды питьевого назначения является её обеззараживание. Эффективным способом обеззараживания воды являются методы окисления-восстановления – хлорирование и озонирование. Обработка воды окислением приводит к изменению химического состава клеточных мембран, разрушению ферментов микробиальной клетки и деструкции микроорганизмов.

Хлорирование. Хлорирование воды проводится действием на неё жидким или газообразным хлором или же раствором хлорной извести $Ca(OCl)_2$. При хлорировании воды образуется смесь соляной и хлорноватистой кислот:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

При pH 5 – 6 в воде в основном присутствует хлорноватистая кислота, она является слабой (pK = 7,30) и частично диссоциирует с образованием гипохлорит-ионов:

$$HClO \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

С повышением pH содержание гипохлорит-ионов возрастает. Окислительно-восстановительные потенциалы $HClO + H^+/Cl^- + H_2O$ = +1,50 В, а $ClO^- + H_2O/Cl^- + OH^-$ = +0,88 В, следовательно, гипохлорит-ион является более слабым окислителем, чем хлорноватистая кислота, и поэтому максимальный эффект обеззараживания воды проявляется в нейтральной среде. Суммарное со-

держание хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов принято считать содержанием в воде **свободного активного хлора.**

Процесс хлорирования воды целесообразно проводить при повышенной температуре, так как при этом увеличивается скорость реакции взаимодействия бактерий с хлорноватистой кислотой, приводящей к прекращению их деятельности. Обычно хлорирование воды проводится в две стадии. Сначала в нефильтрованную воду поверхностного источника хлор вводится в количестве 3 – 5 мг/л, а после фильтрования воды – в количестве 1 – 2 мг/л. В случае вод с высокой мутностью и цветностью количество вводимого хлора должно быть повышенным.

Хлорирование воды проводится сжиженным хлором, дозируемым в воду с помощью специальных аппаратов – хлораторов. Работа с хлором, включающая его доставку и дозирование, вызывает трудности из-за высокой токсичности этого окислителя. Более безопасным способом обеззараживания воды является использование вместо хлора гипохлорита натрия, получаемого электролизом из раствора хлорида натрия. Синтез гипохлорита натрия можно проводить на месте его применения.

При электролизе хлорида натрия протекают следующие процессы. На аноде происходит окисление ионов хлора до свободного хлора $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$. Далее свободный хлор реагирует с водой с образованием смеси соляной и хлорноватистой кислот. На катоде проходит восстановление водорода и образование гидроксида натрия: $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$; $2Na^+ + 2OH^- \rightarrow 2NaOH$. При взаимодействии продуктов электродных реакций образуется целевой продукт – гипохлорит натрия NaClO:

$$HCl + HClO + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + 2H_2O.$$

Озонирование. Озон является сильнейшим окислителем, особенно в кислой среде. Окислительно-восстановительный потенциал O_3+2H^+/O_2+H_2O=+2,07 В, а O_3+H_2O/O_2+2OH^-=+1,24 В. Вследствие этого бактерицидное действие озона, введённого в воду, сильнее, чем хлорноватистой кислоты или гипохлорита натрия. По сравнению с хлором озон действует не только на окислительно-восстановительную систему бактерии, но и непосредственно на протоплазму. Поэтому озонирование вызывает полное бактерицидное действие. Растворимость озона в воде зависит от pH и присутствия примесей в воде. При небольшом со-

держании кислот и солей она увеличивается, а в присутствии щелочей снижается.

Озонирование применяют не только для обеззараживания, но и для понижения цветности воды, деструкции гумусовых веществ, устранения запахов. Например, оно понижает содержание и эквивалентную массу фульвокислот речной воды, что говорит об их деструкции (рис. 67).

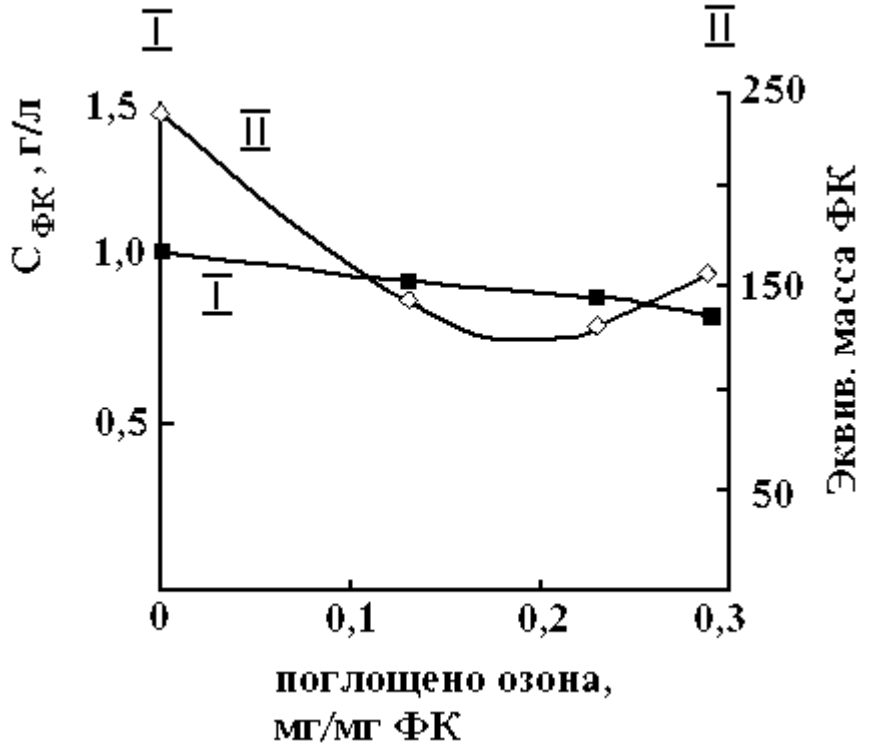
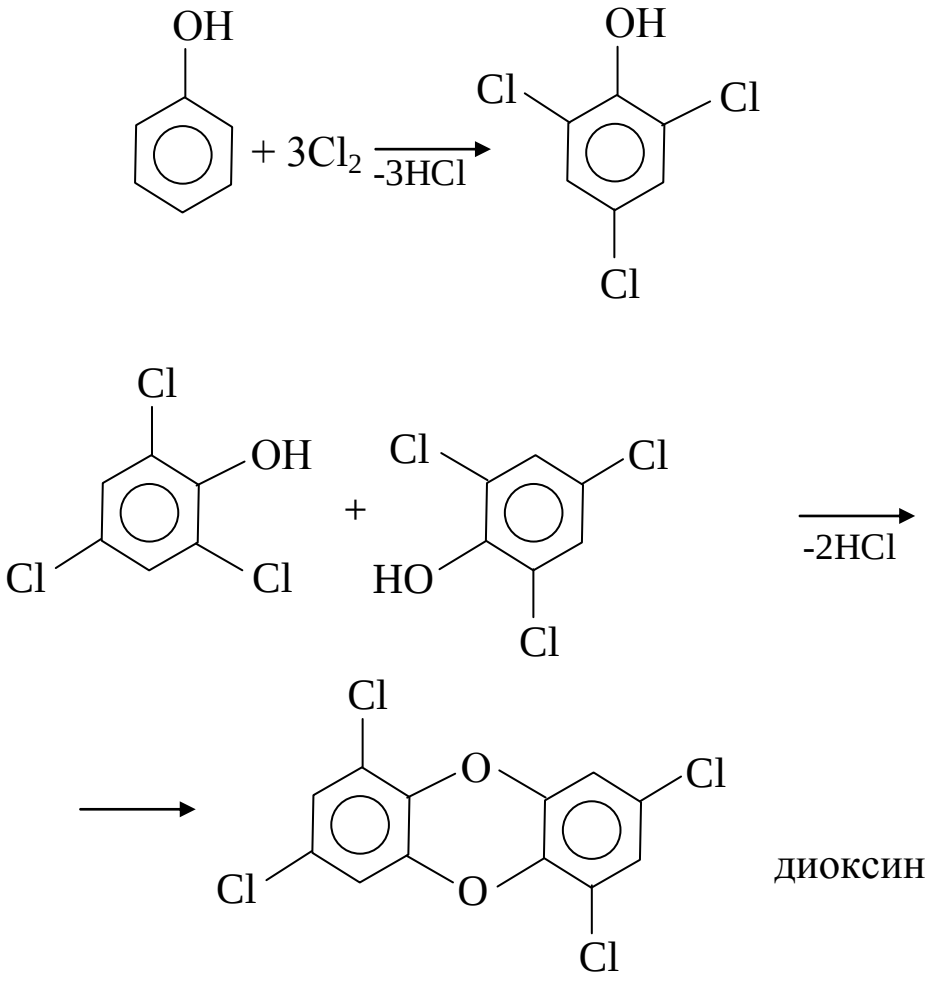


Рис. 67. Изменение в процессе озонирования воды р. Нева: I – концентрации фульвокислот ($C_{ФК}$), II - эквивалентной массы фульвокислот

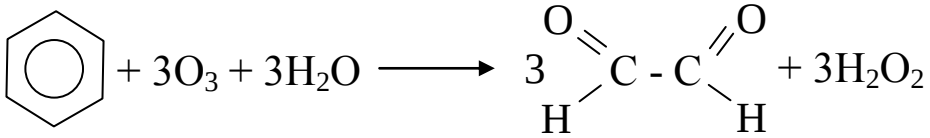
Озонирование вызывает обогащение воды кислородом, что улучшает её качество как питьевой. Особенно эффективным является использование озонирования при очистке воды, загрязнённой фенолами, сероводородом и другими примесями, вызывающими неприятный запах. Так, хлорирование воды, загрязнённой фенолом, придаёт ей очень неприятный хлорфенольный запах. Озонирование же полностью устраняет его.

Озонирование по сравнению с хлорированием является гораздо более целесообразным в экологическом отношении. Например, хлорирование воды даже с небольшим содержанием фенолов ведёт к получению полихлорфенолов. Полихлорфенолы,

вступая в окислительно-восстановительные процессы, взаимодействуют между собой и образуют диоксины. Диоксины являются одними из наиболее токсичных веществ, вызывающих канцерогенное и мутагенное воздействие на живые организмы в очень малых концентрациях (ПДК ~ 10^{-8} моль/л). Один из возможных путей образования диоксинов при хлорировании фенолсодержащей воды может быть описан следующими реакциями:



Озонирование позволяет не только избежать образования диоксинов, но и способно разрушать ароматические органические соединения с образованием относительно безопасных продуктов. Например, бензол при озонировании образует глиоксаль и пероксид водорода.



Озон синтезируют в специальных установках, работа которых основана на его получении в воздушном потоке, пропускаемом между электродами с высоким напряжением (~ 2000 В) в переменно-токовом режиме.

Таким образом, озонирование является универсальным современным способом обработки воды, позволяющим одновременно оказывать на воду благоприятное бактериологическое, химическое и органолептическое действие. При озонировании состав минеральных веществ не меняется, а органические вещества подвергаются глубокой деструкции.

6.4. Некоторые другие методы очистки воды

Обезжелезивание воды. В подземных источниках в анаэробных условиях железо наиболее часто присутствует в виде гидрокарбоната железа (II) $Fe(HCO_3)_2$, а в воде поверхностных источников в основном в форме коллоидно-дисперсных органических соединений, чаще всего гуматов железа. Вода поверхностных источников содержит железо в виде Fe (III) вследствие окислительного действия растворённого кислорода.

Из воды подземных источников железо может быть удалено методами аэрации. Гидролиз гидрокарбоната железа (II) приводит к образованию CO_2:

$$Fe(HCO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2H_2O + 2\ CO_2\uparrow.$$

Аэрация воды приводит к растворению в ней кислорода и азота и вытеснению CO_2, что сдвигает равновесие данной реакции вправо. Аэрация проводится на специальных установках путём разбрызгивания воды, чем увеличивается площадь межфазной поверхности. Сдвиг равновесия реакции приводит к полному гидролизу гидрокарбоната железа (II), его окислению растворенным кислородом и образованию эквивалентного количества гидроксида железа (III):

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Из образовавшегося коллоидного раствора при коагулировании выделяется осадок гидроксида железа (III), выпадающий в виде бурых хлопьев. Поэтому после аэрации вода должна быть отфильтрована. Если железо содержится в воде в виде коллоидно-растворимых органических соединений, то оно может быть удалено из воды реагентным методом коагуляции с применением сульфата алюминия или $FeSO_4$ с добавлением хлора.

В реакции сульфата железа (II) $FeSO_4$ с содержащимся в воде гидрокарбонатом кальция образуется гидрокарбонат железа и малорастворимый сульфат кальция:

$$FeSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Fe(HCO_3)_2 + CaSO_4\downarrow.$$

Для ускорения образования гидроксида железа (II) в воду добавляют гашёную известь $Ca(OH)_2$:

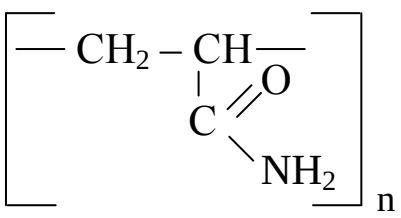
$$Fe(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + Ca(HCO_3)_2.$$

При pH > 8 за счёт растворённого в воде кислорода происходит реакция окисления гидроксида железа (II) до гидроксида железа (III), который выпадает в виде хлопьев и вызывает коагуляцию примесей.

При использовании в качестве коагулянтов солей трёхвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ реакции гидролиза и механизм коагуляции аналогичны действию сернокислого алюминия.

В последние годы разработаны новые современные методы обезжелезивания воды. Примером эффективного метода обезжелезивания воды является обработка её в специальных аппаратах проточного типа – электромагнитных фильтрах. Корпус электромагнитного фильтра заполнен фильтрующей насадкой, состоящей из вертикально расположенных слоёв магнитного материала (железной стружки), разделённых слоями немагнитного материала. При включении внешнего магнитного поля железная стружка намагничивается, в результате чего создаётся высокоградиентное магнитное поле. При этом ферро- и парамагнитные частицы осаждаются в области сильного магнитного поля, а диамагнитные – слабого. Обезжелезивание водопроводной воды г. Воронежа показало, что степень очистки воды от общего содержания железа составляет – 92%, а от коллоидно-растворимого – 100 %, при удельных энергозатратах 0,1 кВт·ч/м^3.

Для интенсификации процессов **осветления** и **обесцвечивания** воды используют некоторые ВМС, называемые флокулянтами, в частности, полиакриламид:



Добавка к воде полиакриламида приводит к слипанию агрегативно неустойчивых частиц. Действие полиакриламида заключается в адсорбции его молекул на частицах взвесей и хлопьях коагулянта, что ускоряет процессы их укрупнения и седиментацию. Полиакриламид может быть введён в воду либо непосредственно перед фильтрами, либо перед отстойниками или осветлителями с взвешенным осадком.

Одним из методов осаждения коллоидных примесей воды является метод электрокоагуляции. Он заключается в том, что коагулянты образуются при окислении железа или алюминия, используемых в качестве растворимых анодов в электролизёрах. При пропускании постоянного электрического тока эти металлы растворяются и образуются ионы, гидролизующиеся с образованием гидроксидов:

$$Al^0 - 3e \rightarrow Al^{3+}$$
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$$
$$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2H^+$$
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Обесфторивание и фторирование воды. Подземные воды могут содержать повышенное количество фторидов (1,5 мг/л и более). Обычно обесфторивание воды проводится пропусканием воды через слой зернистого активированного оксида алюминия. Ёмкость поглощения такого сорбента может достигать 1000 гF/м^3 сорбента. Поглощению фторид-ионов препятствует повышенное содержание сульфат-ионов.

При низком содержании фтора в воде (менее 0,7 мг/л) практикуется её фторирование. Целью фторирования является предупреждение кариеса зубов у населения. Фторирование проводят добавлением к воде кремнефторида натрия Na_2SiF_6 или фторида натрия NaF до содержания фтора 0,8 мг/л летом и 1 мг/л зимой. Превышение этого содержания нежелательно, так как при содержании фтора в воде более 1,5 мг/л наблюдается флюороз – гипоплазия эмали зубов.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию примесей воды по фазово-дисперсному состоянию.

2. В чём заключается принцип компоновки схем кондиционирования воды? Приведите примеры.
3. Назовите основные сорбционные методы кондиционирования воды.
4. Какие сорбенты применяются при извлечении из воды малодиссоциированных соединений и неэлектролитов?
5. Назовите способы адсорбционной очистки воды и охарактеризуйте их кинетические особенности.
6. Какие сорбенты применяются для извлечения из воды ионизированных примесей?
7. Охарактеризуйте наиболее распространённые ионообменники КУ-1, КУ-2, АВ-17, ЭДЭ-10П.
8. Охарактеризуйте методы умягчения воды.
9. Как проводится процесс обессоливания воды в ионообменных колоннах?
10. Охарактеризуйте метод экстракции и возможности его использования для кондиционирования воды.
11. Дайте определение понятия «мембрана». Каковы представления о мембране в различных областях науки и техники?
12. Что такое движущие силы мембранного процесса? Приведите примеры.
13. Чем мембранный процесс отличается от фильтрации?
14. Опишите процесс диализа и закономерности, характерные для него.
15. Что такое электродиализ и каковы особенности его аппаратурного оформления?
16. Что представляют собой ионитовые мембраны, и каковы их физические и физико-химические свойства?
17. Назовите виды баромембранных процессов, используемых для разделения компонентов водных растворов, и охарактеризуйте их особенности.
18. Какие мембраны и аппараты используются в процессе обратноосмотической и ультрафильтрационной очистки воды?
19. Приведите примеры практического применения баромембранных процессов для кондиционирования воды.
20. Охарактеризуйте процессы хлорирования и озонирования воды. Проведите их сравнительную оценку.

7. ВВЕДЕНИЕ В ОБЩУЮ ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ

При водоподготовке и очистке сточных вод протекают процессы, в которых в результате химических превращений и физических воздействий вода приобретает заданные свойства, определяемые требованиями ГОСТа. К таким процессам относятся перемещение воды, её перемешивание, нагревание и охлаждение, разделение компонентов воды различными физико-химическими методами, очистка, выпаривание и т. д. Все эти процессы и используемые в них аппараты характерны не только для водоподготовки и очистки сточных вод, но применяются также для получения других продуктов, и поэтому получили название **основных процессов и аппаратов**. Например, одним из основных процессов является перегонка (в случае воды – дистилляция) – процесс разделения жидких смесей, включающий фазовые переходы. К числу основных аппаратов относятся фильтры, центрифуги, теплообменники и др. При водоподготовке и очистке сточных вод анализ закономерностей основных процессов и разработка методов расчёта аппаратов проводятся на основе фундаментальных законов физики, физической химии, экономики и других наук.

При разработке процессов кондиционирования воды важным этапом является выявление закономерностей перехода от лабораторных условий и аппаратуры к промышленным. Данные, полученные в одном масштабе (на модели), не всегда воспроизводятся в другом, более крупном. Поэтому для осуществления процесса в промышленном аппарате необходимо установление его параметров в зависимости от конструкции аппарата, скорости потоков вещества, скорости переноса тепла и т. д. Переход от лабораторных условий к производственным достигается особыми приёмами, которые называются **моделированием.**

7.1. Классификация технологических процессов

Важнейшим показателем технологического процесса является его скорость. В зависимости от основных законов, определяющих скорость процессов, различают пять типов процессов химической технологии (рис. 68).

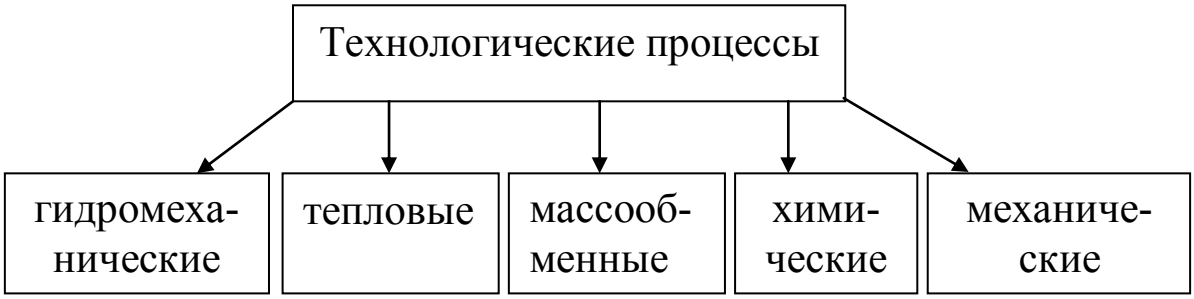


Рис. 68. Типы основных процессов химической технологии

В гидромеханических процессах скорость определяется законами гидродинамики – науки о движении жидкостей и газов. В случае воды это её перемещение, разделение компонентов воды в поле сил тяжести (отстаивание) или под действием центробежных сил (центрифугирование), разности давлений при движении через пористый слой (фильтрование) и перемешивание.

В тепловых процессах скорость определяется законами теплопередачи – науки о распространении тепла. Это нагревание, охлаждение, выпаривание воды и конденсация паров, замораживание и размораживание.

В массообменных (или диффузионных) процессах проходит перенос одного или нескольких компонентов из одной фазы через поверхность раздела в другую фазу. К этим процессам относятся адсорбция веществ из воды, абсорбция, экстракция, растворение и другие.

В химических процессах скорость протекающих реакций определяется законами химической кинетики и катализа. Химические реакции сопровождаются переносом массы и энергии, а следовательно, их скорость также зависит от гидродинамических условий. К этому виду процессов, протекающих в водной среде, можно отнести биохимические, идущие с участием микроорганизмов.

Механические процессы описываются законами механики твёрдых тел. В процессах водоподготовки и очистки воды они применяются в основном для подготовки исходных твёрдых материалов – реагентов. Это измельчение, транспортирование и смешение твёрдых веществ.

Основные процессы химической технологии по способу организации делятся на **периодические** и **непрерывные**. В **периодических процессах** в используемые аппараты через определённые промежутки времени загружаются исходные материалы и после их переработки выгружаются конечные продукты. Эти процессы неоднократно повторяются. Все стадии периодического процесса проходят в одном месте (аппарате), но в разное время. **Непрерывные процессы** проходят в проточных аппаратах. Загрузка исходных веществ и выгрузка продуктов проводятся одновременно и непрерывно. Все стадии непрерывного процесса проходят одновременно, но в различных точках используемого аппарата или системы аппаратов. Периодические и непрерывные процессы могут комбинироваться, то есть одни стадии общего процесса могут быть периодическими, а другие непрерывными.

Непрерывные процессы имеют преимущества перед периодическими, заключающиеся в отсутствии затрат времени на загрузку и выгрузку аппаратов, в более лёгком регулировании механизации и автоматизации, в большей устойчивости технологических режимов, компактности оборудования и т. д. В общем непрерывные процессы отличаются большей производительностью, чем периодические.

Непрерывные процессы отличаются от периодических по распределению времени пребывания частиц в аппарате. В периодическом процессе частицы находятся в аппарате одинаковое время, а в и непрерывном это время может различаться. По распределению этого времени выделяют две теоретические модели аппаратов непрерывного действия – **аппараты идеального вытеснения** и **аппараты идеального смешения.**

В аппаратах идеального вытеснения все частицы реакционной смеси движутся в одном направлении, не перемешиваясь с движущимися впереди и позади частицами, вытесняя находящиеся впереди частицы потока. Частицы распределены равномерно по площади поперечного сечения аппарата и при движении действуют подобно твёрдому поршню. Время пребывания частиц в аппарате идеального вытеснения одинаково.

В аппаратах идеального смешения все поступающие частицы полностью перемешиваются с находящимися там частицами, то есть равномерно распределяются по всему объёму аппа-

рата. Время пребывания частиц реакционной смеси в таких аппаратах неодинаково.

В реальных условиях используются аппараты промежуточного типа, в которых реализуются условия реакторов как идеального вытеснения, так и идеального смешения. Для описания потоков в аппаратах промежуточного типа наиболее широко используются **ячеечная** и **диффузионная модели**. В ячеечной модели аппарат рассматривается как бы состоящим из ряда последовательно соединённых по ходу потока одинаковых ячеек или каскада ячеек, в каждой из которых поток идеально перемешан. Примером может служить каскад аппаратов с мешалками (рис. 69).

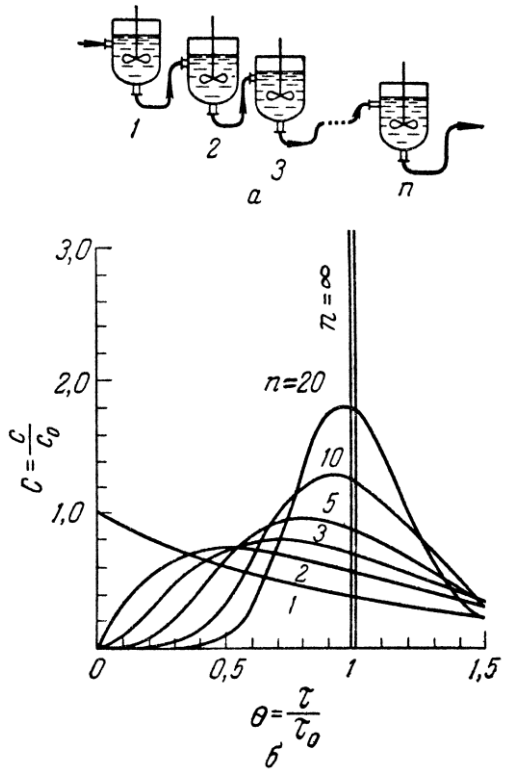


Рис. 69. К ячеечной модели структуры потока:
а – к определению модели; б – виды функций распределения времени пребывания для различных значений параметра модели

Единственным параметром ячеечной модели является число ячеек n, на которое нужно мысленно разбить аппарат, чтобы получить реально достигаемую в нём степень перемешивания потока. При $n \to 1$ движение потоков в аппарате приближается к идеальному смешению, а при $n \to \infty$ к идеальному вытеснению.

Функция распределения времени пребывания частиц описывается уравнением:

$$C = \frac{n^n}{(n-1)!}\theta^{n-1} \cdot e^{n\cdot\theta},$$

где C – отношение концентрации частиц в аппарате в определённый момент времени к их исходной концентрации, θ – отношение времени пребывания частиц в аппарате к среднему времени пребывания, *!* – факториал.

В основу диффузионной модели положено допущение, что процесс перемешивания потока может быть описан уравнением, аналогичным уравнению диффузии. Для количественной характеристики скорости продольного перемешивания вместо коэффициента диффузии, используемого в законах Фика, вводят фиктивный коэффициент диффузии E, называемый также **коэффициентом продольного перемешивания**. Функция распределения времени пребывания частицы в реакторе, полученная с использованием законов Фика, составляет:

$$C = \sqrt{\frac{Pe'_м}{4\pi\theta}} - \frac{Pe'_м}{4} \cdot \frac{(\theta-1)^2}{\theta},$$

где $Pe'_м$ – безразмерный критерий Пекле для продольного перемешивания, выражаемый соотношением:

$$Pe'_м = \frac{\omega \cdot l}{E},$$

где l – длина или высота аппарата, ω – линейная скорость потока. Критерий $Pe'_м$ является единственным параметром диффузионной модели. По величине $Pe'_м$ судят о структуре потока. При $Pe'_м \to \infty$ распределение частиц соответствует аппарату идеального вытеснения, а при $Pe'_м = 0$ – идеального смешения. Диффузионная модель используется преимущественно для описания структуры потоков в аппаратах, не разделённых на ступени.

При относительно больших значениях числа ступеней или критерия Пекле (более 10) расчёты с использованием как ячеечной, так и диффузионной моделей дают близкие результаты. При расчёте технологических режимов расчёта аппаратов для водо-

подготовки и очистки сточных вод можно использовать обе модели.

При выборе схем любого технологического процесса, в том числе водоподготовки или очистки воды, проводятся предварительные расчёты этого процесса и используемых в нём аппаратов. Целью расчёта является определение условий предельного или равновесного состояния системы (химической или биохимической), вычисление расходов исходных материалов и количесв продуктов, расходов энергии и теплоносителей, определение оптимальных режимов работы и соответствующих им геометрических параметров (рабочих поверхностей и объёмов) и основных размеров аппаратов. При этом сначала, пользуясь законами термодинамики, рассматривают данные о равновесии в данной системе, а на их основе направление и возможные пределы процесса. Затем составляют материальные и энергетические балансы, а далее проводят расчёт скорости процесса. По данным о скорости и движущей силе процесса определяют рабочую поверхность, объём и размеры аппарата.

Материальный баланс вычисляют по формуле:

$$\sum G_н = \sum G_к + \sum G_п ,$$

где $\sum G_н, \sum G_к, \sum G_п$ - соответственно масса исходных веществ, продуктов процесса и необратимых потерь. Баланс составляется для всех веществ, участвующих в процессе, или для одного из компонентов системы. Например, при водоподготовке баланс может быть составлен или на единицу времени, или в расчёте на массу реагента или продукта. По данным баланса находят **выход продукта**, представляющий собой отношение массы продукта к теоретически возможному. Выход продукта обычно выражают в процентах. Например, при очистке воды с использованием коагулянтов часть её теряется с осадком, другая часть испаряется, третья может теряться через утечки в аппаратуре. Поэтому выход продукта обычно менее 100 %. При обессоливании воды электродиализом находят величину так называемого «выхода по току» – отношения количества молей удалённых из воды солей к теоретически возможному, рассчитанному по закону Фарадея.

Энергетический баланс составляют на основе закона сохранения энергии. При этом учитываются расход и приход всех

видов энергии – тепловой, механической, электрической и др. Важнейшей частью энергетического баланса является тепловой баланс. Тепловой баланс выражается уравнением:

$$\sum Q_н = \sum Q_к + \sum Q_п .$$

Тепло, поступающее в систему $\sum Q_н$, включает сумму тепла, вводимого с исходными веществами, подаваемого извне, а также тепловой эффект химических реакций, протекающих в системе. Отводимое из системы тепло $\sum Q_к$ складывается из тепла, удаляемого с конечными продуктами и с теплоносителем, а $\sum Q_п$ – определяет невозвратимые потери тепла. По данным энергетического баланса рассчитывают общие затраты энергии на осуществление процесса.

В водоподготовке и очистке воды тепловой баланс играет важную роль при её нагреве, дистилляции, замораживании и в других процессах. Тепловые же эффекты, протекающие под действием химических реагентов, не играют большой роли из-за явного преобладания растворителя – воды над примесями, участвующими в реакциях. Значительную роль в энергетическом балансе при обработке воды играет энергия, затрачиваемая на перекачку воды, её перемешивание, где в основном расходуется электроэнергия. В энергетическом балансе в процессах обработки воды мембранными методами – ультрафильтрацией, обратным осмосом и особенно электродиализом электроэнергия играет основную роль.

Помимо материального и энергетического балансов для расчёта процессов химической технологии необходимо знать интенсивность этих процессов и используемых в них аппаратов. Все процессы протекают под действием определённых **движущих сил**. Гидромеханические процессы протекают под действием разности давлений, теплообменные – разности температур, массообменные – разности концентраций вещества. **Интенсивностью** процесса называется его результат, отнесённый к единице времени и к величине поверхности, объёма и т. п. Например, в массообменных процессах интенсивность часто выражается количеством вещества, перенесённого через единицу рабочей поверхности в единицу времени (поток вещества). Примеры потоков вещества приведены в разделе «Мембранные процессы». Ин-

тенсивность процесса всегда пропорциональна движущей силе Δ и обратно пропорционально сопротивлению R (гидравлическое, термическое, сопротивление массопередаче и т. д.).

$$\mathrm{M} = \frac{A \cdot \tau \cdot \Delta}{R},$$

где M – масса вещества, A – поверхность, объём и т. д., τ – время. Из этого уравнения находят необходимые параметры аппарата (A) по другим заданным значениям.

Помимо интенсивности процесса различают **объёмную интенсивность аппарата** – интенсивность процесса, отнесённую к объёму аппарата. При разработке технологических процессов необходимо стремиться к повышению объёмной интенсивности, так как при этом снижаются размеры аппарата и расход материалов на его изготовление.

Основные размеры непрерывно действующего аппарата вычисляют, если известен объём среды, проходящей через аппарат в единицу времени Q и задана линейная скорость ω. Площадь поперечного сечения S находят по уравнению:

$$S = \frac{Q}{\omega}.$$

Кроме величины S основным параметром аппарата является его высота или длина H. Если рабочий объём аппарата V, то $H = \frac{V}{S}$. В случае аппарата периодического действия при производительности Q и времени τ, включающего продолжительность самого процесса и время на все вспомогательные операции, объём аппарата V вычисляют по формуле: $V = Q \cdot \tau$.

7.2. Моделирование и оптимизация процессов и аппаратов

Непосредственное изучение процессов и аппаратов в условиях их эксплуатации является очень сложным, требует значительных затрат времени и средств. Поэтому необходимым этапом разработки технологических процессов является их моделирование.

Моделирование – это изучение закономерностей процессов на модулях при условиях, допускающих распространение полученных результатов на аппараты, независимо от их раз-

меров. Общие принципы моделирования основаны на **теории подобия**, согласно которой принципами моделирования являются следующие:

1) процессы в модели и реальных аппаратах должны описываться одинаковыми дифференциальными уравнениями;

2) модель и оригинал должны быть геометрически подобны;

3) численные значения начальных и граничных условий, выраженные в безразмерной форме, для модели и оригинала должны быть равны;

4) все безразмерные комплексы всех величин (критерии подобия) должны быть равны во всех сходственных точках модели и оригинала.

Целью моделирования является **оптимизация процесса**, то есть выбор наилучших условий его проведения. Теоретическое изучение процессов сводится к решению математических зависимостей, чаще всего дифференциальных уравнений, полностью описывающих процесс. При этом для конкретного явления необходимо ограничивать указанные уравнения дополнительными условиями, называемыми **условиями однозначности**. К условиям однозначности относятся геометрические форма и размеры аппаратуры, в которой протекает процесс, физические константы веществ, участвующих в процессе, начальные условия (начальные скорость, температура, концентрация и т. д.), граничные условия, характеризующие состояние системы на её границах. Расчёт по дифференциальным уравнениям ведётся с учётом условий однозначности. Если дифференциальные уравнения не могут быть решены известными в математике методами, то для нахождения связи между величинами, характеризующими процесс, используют экспериментальные исследования, в результате которых получают эмпирические уравнения, которые часто используются на практике. Обработка опытных данных методами теории подобия позволяет обобщать результаты и распространять на явления, подобные изученному, но отличающиеся величинами параметров системы.

Различают два вида моделирования – материальное (техническое) и математическое. В основе материального моделирования лежат физические модели, когда в опытах на модели по сравнению с производственными условиями меняется лишь

масштаб установки, компоненты системы, температура и т. д., но физическая сущность процесса остаётся той же. При математическом моделировании моделью считают схему, с той или иной точностью отражающую наиболее существенные стороны процесса. Такие модели являются идеальными. На основе идеальной физической модели составляют соответствующую ей математическую модель, то есть математическое описание процесса.

Одним из основных принципов теории подобия является выделение из всех явлений в системе группы подобных явлений. **Подобными называют явления, для которых постоянны отношения их сходственных величин.** Например, движение атмосферного воздуха и движение воды по трубопроводу происходят под действием разности давлений и описываются одинаковыми уравнениями. Простейшим видом подобия является геометрическое. Так подобные геометрические фигуры (треугольники, прямоугольники и т. д.) отличаются друг от друга только масштабом и могут быть получены одна от другой умножением размеров каждой из сторон на некоторый постоянный множитель. Безразмерные масштабные множители, выражающие отношения сходственных величин подобных фигур, или любых подобных систем, называют **константами подобия.** Например, если имеются два равностороннего треугольника с длиной сторон 60 и 30 см, то константа подобия равна 60 : 30 = 2. Если сходственные величины выражены в безразмерном виде, то говорят об **инвариантах подобия.**

Геометрическое подобие является необходимым, но недостаточным для описания физических явлений. При подобии физических процессов должны быть подобны все влияющие на процесс физические величины. Рассмотрим движение воды в промышленном трубопроводе и в его модели (рис. 70).

Равенство отношений всех сходственных линейных размеров в реальном аппарате и модели определяет геометрическое подобие: $\frac{L'}{L''}=\frac{D'}{D''}=\frac{l_1'}{l_1''}=\frac{l_2'}{l_2''}=....=const=K_i$, где L',L'' - длина аппарата и модели соответственно; D',D'' - их диаметры; l_1',l_1'',l_2',l_2'' и т. д. – пути, проходимые сходственными частицами от входа до произвольной точки внутри аппарата и модели; K_i – константа геомет-

рического подобия. При геометрическом подобии должно соблюдаться и временное подобие $\frac{\tau'}{\tau''}$, а при соблюдении геометрического и временного – подобие скоростей $\frac{\omega'}{\omega''}$. Для подобия начальных и граничных условий должны соблюдаться геометрическое, временное, а также физическое подобие, например, для воды её плотность, вязкость и т. д. Подобие потока воды в аппарате и модели можно характеризовать в виде инвариантов подобия, выражая подобие величин в относительных единицах. При этом для выражения любой из величин в относительных единицах в качестве масштаба измерения может быть взято её значение в любой точке системы. Например, вместо длины труб L', L'' за масштаб можно принять их диаметры D', D''.

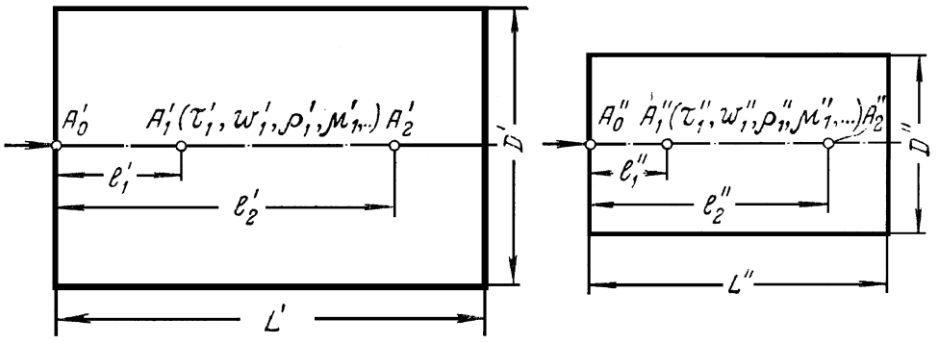


Рис. 70. К формулировке условий подобия потоков в натуре и в модели

Инвариантность подобия при переходе от одной системы к другой не меняет своих значений. Инвариантности подобия, выраженные отношением двух однородных физических величин (параметров), называются параметрическими критериями или **симплексами.** Инварианты подобия могут быть также выражены отношением разнообразных величин, то есть являются безразмерными **комплексами** этих величин. Комплексы, полученные преобразованием дифференциальных уравнений, описывающих процесс, называются **критериями подобия**. Так для движения воды и других жидкостей в трубопроводах используется безразмерный комплекс – критерий Рейнольдса *Re*.

$$\mathrm{Re} = \frac{\omega' \cdot d' \cdot \rho'}{\mu'} = \frac{\omega'' \cdot d'' \cdot \rho''}{\mu''},$$

где ω – линейная скорость, d – диаметр труб, ρ – плотность жидкости, μ – динамическая вязкость.

Критерий Рейнольдса является важнейшим показателем, учитываемым в гидродинамических процессах, таких как перекачка воды, отстаивание, фильтрование и др. Он отражает влияние силы трения на движение жидкости и является отношением инерционных сил к силам трения в подобных потоках. Критерий Рейнольдса используется для определения режима движения жидкостей. **Движение, при котором все частицы жидкости перемещаются по параллельным траекториям, называется ламинарным.** При увеличении скорости отдельные частицы начинают двигаться не параллельно, а перемещаются в поперечном направлении. **Неупорядоченное движение, при котором отдельные частицы движутся по хаотическим траекториям, в то время как вся масса жидкости перемещается в одном направлении, называется турбулентным.** Переход от ламинарного к турбулентному движению начинается при *Re* = 2320.

В процессах обработки воды довольно часто используются массообменные процессы (сорбционные, мембранные и т. д.). Массообменные процессы связаны с явлениями, проходящими на границе раздела фаз гетерогенной системы. Эти явления определяются процессами массоотдачи и массопередачи вещества. У поверхности мембраны сочетаются молекулярный перенос, обусловленный законами диффузии Фика, и конвективный перенос, связанный с движением жидкости или газа. Согласно современным представлениям при движении жидкости у поверхности раздела фаз образуется диффузионный пограничный слой, в котором происходит распределение концентрации вещества. Структура диффузионного слоя показана на рис. 71.

В ядре потока жидкости (воды) концентрация вещества остаётся постоянной (C_0), а вещество переносится турбулентными пульсациями. С приближением к границе раздела и снижением интенсивности пульсаций образуется так называемый **вязкий подслой**. В этой части диффузионного слоя концентрация вещества снижается, под действием сил трения движение приближается к ламинарному, и возрастает доля вещества, переносимого

молекулярной диффузией. У самой поверхности раздела фаз в **тонком диффузионном подслое** толщиной δ преобладает молекулярный перенос вещества. В диффузионном подслое концентрация изменяется наиболее резко и линейно в зависимости от его толщины.

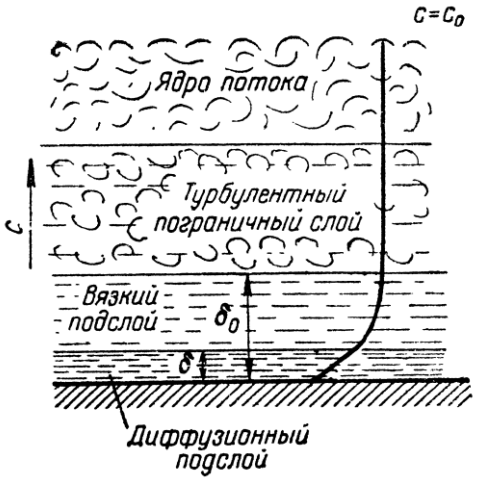


Рис. 71. Структура потока и профиль концентраций в жидкой фазе (по модели диффузионного пограничного слоя).

Ввиду сложности строения диффузионного пограничного слоя и механизмов массоотдачи в практических целях принимают, что **скорость массоотдачи пропорциональна движущей силе, равной разности концентраций в ядре потока и на границе раздела фаз**. Основное уравнение массоотдачи, определяющее количество вещества M, переносимого в единицу времени к границе раздела или в обратном направлении в каждой из фаз, выражается уравнениями:

$$M = \beta_1 S(C_0 - C_S) \text{ и } M = \beta_1 S(C_S - C_0),$$

где S – площадь поверхности, C_0 и C_S – концентрации веществ в ядре потока и у границы соответственно, β – коэффициенты массоотдачи. **Коэффициент массоотдачи показывает, какая масса вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро потока или в обратном направлении через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе равной единице.** Коэффициент массоотдачи является кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств системы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий (ламинарного или турбулентного режима), и выражается в м/с.

Связь между переменными, характеризующими перенос в фазе, можно найти методами теории подобия в виде критериального уравнения массоотдачи. Безразмерный комплекс величин, являющийся критерием подобия, носит название диффузионного критерия Шервуда *Sh*:

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D},$$

где l – толщина слоя, D – коэффициент диффузии переносимого вещества. Критерий Шервуда выражает отношение толщины всего пограничного слоя к толщине диффузионного пограничного подслоя (рис. 72).

Другим важным критерием подобия является диффузионный критерий Пекле *Pe′*:

$$Pe' = \frac{\omega \cdot l}{D}.$$

Критерий Пекле является отношением массы вещества, переносимого путём конвективного переноса к его массе, переносимой путём диффузии в сходственных точках подобных систем. Часто вместо критерия *Pe′* используют отношение *Pe′/Re*, которое называется диффузионным критерием подобия Шмидта *Sc*:

$$Sc = \frac{Pe'}{\mathrm{Re}} = \frac{\mu}{\rho \cdot D}.$$

Критерий Шмидта содержит величины, отражающие только физические свойства потока, и поэтому выражает постоянство отношения физических свойств жидкости или газа в сходственных точках подобных потоков.

Рассмотрим примеры использования критериев подобия при разработке некоторых процессов, применяемых при кондиционировании воды.

1. Осаждение частиц дисперсной фазы (отстаивание). В процессах водоподготовки при использовании коагулянтов и флокулянтов осаждение частиц происходит в условиях ограниченного объёма, когда частицы соприкасаются и оказывают взаимное влияние на движение друг друга. При отстаивании концентрация частиц в аппарате увеличивается сверху вниз. При этом наблюдается стеснённое осаждение частиц, сопровождающееся трением.

Важнейшей характеристикой периодического процесса отстаивания является скорость осаждения частиц, определяющая его производительность. Осаждение частиц происходит в условиях естественной конвекции под действием силы тяжести. Для таких систем в теории подобия используется критерий Архимеда *Ar*:

$$Ar = \frac{l^3 \cdot \rho^2 \cdot g}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_0 - \rho}{\rho},$$

где l – высота слоя очищаемого раствора, ρ – плотность частиц дисперсной фазы, ρ_0 – плотность воды, μ – вязкость, g – ускорение свободного падения.

Обобщение ряда экспериментальных данных позволило найти эмпирическое уравнение, связывающее критерии Рейнольдса и Архимеда для стеснённого осаждения:

$$\mathrm{Re}_{0,cm} = \frac{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}{18 + 0{,}6\sqrt{Ar \cdot \varepsilon^{4,75}}},$$

где ε – объёмная доля воды в дисперсной системе. Подставив известные данные в критерий Архимеда и рассчитав критерий Рейнольдса $\mathrm{Re}_{0,cm}$ из его значения по уравнению:

$$\mathrm{Re}_{0,cm} = \frac{\omega_{cm} \cdot l \cdot \rho}{\mu},$$

находят скорость стеснённого осаждения ω_{cm}.

2. Расчёт предельного тока при электродиализном обессоливании воды. При обессоливании воды электродиализом с ионитовыми мембранами важнейшим показателем процесса является предельная плотность тока. Проведение процесса обессоливания в режиме предельной плотности тока является оптимальным, так как обеспечивает максимальную степень удаления из воды ионизированных примесей и не вызывает ухудшение качества воды из-за нежелательных побочных процессов, протекающих при плотностях тока выше предельных. Для процесса электродиализа в аппарате с плоскими чередующимися мембранами различной полярности в условиях принудительной конвекции в ламинарном режиме, осуществляемой непрерывным потоком воды параллельно поверхности мембраны и перпендикулярно направлению переноса ионов через мембрану, найдено выражение:

$$Sh = 1{,}849 \cdot (Pe' \cdot \frac{l}{h})^{1/3},$$

где h – высота рабочей части мембраны, l – межмембранное расстояние.

Критерий Шервуда для данных систем связан с предельной плотностью тока и определяется по уравнению:

$$Sh = \frac{z \cdot i_{np} \cdot (\bar{t} - t) \cdot \delta}{F \cdot D \cdot C_0},$$

где z – заряд ионов, i_{np} – предельная плотность тока, $\bar{t}$ и t – числа переноса (доля от общего тока) соответственно в мембране и растворе, δ – толщина пограничного диффузионного слоя, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии, C_0 – концентрация электролита в массе воды.

Рассчитав значение критерия Шервуда, определяют предельную плотность тока. Приведённые зависимости получены при допущении присутствия в растворе какого-либо одного электролита. В реальных условиях вода является многокомпонентной системой, содержащей различные соли. Поэтому при обессоливании вод для расчётов предельной плотности тока следует использовать усреднённые значения чисел переноса, коэффициентов диффузии и содержания солей в воде.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию основных процессов химической технологии.
2. В чём отличие периодического и непрерывного процессов химической технологии?
3. Охарактеризуйте аппараты идеального вытеснения и идеального смешения и модели, используемые для описания аппаратов промежуточного типа.
4. Как вычисляется материальный и энергетический балансы в процессах химической технологии?
5. Назовите основные параметры аппаратов химической технологии.
6. Дайте определение понятия «моделирование» и охарактеризуйте его виды.

7. В чём заключается теория подобия, и какие принципы моделирования она содержит?
8. Что такое оптимизация технологического процесса, и какие условия лежат в её основе?
9. Что такое константы, инварианты и критерии подобия?
10. Назовите основные критерии подобия и их зависимость от физических свойств воды, растворённых в ней веществ, геометрических параметров аппаратов и гидродинамического режима.

8. МИКРОБИОЛОГИЯ ВОДЫ

Микробиология – наука о живых организмах малого размера, не видимых невооружённым глазом (микроорганизмах). Роль микроорганизмов в круговороте веществ на Земле многообразна. Некоторые микроорганизмы способствуют разложению сложных химических соединений, другие, наоборот, синтезируют органические вещества из неорганических. Микроорганизмы могут проявлять как болезнетворное действие, так и использоваться в качестве средств лечения. Важную роль в природе играют почвенные микроорганизмы, участвующие в процессах почвообразования и поддержания плодородия. Важнейшим показателем природных и сточных вод является содержание в них микроорганизмов и их состав.

Задачей микробиологии воды является изучение строения и жизнедеятельности микроорганизмов в водах различного происхождения, направленности и закономерностей биохимических процессов самоочищения воды и возможности использования микроорганизмов в качестве индикаторов степени загрязнения водной среды.

Краткая история развития микробиологии

А. ван Левенгук в 1676 г. впервые увидел бактерии под микроскопом и пришёл к выводу, что окружающий мир населён микробами. Русский врач-эпидемиолог Д. С. Самойлович (1744-1805) был убеждён, что инфекционные заболевания вызываются микроорганизмами.

С 30-х годов XIX в. начинается период микроскопических исследований. Работы французского учёного Л. Пастера (1822-1895) положили начало современной микробиологии. Он изучал молочнокислое, спиртовое, маслянокислое брожение, «болезни» пива, вина, шелковичных червей, а также инфекционные болезни животных и человека и меры борьбы с ними (сибирская язва, бешенство). Работы Л. Пастера легли в основу выделения различных отраслей микробиологии.

Одним из основоположников медицинской микробиологии был Р. Кох (1843-1910), открывший и изучивший возбудителей холеры и туберкулёза, разработавший основы дезинфекции. Он впервые получил чистые культуры микроорганизмов, используя твёрдые питательные среды, разработал один из способов стери-

лизации. Родоначальником русской микробиологии является Л. С. Ценковский (1822-1887). Он открыл и описал большое число простейших, предложил вакцину против сибирской язвы, организовал одну из первых Пастеровских станций в России.

И. И. Мечников (1845-1916) разработал фагоцитарную теорию иммунитета и учение об антагонизме микроорганизмов, что способствовало совершенствованию методов борьбы с инфекционными заболеваниями. За эту теорию в 1909 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

С. Н. Виноградский (1856-1959) был основоположником почвенной микробиологии, открыл хемосинтез у микроорганизмов, предложил создавать накопительные (элективные) условия, дающие развитие данной группе микроорганизмов.

В 1892 г. Д. И. Ивановский обнаружил вирус табачной мозаики. В. Л. Омелянский (1867-1928) представил схемы круговорота веществ в природе и указал роль микроорганизмов в них, создал первый русский учебник «Основы микробиологии» и первое русское «Практическое руководство по микробиологии». А. Клюйвер (1888-1956) и его ученик К. Ван Ниль (1897-1985) сформулировали теорию биохимического единства жизни.

С начала XX в. продолжается дальнейшая дифференциация микробиологии, выделяют общую, медицинскую, техническую, микробиологию почвы, гидромикробиологию, геологическую, космическую и др. В настоящее время различные отрасли микробиологии успешно развиваются.

8.1. Морфология и систематика микроорганизмов

Микроорганизмы – это одно- и многоклеточные представители микрофлоры и микрофауны. Особая группа микроорганизмов – ультрамикробы (вирусы и фаги), являющиеся неклеточными формами живых организмов. Классификация гидробионтов, наиболее часто встречающихся в природных и сточных водах, приведена на рис. 72.

Вирусы рассматривают как особые формы жизни, так как они не имеют клеточного строения и в отличие от прокариот и эукариот содержат один тип нуклеиновых кислот (ДНК или РНК), поэтому они подразделяются на ДНК-геномные и РНК-геномные.

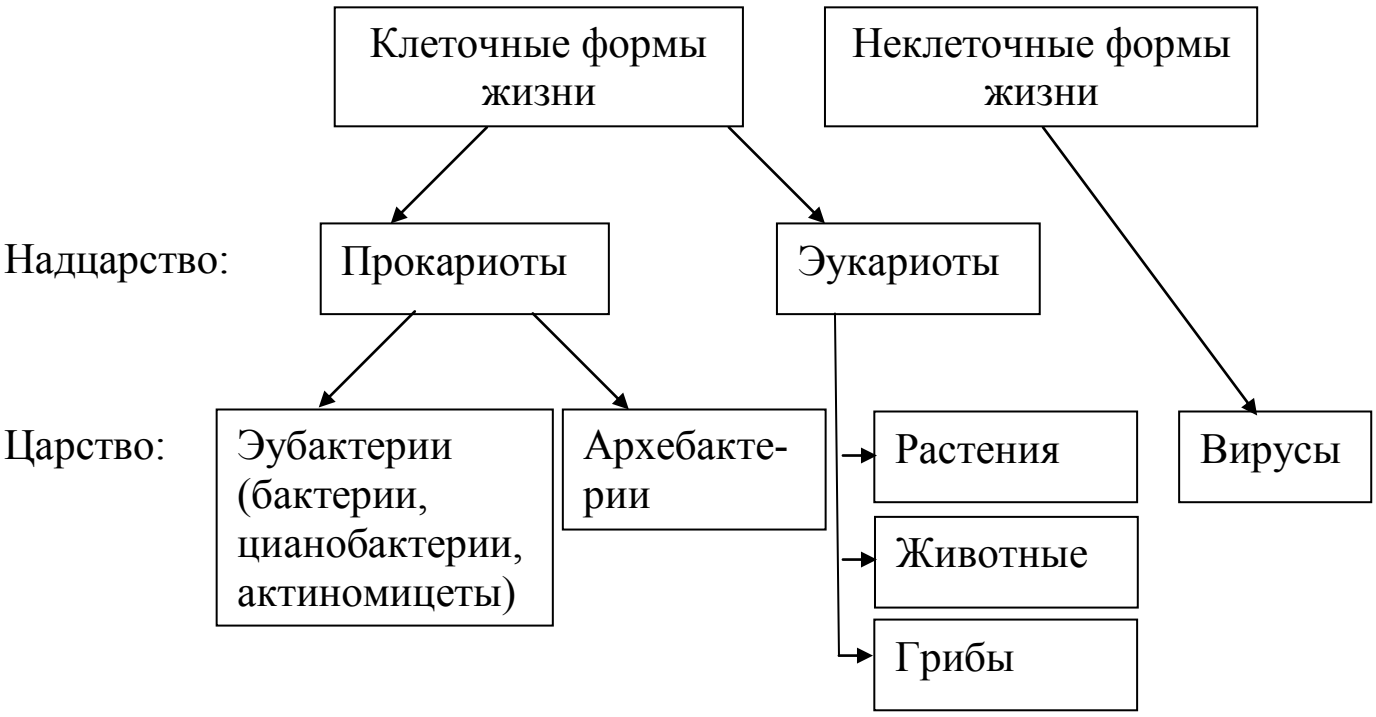


Рис. 72. Классификация микроорганизмов

Структурные единицы вирусов – вирионы имеют размеры примерно от 0,01 до 0,4 мкм. Например, вирус ящура имеет размеры 0,008 – 0,2 мкм, вирус табачной мозаики – 0,012 - 0,4 мкм, энтеровирусы, развивающиеся в пищеварительном тракте человека и животных, – 0,017 - 0,052 мкм. Вирусы не видны в обычный микроскоп, но их можно наблюдать в электронный микроскоп с увеличением в 45000 раз.

Вирусы существуют в двух основных формах: внеклеточной (вирион) и внутриклеточной (репродуцирующийся вирус). Внеклеточная форма метаболически неактивна. Внутриклеточный вирус является активным агентом, он подчиняет себе клетку хозяина и использует её синтетический и энергетический аппарат для репродукции новых вирусных частиц, а затем вызывает гибель клетки. Таким образом, только соединяясь с клеткой, вирус приобретает некоторые свойства живой системы. Вирусы имеют сравнительно простой химический состав. В состав вирионов входят молекулы нуклеиновых кислот (ДНК или РНК), окружённые белковой оболочкой. В то же время нуклеиновые кислоты вирусов отличаются большим разнообразием, превосходя в этом отношении клеточные формы жизни. Почти все вирусы растений

содержат РНК, а среди вирусов человека и животных присутствуют обе группы, большинство бактериофагов являются ДНК-геномными вирусами. Вирус, проникший в клетку, вызывает в ней значительные изменения. Его патогенное действие может проявляться в угнетении синтеза клеточных ДНК, РНК, белка и, как следствие, в нарушении процесса метаболизма клетки. Форма вирусов разнообразна – кубическая, сферическая, палочкообразная и т. д.

Особая группа вирусов – **фаги** (бактериофаги, микофаги и др.). Размеры фагов изменяются в пределах от 0,05 до 0,1 мкм. Фаги, размножаясь в живых клетках, выделяют ферменты, способствующие растворению оболочки, после чего их РНК и ДНК попадают в клетку, вместо вещества клетки идёт образование фагов, и клетка погибает. Фаги обладают избирательным действием. Это свойство, например, у бактериофагов, позволяет использовать их в качестве показателей санитарного состояния водоёмов. Возрастание количества фагов в воде указывает на присутствие в ней определённого вида бактерий.

Микроорганизмы - прокариоты

Бактерии в основном являются одноклеточными микроорганизмами с размером клеток от 0,4 до 10 мкм. Они имеют разнообразную форму. **Кокки** – бактерии шаровидной формы. Если деление происходит в одной плоскости, то образуются пары клеток (**диплококки**) или цепочки (**стрептококки**). При делении в двух взаимно перпендикулярных плоскостях образуются группы из четырёх клеток – **тетракокки**, а при делении в трёх взаимно перпендикулярных направлениях образуются пакетообразные скопления из 8-16 кокков – **сарцины**. При хаотичном делении в разных направлениях возникают скопления, похожие на грозди винограда – **стафилококки.**

Палочковидные бактерии имеют форму цилиндра. Палочковидные бактерии могут быть одиночными, располагаться попарно или в виде цепочки. Палочковидные формы могут образовывать споры. Если они не образуют споры, то их называют бактериями, а если образуют, то **бациллами.**

Извитые формы бактерий отличаются по количеству витков. В случае небольшого изгиба (до 1/4 витка) они называются **вибрионами**, при изгибе до 6 витков – **спириллами**, а длинные

тонкие клетки с большим количеством витков – **спирохетами.** На рис. 73 показаны основные формы бактерий.

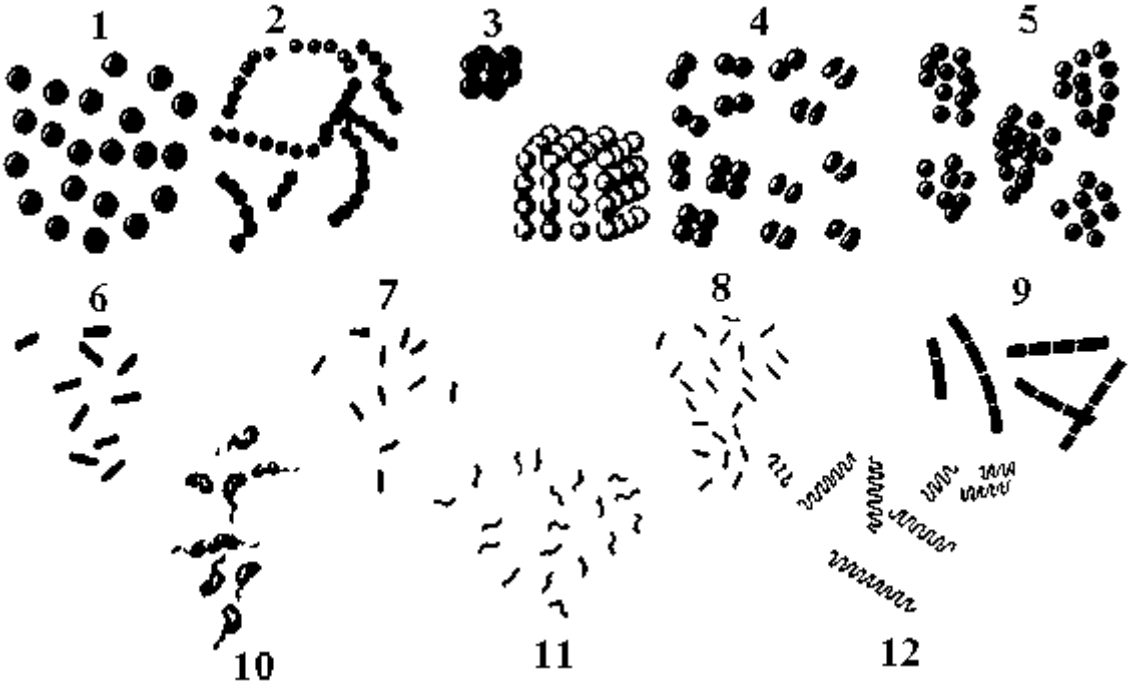


Рис. 73. Основные формы бактерий.
1 – кокки, 2- стрептококки, 3 – сарцины, 4 – диплококки и тетракокки, 5 – стафилококки, 6 – 9 – палочковидные бактерии, 10 – вибрионы, 11 – спириллы, 12 – спирохеты

Помимо одноклеточных существуют многоклеточные нитчатые формы бактерий, в которых клетки объединены общей капсулой. Диаметр нитей составляет 1 – 5 мкм, каждая нить может объединять десятки, сотни и даже тысячи клеток. Некоторые бактерии образуют слизистые скопления – **зооглеи.**

В водах различного происхождения содержатся все основные формы бактерий. В сточных водах преобладающей формой является палочковидная. Бактерии одного вида могут проявлять свойство полиморфизма – многообразие формы и размеров. Полиморфизм может проявляться при изменении условий окружающей среды – температуры, режима питания, pH и т. д.

Все извитые формы подвижны, могут обладать жгутиками. Жгутики прикрепляются к цитоплазматической мембране с помощью двух пар дисков и через поры в мембране выходят нару-

жу. Жгутик может быть полым или заполненным веществом липидной природы, за счёт сокращений он совершает волнообразные движения. Кокки, как правило, лишены жгутиков, у 50 % палочковидных бактерий они имеются, а извитые формы почти все имеют жгутики.

Если бактерии имеют один жгутик на конце клетки, то они называются монотрихами, на обоих концах – амфитрихами, с пучком жгутиков на концах клетки – лофотрихами, со жгутиками, расположенными по всей поверхности клетки – перитрихами (рис. 74).

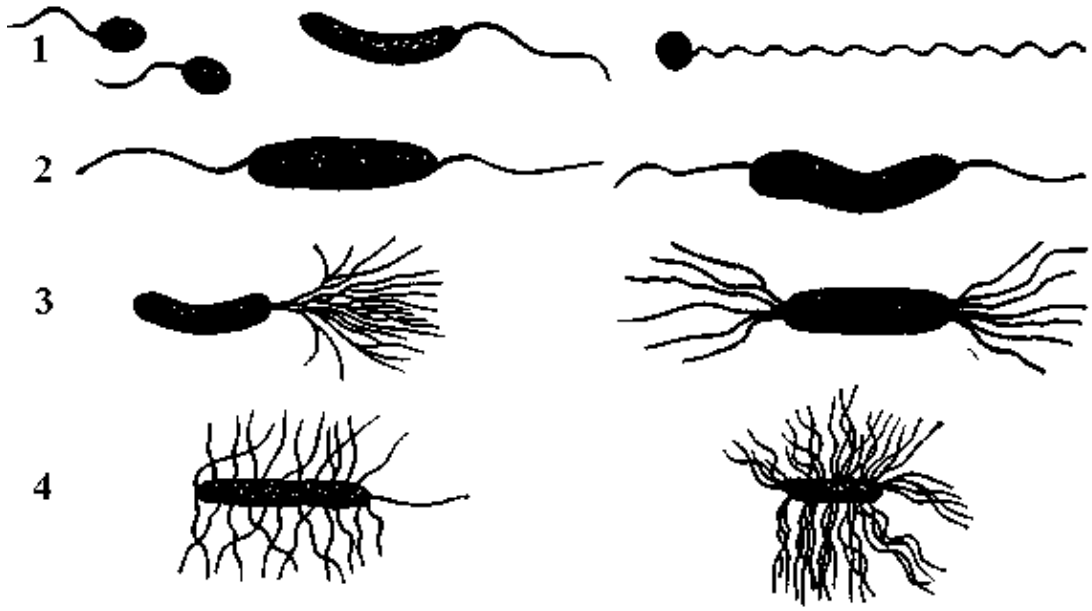


Рис. 74. Расположение жгутиков у подвижных форм бактерий.
1 – монотрихи, 2 – амфитрихи, 3 – лофотрихи, 4 – перитрихи

Строение бактериальной клетки показано на рис. 75.

Структуры, расположенные снаружи от цитоплазматической мембраны (ЦПМ) (клеточная стенка, капсула, слизистый чехол, жгутики, ворсинки), являются поверхностными структурами. ЦПМ вместе с цитоплазмой образуют протопласт.

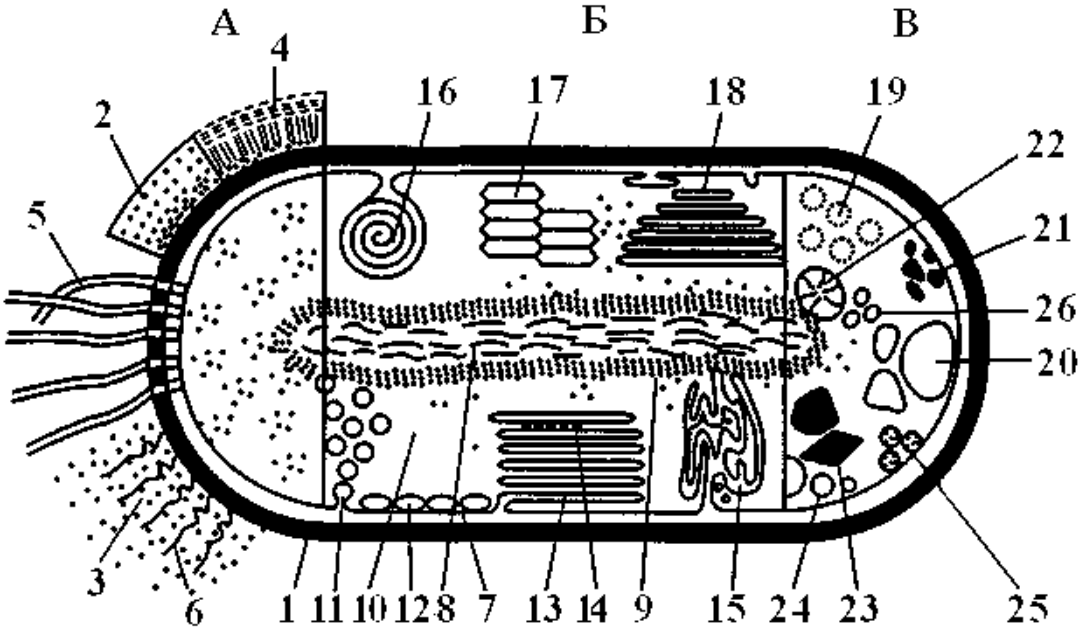


Рис. 75. Комбинированное изображение прокариотной клетки: А – поверхностные клеточные структуры и внеклеточные образования: 1 – клеточная стенка, 2 – капсула, 3 – слизистые выделения, 4 – чехол, 5 – жгутики, 6 – ворсинки; Б – цитоплазматические клеточные структуры: 7 – цитоплазматическая мембрана (ЦПМ), 8 – нуклеоид, 9 – рибосомы, 10 – цитоплазма, 11 – хроматофоры, 12 – хлоросомы, 13 – пластинчатые тилакоиды, 14 – фикобилисомы, 15 – трубчатые тилакоиды, 16 – мезосома, 17 – газовые вакуоли, 18 – ламеллярные структуры; В – запасные вещества: 19 – полисахаридные гранулы, 20 – гранулы поли-β-оксимасляной кислоты, 21 – гранулы полифосфата, 22 – цианофициновые гранулы, 23 – карбоксисомы, 24 – включения серы, 25 – жировые капли, 26 – углеводородные гранулы (по Schlegel, 1972)

Клеточная стенка располагается под капсулой или слизистым чехлом или непосредственно контактирует с окружающей средой. На её долю приходится 5 – 50 % сухих веществ клетки. Она придаёт постоянную форму клетке, предохраняет от неблагоприятных внешних условий. По строению и химическому составу клеточная стенка прокариот резко отличается от таковой эукариот. Её основу составляет полимер – гликопептид (муреин), который встречается только у прокариот. Муреин образован

N-ацетилглюкозамином и N-ацетилмурамовой кислотой, соединённых β-1,4-гликозидными связями. В зависимости от строения клеточной стенки эубактерии делятся на две большие группы.

Если проводить окрашивание их фиксированных клеток кристаллическим фиолетовым, а потом йодом, то образуется окрашенный комплекс. При обработке спиртом у грамположительных бактерий окраска сохраняется, а у грамотрицательных окрашенный комплекс вымывается. Этот способ окрашивания бактерий был предложен в 1884 г. датским учёным Х. Грамом. Это различие обусловлено химическим составом клеточной стенки (таблица 23). У грамположительных эубактерий на долю муреина приходится 40 – 90 %, а у грамотрицательных его содержание составляет 1 – 10% (рис. 76).

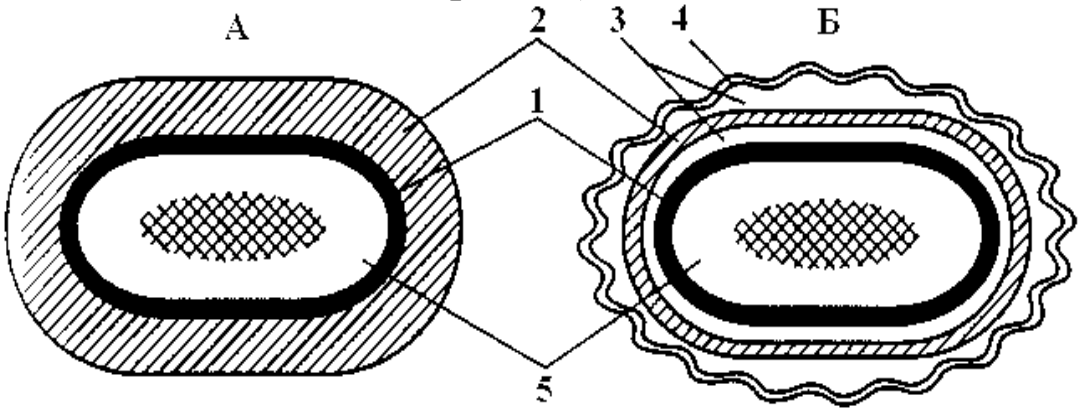


Рис. 76. Клеточная стенка грамположительных (А) и грамотрицательных (Б) эубактерий.
1 – ЦПМ, 2 – пептидогликан, 3 – периплазматическое пространство, 4 – наружная мембрана, 5 – цитоплазма, в центре которой расположена ДНК

К грамположительным относятся бактерии родов Bacillus, Cloctridium, актиномицеты и многие кокки, а к грамотрицательным – представители родов Pseudomonas, энтеробактерии, миксобактерии, фототрофные бактерии и др.

Таблица 23. **Химический состав клеточных стенок грамположительных и грамотрицательных эубактерий (по Rose, 1971; Freer, Salton, 1971)**

Компоненты клеточной стенки	Грамположительные эубактерии	Грамотрицательные эубактерии	
		Внутренний слой (пептидогликановый)	Внешни слой (наружна клеточна мембран
Пептидогликан	+	+	-
Тейхоевые кислоты	+	-	-
Полисахариды	+	-	+
Белки	±	-	+
Липиды	±	-	+
Липополисахариды	-	-	+
Липопротеины	-	±	+

Обозначения: (+) – присутствуют, (-) – отсутствуют, (±) - присутствуют не у всех видов.

Клеточная стенка архебактерий содержит пептидогликан особого химического строения, получивший название псевдомуреина. Псевдомуреин образован N-ацетилглюкозамином и N-ацетилталозаминуроновой кислотой, соединённых β – 1,3 – гликозидными связями. Клеточные стенки такого строения окрашиваются положительно по Граму.

Капсула – слизистое образование, обволакивающее клетку и имеющее аморфное строение. Слизистые слои состоят из слизистого вещества, которое легко отделяется от поверхности клетки. Чехлы имеют более сложное строение, включают несколько слоёв слизистых клеточных выделений. Слизистые вещества защищают клетку от высыхания, механических повреждений и фагов, создают дополнительный осмотический барьер и обеспечивают связь между соседними клетками в колонии и прикрепления клеток к различным поверхностям.

Содержимое клетки отделяется от клеточной стенки цитоплазматической мембраной. На её долю приходится 8 – 15 % сухого вещества клетки. ЦПМ представляет собой белково-липидный комплекс, в котором на долю белков приходится 50 – 75 %, липидов – 15 - 45 % и незначительное количество углеводов. Согласно современным представлениям, биологические мембраны имеют трёхслойное строение (рис. 77). В основе их строения лежит двойной липидный слой, образованный молекулами жиров или жироподобных веществ (липидов). Молекулы липидов находятся в гидрофобном межмолекулярном взаимодействии, а полярные части молекул ориентированы во внешнюю и внутреннюю (цитоплазму) части клетки. Белки, пронизывающие липидный слой, связаны ковалентными связями с цепочками углеводов – полисахаридов, которые направлены в окружающую среду. Сторона мембраны, направленная к цитоплазме, содержит так называемые выстилающие белки. Помимо органических молекул в строении клеточных мембран участвует вода.

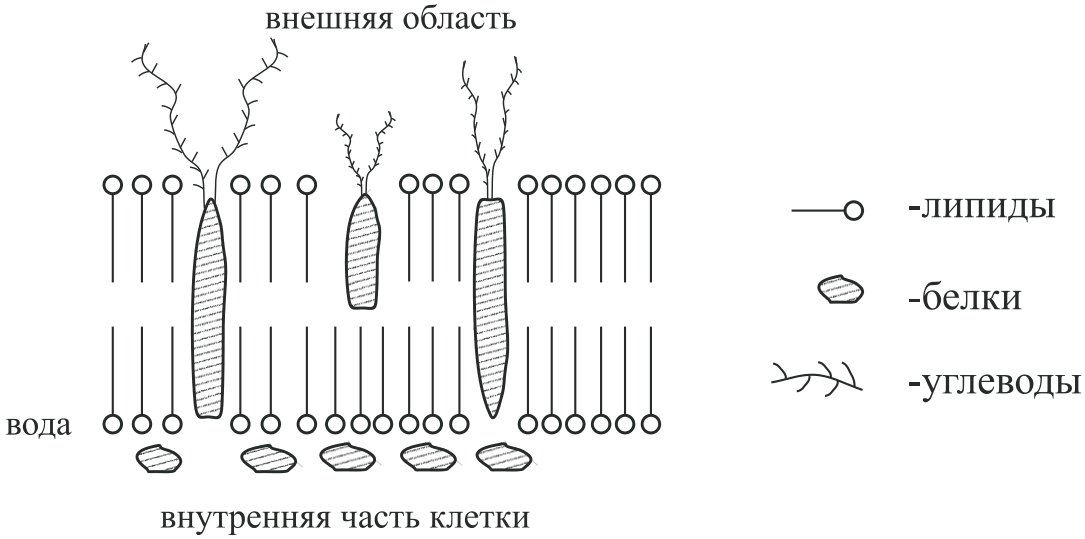


Рис. 77. Строение трехслойной мембраны

Различия в химическом составе и структуре мембран играют важнейшую роль в переносе веществ через них и в регулировании обмена веществ. Селективные свойства мембран связаны с тем, что согласно известному химическому принципу «подобное

в подобном» различные элементы структуры мембран способствуют растворению и переносу через них химических веществ различной природы. Например, полисахаридный слой и вода способствуют проникновению через мембрану полярных (водорастворимых) веществ, а липиды и частицы белка – неполярных (жирорастворимых) соединений. В цитоплазматической мембране содержатся системы, катализирующие энергетические процессы, например, так называемый натрий-калиевый обмен между клеткой и окружающей средой.

В зависимости от расположения в мембране и характера связи с липидным слоем мембранные белки условно разделяют на интегральные, периферические и поверхностные (рис. 78).

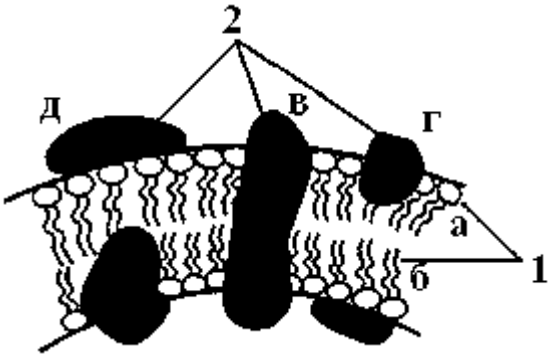


Рис. 78. Модель строения биологической мембраны:
1 – молекулы липидов: а – гидрофильная «голова», б - гидрофобный «хвост»; 2 – молекулы белков: в – интегральная, г – периферическая, д – поверхностная

Интегральные белки полностью погружены в мембрану, их связь с липидами очень прочная за счёт гидрофобных взаимодействий. Периферические белки частично погружены в гидрофобную область, а поверхностные белки находятся вне её, связь с липидами осуществляется за счёт электростатических взаимодействий. ЦПМ прокариот выполняет барьерную, транспортную, энергетическую и интегральную функции.

Выделяют четыре типа транспорта веществ: пассивную диффузию, облегчённую диффузию, активный транспорт и перенос химически модифицированных молекул. Вещества, концентрация которых во внешней среде выше, чем в клетке (H_2O, O_2, N_2) поступают в клетку за счёт пассивной диффузии по градиен-

ту концентрации по обе стороны мембраны. Облегчённая диффузия протекает с участием специальных переносчиков (пермеаз) – веществ белковой природы, локализованных в мембране и обладающих субстратной специфичностью. Связываясь с субстратом, пермеазы претерпевают конформационные изменения и переносят субстрат с одной стороны ЦПМ на другую. Этот механизм мало распространён у прокариот, он не требует энергетических затрат. Активный транспорт требует затрат энергии, в клетку поступают молекулы и ионы против их концентрационных и электрических градиентов. У прокариот возможен транспорт, который осуществляет поступление в клетку сахаров, сопровождающийся химической модификацией молекул, например, перенос молекул глюкозы, в процессе которого они фосфорилируются.

ЦПМ образует впячивания (инвагинации), получившие название мезосом. Мезосомы осуществляют синтез материала клеточной стенки и участвуют в распределении ДНК при делении клетки.

Цитоплазма – это коллоидный раствор, в котором дисперсной фазой являются сложные белки и жироподобные вещества, а дисперсионной средой – вода. Цитозоль – гомогенная фракция цитоплазмы, содержащая набор растворимых РНК, ферментов, продуктов и субстратов метаболизма. В мелких включениях цитоплазмы – рибосомах – содержится РНК, проходит синтез белка. У бактерий нет типичного ядра с ядерной мембраной и ядрышком, как у эукариот. В центре бактериальной клетки находится нуклеоид – аналог ядра, состоящий из ДНК, замкнутой в кольцо (бактериальная хромосома). Нуклеоид прикрепляется в одной точке к мезосоме.

В цитоплазме прокариот обнаружены разные включения. В процессе фотосинтеза принимают участие хлоросомы зелёных бактерий и фикобилисомы цианобактерий, содержащие пигменты.

Магнитосомы и газовые вакуоли имеют приспособительное значение. Газовые вакуоли обнаружены у водных прокариот, их количество 40 – 60 штук в клетке. Функция газовых вакуолей – передвижение снизу вверх в водоёмах в поиске благоприятных условий.

Запасные вещества прокариот представлены полисахаридами, липидами, полипептидами, полифосфатами, отложениями серы. Из полисахаридов в клетках откладываются гликоген, крахмал и гранулёза (крахмалоподобное вещество). Липиды накапливаются в виде гранул, представляющих собой поли-β-оксимасляную кислоту. Полифосфаты содержатся в гранулах, называемых волютиновыми, или метахроматиновыми зёрнами. Полифосфаты используются как источник фосфора, они содержат макроэргические связи, являясь «аккумулятором энергии». Для серобактерий характерно отложение в клетках молекулярной серы. У аэробных тионовых бактерий, окисляющих H_2S, она служит источником энергии, а у анаэробных фотосинтезирующих серобактерий – донором электронов.

Размножаются бактерии делением клеток, реже почкованием, а некоторые, например, актиномицеты – с помощью экзоспор или обрывков мицелия. Если использовать твёрдые питательные среды, то на них бактерии образуют колонии. Время, необходимое для завершения деления клетки, называется **временем генерации**. Время генерации зависит от наличия питательных веществ, pH, температуры и т. д. При благоприятных условиях, например, в проточной воде, время генерации составляет 15 – 18 минут. Для Escherichia coli (кишечная палочка) время удвоения 20 минут.

Бактерии систематизируются по определённым признакам. Наименьшей систематической единицей является вид. **Вид** объединяет особей, которые имеют отличительные признаки по отношению к более крупной группе микроорганизмов – **роду**. Бактерии, относящиеся к одному роду, должны иметь близкие морфологические и физиологические признаки, а также некоторые особенности. Например, для клеток бактерий отличительным признаком является удерживание клетками красителя кристаллический фиолетовый – йод (окрашивание по Граму). Роды бактерий объединяются в семейства, а семейства в группы.

Основные группы бактерий

Общепризнанной классификации бактерий в настоящее время нет. В девятом издании определителя бактерий Берги (1985) царство Procariotae разделено на 4 отдела по основному признаку - характеру пограничного слоя клеток:

1. Отдел Gracilicutes — бактерии с грамотрицательной клеточной стенкой.
2. Отдел Firmacutes — бактерии с грамположительной клеточной стенкой.
3. Отдел Tenericutes — бактерии без клеточных стенок.
4. Отдел Mendosicutes — бактерии с ригидной клеточной стенкой, не содержащей пептидогликана.

Отдел Gracilicutes включает грамотрицательные бактерии с тонкой клеточной стенкой, в состав которой входят слой пептидогликана и наружная мембрана. Выделяют три класса: 1) Scotobaicteria, 2) Anoxyphotobacteria, 3) Oxyphotobacteria.

Класс Scotobacteria образуют грамотрицательные бактерии, не использующие световой энергии, в ней выделяют несколько семейств. К семейству Pseudomonadaceae относятся одиночные подвижные палочки с полярными жгутиками. Представители рода Pseudomonas широко распространены в почвах, морской и пресной воде, в сточных водах.

Своеобразную физиологическую группу палочковидных аэробов представляют уксуснокислые бактерии (роды Acetobacter, Gluconobacter), способные окислять этиловый спирт до уксусной кислоты.

К скользящим бактериям относятся аэробы с эластичной клеточной стенкой, окруженной большим количеством слизи: миксобактерии, цитофаги и некоторые нитчатые водные бактерии. Миксобактерии принимают активное участие в аэробном разложении целлюлозы, белков, хитина, нуклеиновых кислот (разные виды используют различные субстраты). Представители родов Cytophaga и Sporocytophaga выделяют фермент целлюлазу и быстро разлагают растительные остатки. К скользящим нитчатым бактериям относятся представители родов Beggiatoa, Leucothrix и др.

Спириллы и вибрионы. Клетки имеют полярно расположенные жгутики. Аэробные бактерии из рода Spirillum живут в пресной воде, а Cellvibrio и Renobacter в почве, причём клетки последнего содержат аэросомы, с помощью которых бактерия перемещается по почвенным капиллярам.

Энтеробактерии являются факультативно анаэробными палочками, осуществляющими в присутствии кислорода аэроб-

ное дыхание, а в его отсутствие – брожение или анаэробное дыхание. Многие бактерии этой группы живут в кишечнике человека и животных, причём Escherichia coli обычно не причиняет вреда хозяину, а представители родов Shigella и Salmonella являются возбудителями острых кишечных заболеваний (дизентерии, брюшного тифа). Бактериям кишечной группы родственны представители родов Serratia и Proteus — аммонифицирующие организмы, обитающие в почве и пресной воде.

Хемолитотрофные бактерии представлены аэробными грамотрицательными бактериями, получающими энергию за счёт окисления неорганических веществ (аммиака, нитритов, восстановленных соединений серы, H_2, Fe^{2+}).

Класс Anoxyphotobacteria представлен пурпурными и зелёными бактериями, осуществляющими аноксигенный (без выделения кислорода) фотосинтез, использующие в качестве донора электронов H_2S, H_2 и другие вещества. Пурпурные и зелёные бактерии содержат в клепках бактериохлорофилл, способный поглощать инфракрасные лучи.

Класс Oxyphotobacteria представлен цианобактериями (прежнее название – синезелёные водоросли). Это большая (свыше 1000 видов) особая группа грамотрицательных прокариот, осуществляющая фотосинтез как и зелёные растения с выделением O_2. Эти бактерии имеют разнообразную морфологию, не имеют жгутиков, могут встречаться одноклеточные, колониальные (Gloeobacter, Gloeocapsa) или нитчатые (Anabaena, Nostoc) формы. Широко распространены в морях, пресных водоёмах и почве.

Отдел Firmacutes объединяет грамположительные бактерии с толстой клеточной стенкой. Клетки имеют разнообразную форму: кокки, палочки, нитевидные, ветвящиеся. Большинство из них неподвижны. Отдел состоит из двух классов: Firmibacteria и Thallobacteria. В *классе Firmibacteria* представляют интерес грамположительные кокки, распространённые в водоёмах и почвах аэробы рода Micrococcus. В *классе Thallobacteria* выделяют своеобразную группу грамположительных бактерий – актиномицеты (ранее их называли «лучистые грибы»). Но родства с грибами, являющихся эукариотами, у них нет. Тонкие нити (гифы) образуют мицелий. Многие актиномицеты образуют

плотный субстратный мицелий, врастающий в питательную среду. У некоторых из них на поверхности колонии вырастает рыхлый воздушный мицелий. Актиномицеты размножаются делением клеток, почкованием или фрагментацией (распадом мицелия на мелкие клетки). Многие образуют споры, которые служат как для размножения, так и для перенесения неблагоприятных условий. Основной средой, в которой развиваются актиномицеты, является почва, а питанием служат органические вещества. Продукты жизнедеятельности актиномицетов, попадая в воду, вызывают появление запахов и привкусов.

Отдел Tenericutes состоит из одного класса Mollicutes и одного порядка Mycoplasmatales (микоплазмы), включает бактерии, которые лишены клеточной стенки. В связи с этим форма их клеток непостоянна. Представители этого рода являются паразитами или симбионтами растений и животных. Встречаются сапрофиты, обитающие в почве и горячих источниках. Представители рода Metallogenium окисляют железо и марганец до их оксидов.

Отдел Mendosicutes представлен одним классом Archaebacteria. По биохимическому составу архебактерии резко отличаются от эукариот и других прокариот строением клеточной стенки, липидов цитоплазматической мембраны. К архебактериям относятся метанобразующие бактерии, эстремальные галофилы, обитающие в солёных озёрах, термоацидофилы. Метанобразующие бактерии получают энергию за счёт окисления H_2, восстановления CO_2 до CH_4. Некоторые бактерии образуют метан из CO, уксусной и муравьиной кислот, метанола, аминов. Метанобразующие бактерии являются облигатными анаэробами, обитающими в болотах, иле, сточных водах и на дне водоёмов.

Микроорганизмы - эукариоты

Наряду с прокариотами в водоёмах обитают простейшие, водоросли и грибы. Эта большая группа организмов, которую называют протистами, характеризуется наличием оформленного ядра, митохондрий, эндоплазматической сети и другие органоидов.

Грибы выделены в самостоятельное царство Mycota. Являются гетеротрофами, содержат хитин в клеточной стенке, запасное вещество – гликоген. Вегетативное тело большинства грибов

состоит из тонких ветвящихся гиф, образующих мицелий (за исключением дрожжей, являющихся одноклеточными грибами и не имеющих мицелия). Размеры грибов очень разнообразны. Большинство грибов являются сапрофитами, но есть и паразитические виды. Некоторые виды почвенных грибов – хищники, имеющие специальные «ловушки» из гиф для улавливания простейших и мелких нематод.

Выделяют три способа размножения грибов: 1) вегетативное, путём отделения части мицелия; 2) бесполое – спорами; 3) половое. Грибы бывают низшие и высшие. Низшие грибы характеризуются неклеточным строением: их мицелий не имеет перегородок (несептированный). В эту группу входят классы хитридиомицетов (*Chytridiomycetes*), оомицетов (*Oomycetes*) и зигомицетов (*Zygomycetes*). Большинство хитридиевых грибов являются внутриклеточными паразитами водных животных и растений. *Класс оомицеты* представлен в основном водными, реже почвенными микроскопическими грибами.

Высшие грибы имеют септированный мицелий, разделенный перегородками (септами) на отдельные клетки, содержащие одно или несколько ядер. Однако септы не сплошные, а с центральной порой, через которую могут проходить цитоплазма и даже ядра. К высшим относятся сумчатые, базидиальные и несовершенные грибы.

Класс Сумчатые грибы (Ascomycetes). Аскомицеты образуют гифы, которые разделены поперечными перегородками. Основной признак этих грибов – образование в результате полового процесса мешковидной сумки (аска), внутри которой формируется несколько (обычно 8) аскоспор. У многих аскомицетов сумки развиваются внутри плодовых тел. Споры бесполого размножения (конидии) образуются, как правило, экзогенно путём отшнуровывания от конидиеносцев. К аскомицетам относятся многие дрожжи, размножающиеся почкованием или делением.

Многие сумчатые грибы – сапрофиты, широко распространенные в почве и лесной подстилке. Они участвуют в минерализации растительных остатков, разлагают органические вещества, в том числе целлюлозу (например, представители родов *Chaetomium* и *Trichoderma*). Некоторые виды, например *Penecillium* и *Aspergillus*, вызывают появление плесени и порчу пище-

вых продуктов. Представители этого класса используются в промышленности для получения антибиотиков (пенициллина, цефалоспорина, гризеофульвина), органических кислот (лимонной, фумаровой), витаминов, алкалоидов, стимуляторов роста растений (гиббереллина), ферментов (протеаз, амилаз).

Класс Несовершенные грибы (Deuteromycetes) включает большую группу видов с септированным мицелием, размножающихся только бесполым путем (конидиями). К несовершенным грибам относятся многие сапрофиты, широко распространённые в почвах, а также паразиты, вызывающие заболевания сельскохозяйственных растений, животных и человека.

Рассмотрим характеристику *дрожжей*. Это одноклеточные грибы, размножающиеся делением или почкованием. Они не являются самостоятельным таксоном и относятся к разным классам. Наиболее распространенными и практически важными являются дрожжи семейства *Saccharomycetaceae*, обитающие в сахаристых средах и вызывающие спиртовое брожение. Клетки этих дрожжей овальной или цилиндрической формы, диаметром 8 – 10 мкм. В их цитоплазме содержатся одна или две вакуоли, зёрна гликогена и другие включения. Размножаются почкованием (род Saccharomyces) или делением (Schizosaccharomyces).

Водоросли – это большая группа низших растений, обитающих преимущественно в поверхностных водоёмах и почве. Структура водорослей очень разнообразна: встречаются одноклеточные, колониальные, сифональные (одна гигантская многоядерная клетка) и многоклеточные, среди которых различают нитчатые (один ряд клеток) и пластинчатые (слоевища последних нередко достигают крупных размеров и внешне напоминают высшие растения). Хлоропласты водорослей, называемые хроматофорами, также имеют различную форму. У многих водорослей в каждой клетке содержатся многочисленные мелкие хроматофоры в виде зёрен, сходных с хлоропластами высших растений. Размножаются они вегетативно (отделением участков тела), спорами и половым путём.

Классификация водорослей основана на химическом составе клеточных стенок, фотосинтетических пигментов и запасных веществ. Различают несколько отделов водорослей: эвгленовые, зелёные, золотистые, желтозелёные, диатомовые, бурые, крас-

ные. Бурые и красные водоросли не являются объектами микробиологии.

Эвгленовые водоросли (*Euglenophyta*) небольшая группа пресноводных водорослей, лишённая клеточной стенки и имеющая сходство с простейшими. Питание большинства эвгленовых смешанное – наряду с фотосинтезом они поглощают органические вещества. Их клетки снабжены двумя жгутиками, по строению сходными с клетками бесцветных жгутиконосцев царства животных *Protozoa*: клетка окружена пелликулой, у основания жгутиков расположена глотка, имеются сократительные вакуоли. Хроматофоры содержат хлорофилл и каротиноиды. Размножаются эти водоросли продольным делением. Типичный представитель – эвглена зелёная (*Euglena viridis*), она распространена в водоёмах, загрязнённых органическими веществами. У некоторых видов имеется светочувствительный орган – стигма, ориентирующий клетку на источник света.

Зелёные водоросли (*Chlorophyta*) имеют зелёный цвет благодаря преобладанию хлорофилла над каротиноидами. Клетки окружены целлюлозной оболочкой, запасное вещество клетки – крахмал. Отдел состоит из нескольких классов. Класс зелёные водоросли (*Chlorophyceae*) включает одноклеточные, колониальные и нитчатые водоросли. Типичные представители одноклеточных водорослей, снабженных жгутиками, являются хламидомонада (*Chlamydomonas*), безжгутиковых – хлорелла (*Chlorella*), колониальных – вольвокс (*Volvox*), нитчатых – улотрикс (*Ulothrix*). Обитатели пресных и морских водоёмов, почв, стволов деревьев. Размножаются бесполым и половым путём.

Золотистые водоросли (*Chrysopihyta*) – микроскопические пресноводные и морские организмы. У большинства из них имеется целлюлозная клеточная стенка. Некоторые виды лишены твёрдой оболочки и способны образовывать псевдоподии, клетки обычно снабжены двумя жгутиками. Хроматофоры золотисто-жёлтого цвета, содержат большое количество каротиноидов. Золотистые водоросли бывают одноклеточными (*Chromulina*, *Chrysamoeba*), колониальными (*Dinobryon*) и многоклеточными (*Phaeothamnion*).

Желтозелёные водоросли (*Xanthophyta*) сходны с зелёными, но отличаются от них рядом признаков. Клеточная стенка у

большинства видов не содержит целлюлозы и образована пектиновыми веществами. У многих видов оболочка состоит из двух Н-образных частей, пропитанных кремнезёмом. Подвижные формы снабжены двумя жгутиками разной длины. Запасными веществами являются жиры, реже хризоламинарии (крахмал отсутствует). Среди желтозелёных водорослей встречаются одноклеточные (*Heterochloris, Botrydiopsis*), нитчатые (*Tribonema*) и сифональные (*Botrydium*).

Диатомовые водоросли (*Diatomeae*) включают свыше 10 тысяч видов одноклеточных и колониальных форм, широко распространенных в морях, океанах, пресных водоёмах и почвах. Отличительным признаком является наличие кремнеклеточного панциря, состоящего из двух створок, накладывающихся друг на друга. Эти створки состоят из пектинового матрикса, пропитанного кремнезёмом. Размножаются простым делением или с помощью спор. Хроматофоры диатомовых водорослей имеют жёлтую или бурую окраску. Запасные вещества клетки – масла и хризоламинарин. Наиболее широко распространены представители родов *Pinnularia, Navicula, Nitzschia*. Эти водоросли составляют основную массу фитопланктона, являются одноклеточными микроорганизмами.

Простейшие (*Protozoa*) были открыты в 1675 г. А. Левенгуком. Protozoa – одноклеточные гетеротрофные микроорганизмы размером от нескольких мкм до 1 см. Многие простейшие питаются бактериями, дрожжами, водорослями и другими мелкими организмами, переваривая их в пищеварительных вакуолях (фаготрофный, или голозойный, тип питания). Другие *Protozoa* являются осмотрофами, поглощающими растворенные в воде питательные вещества. Обитают в пресной и морской воде, почве и многоклеточных животных. У пресноводных простейших в клетках содержатся сократительные вакуоли, выделяющие избыток воды и продукты метаболизма. Размножаются *Protozoa* в основном бесполым путем – бинарным делением, почкованием или шизогонией (множественным делением, в результате которого образуется несколько дочерних клеток). Многие *Protozoa* переносят неблагоприятные условия в виде цист – округлых клеток, окруженных плотной оболочкой. Многие простейшие способны передвигаться, на чём основано деление этого типа на классы. В

водоёмах постоянными обитателями являются представители следующих классов: 1) саркодовые, 2) жгутиковые, 3) инфузории, 4) споровики.

Класс Саркодовые (Sarcodina). Простейшие, образующие выросты (псевдоподии) для передвижения и захвата пищи. К ним относятся амёбы, солнечники, фораминиферы и радиолярии. Цитоплазма у них образует два слоя – внешний (экзоплазма) и внутренний (эндоплазма). У амёб имеется обособленное ядро, а у солнечников количество ядер может достигать 200. Пищеварение происходит в пищеварительных вакуолях, образованных псевдоподиями. Амёбы питаются бактериями, а солнечники другими простейшими. Некоторые амёбы имеют наружный скелет из органической основы, пропитанной минеральными веществами ($CaCO_3$, SiO_2) (фораминиферы). Солнечники имеют сферическую форму и радиально расположенные псевдоподии, а у некоторых их видов имеется шаровидный силикатный скелет.

Класс Жгутиконосцы (Mastigophora). Клетки имеют один или несколько жгутиков и покрыты плотной эластичной оболочкой – пелликулой. У большинства видов питание осмотрофное, но некоторые способны заглатывать твердые частицы через глотку, расположенную у основания жгутика. Размножаются делением в продольном направлении.

Некоторые зоологи включают в состав данного класса эвглену и другие жгутиконосцы, содержащие в клетках хлоропласты и осуществляющие фотосинтез, однако более правильно относить эти организмы к водорослям.

***Класс Инфузории* (*Ciliata*)** – это наиболее высокоорганизованные простейшие. Постоянные обитатели пресных и солёных водоёмов. Их клетки имеют постоянную форму тела за счёт плотной пелликулы, рот (цитостом), глотку и порошицу (цитопрокт) для удаления непереваренных частиц. Инфузории питаются бактериями и органическими веществами. У них имеются большое и малое ядра, а у некоторых видов несколько ядер. Размножаются за счёт деления в поперечном направлении, у паразитических видов наблюдается почкование, также возможен половой процесс. Встречаются свободноплавающие и прикреплённые формы. Участвуют в разложении органических загрязнений при очистке воды. Особая группа инфузорий – сосущие, ведущие па-

разитический образ жизни. Вместо ресничек у них имеются полые щупальца, которыми они захватывают других простейших.

Класс Споровики **(Sporozoa)** представлен паразитическими простейшими с осмотрофным типом питания и сложным жизненным циклом, который включает половую и бесполую стадии размножения. Среди споровиков много возбудителей заболеваний человека и животных (например, малярийный плазмодий)

8.2. Физиология микроорганизмов

8.2.1. Химический состав клеток микроорганизмов

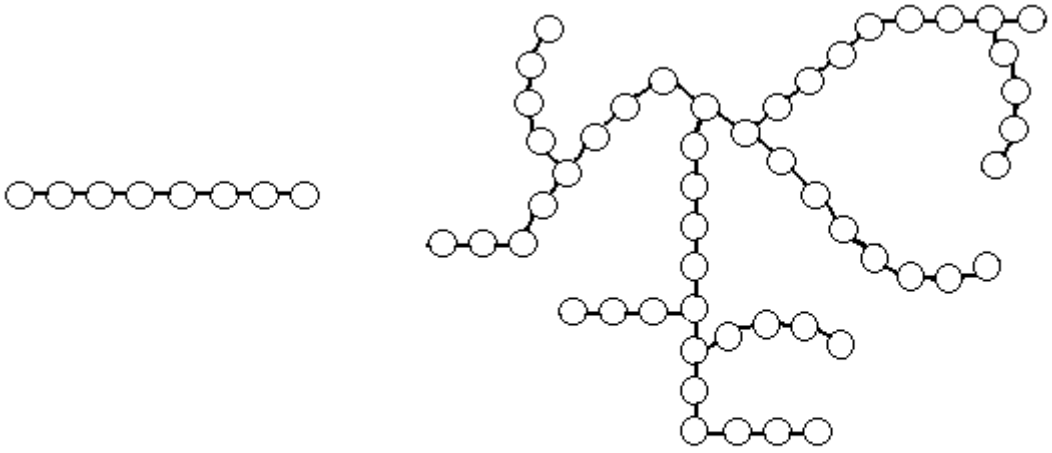
Содержимое клетки представляет собой водный раствор. Количество воды в ней в зависимости от вида микроорганизма находится в пределах 75 – 90 % от общей массы, а в спорах может снижаться до 40 %. Все биохимические процессы протекают в этом водном растворе.

Основу органического вещества клеток микроорганизмов составляют соединения, содержащие углерод, кислород, водород, азот, фосфор и серу. К органическим веществам клетки, в первую очередь, относятся белки, углеводы, жиры и жироподобные соединения.

Белки являются наиболее важной составной частью живого организма. Они входят в состав клеток как строители или энергетический материал, а также являются ферментами – биологическими катализаторами, регулирующими процессы жизнедеятельности в клетке. Молекулы белков строятся из остатков молекул 20 аминокислот. Схема синтеза белка показана в разделе 2.7. Содержание и последовательность остатков аминокислот в белках могут колебаться в широких пределах, и поэтому виды белков и их химические свойства очень разнообразны. Это определяет специфичность микроорганизмов. Определённую роль в синтезе белка играют нуклеиновые кислоты – рибонуклеиновая (РНК) и дезоксирибонуклеиновая (ДНК), обеспечивающие передачу наследственной информации. Вместе с белками РНК и ДНК образуют сложные белки – нуклеопротеиды.

Обязательными компонентами клеток микроорганизмов являются углеводы. Углеводы, входящие в состав бактерий, относятся к полисахаридам (целлюлоза и животный крахмал – гликоген). В основе строения этих соединений лежит моносахарид глюкоза.

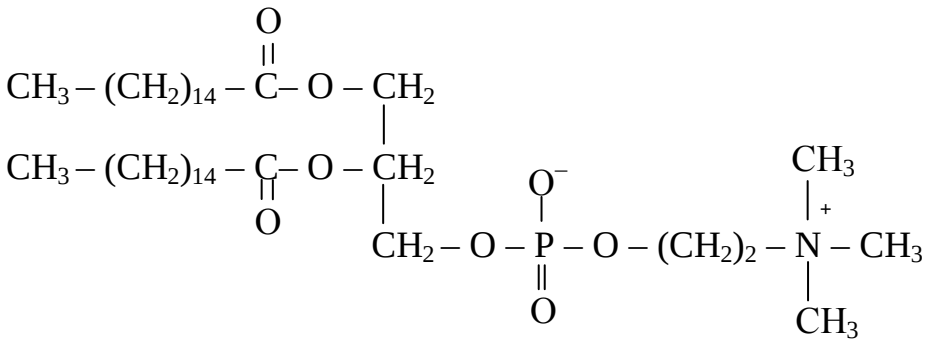
Целлюлоза образует длинные линейные цепи, образованные при взаимодействии большого количества молекул β-D-глюкозы, а гликоген – сильно разветвлённой структуры, образованной молекулами α-D-глюкозы.



линейная цепь (целлюлоза) **разветлённая цепь (гликоген)**

Целлюлоза входит в состав оболочек клеточных мембран, капсул и слизистых образований. Гликоген выполняет резервную роль и служит источником энергии. Содержание углеводов в клетках бактерий, в зависимости от условий, находится в пределах 10 – 30 %.

Молекулы жиров (простых липидов) и жироподобных соединений (сложных липидов) построены при взаимодействии трёхатомного спирта глицерина с жирными кислотами (пальмитиновой, стеариновой и др.). Жироподобные соединения могут включать фрагменты некоторых других соединений – фосфорной кислоты, соединений азота и др., например, жироподобное вещество лецитин имеет следующее строение:



Жиры являются резервными веществами наряду с гликогеном и служат энергетическим материалом. У некоторых бактерий они выполняют защитную функцию, входя в состав капсул, не проницаемых для токсинов. Жироподобные соединения (липоиды) образуют с белком липоидно-протеиновый комплекс, который в наружном слое цитоплазмы образует мембрану, регулирующую обмен веществ.

Минеральные вещества клетки бактерий составляют ~ 0,3 % от массы клетки. К ним относятся соединения натрия, калия, кальция, магния, хлора, железа, серы. Роль этих веществ состоит, с одной стороны, в поддержании осмотического давления в клетке, а с другой, в обмене веществ, к примеру, калий участвует в углеводном обмене и синтезе органических веществ, а магний в активировании деятельности ферментов. Важную роль в регулировании обмена веществ играют микроэлементы (литий, марганец, йод, кобальт, цинк, медь и др.).

8.2.2. Ферменты микроорганизмов

Ферменты (энзимы) – это биологические катализаторы, регулирующие биохимические реакции. Скорость биохимических реакций в присутствии ферментов повышается во много раз. Например, разложение мочевины в присутствии фермента уреазы повышается в 10^{13} раз по сравнению с естественным её распадом. По месту действия они разделяются на экзо- и эндоферменты. Экзоферменты выделяются во внешнюю среду и переводят сложные соединения в формы, способные усваиваться организмом. Эндоферменты регулируют биохимические реакции, протекающие внутри клетки.

Ферменты – вещества белковой природы, они бывают простыми (протеины) и сложными (протеиды). Каталитической активностью обладает не вся молекула фермента, а определённый её участок – **активный центр.** Молекулы ферментов содержат активные центры, которые у протеинов расположены на отдельных участках, обладающих запасом энергии, а у протеидов – на добавочной части, например, на остатках органических молекул или ионах металлов. Кроме активного центра в структуре фермента присутствует **аллостерический центр**, роль которого состоит в узнавании субстрата и его размещении на активном центре. В протеидах небелковая часть называется **кофактором**. Ко-

фактор содержит катионы d-металлов (Cu^{2+}, Fe^{3+} и др.), прочно связанные с белком. Если кофактор в протеидах связан с белком за счёт слабых межмолекулярных взаимодействий, то он называется **коферментом** (НАД, ФАД). Коферменты являются промежуточными переносчиками атомов, атомных группировок и электронов от одних соединений к другим.

Ферменты, как и обычные положительные катализаторы, снижают энергию активации взаимодействующих молекул. Механизм их действия заключается в образовании ферментно-субстратного активированного комплекса, который, разрушаясь, образует продукт реакции:

фермент+субстрат↔ферментно-субстратный↔продукт+фермент
комплекс

Ферменты обладают **абсолютной специфичностью**, заключающейся в том, что они действуют только на определённый субстрат. Например, фермент декарбоксилаза ускоряет только процесс разложения карбоксильной группы аминокислот с образованием аминов и диоксида углерода:

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + CO_2$$

Активность ферментов зависит от pH, температуры, состава среды. Она возрастает в присутствии некоторых ионов – Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и др. Ферменты в зависимости от типов химических реакций делятся на 6 классов (рис. 79).

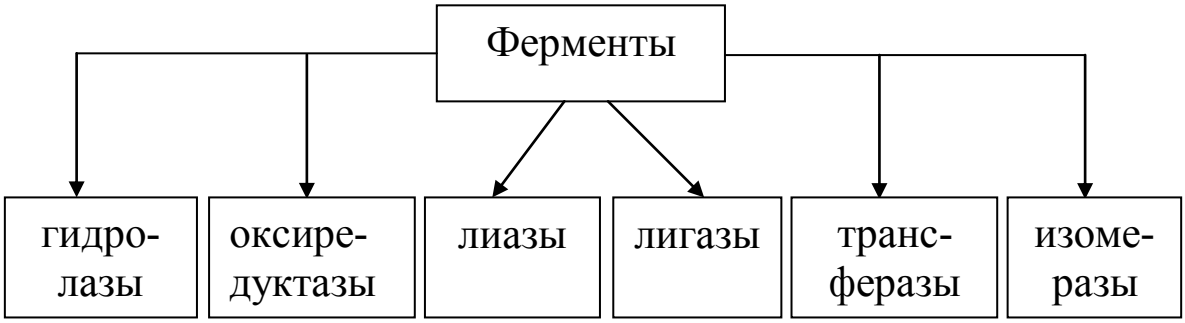
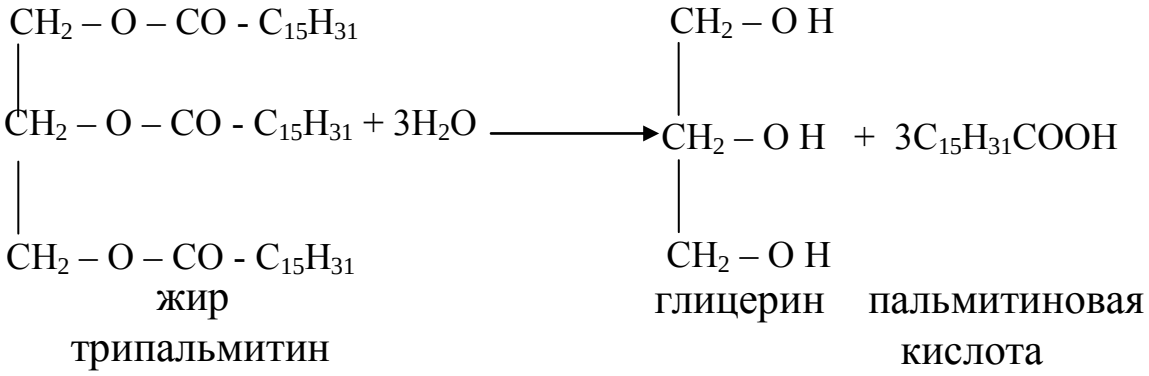


Рис. 79. Классификация ферментов

Гидролазы ускоряют процессы гидролиза или гидратации веществ. Например, фермент липаза катализирует процесс распада жиров на глицерин и жирные кислоты.



жир
трипальмитин

глицерин

пальмитиновая кислота

Оксиредуктазы ускоряют окислительно-восстановительные процессы в клетке. Сюда же относятся дегидрогеназы – ферменты, вызывающие отщепление атомов водорода от одних соединений и перенос их к другим.

Лиазы ускоряют процесс распада или синтеза органических соединений. Примерами лиаз являются упомянутые ранее декарбоксилаза, катализирующая процесс распада аминокислот, и уреаза, ускоряющая распад мочевины.

Лигазы катализируют процессы синтеза сложных соединений, в частности белков.

Трансферазы увеличивают скорость переноса групп атомов от одних соединений к другим.

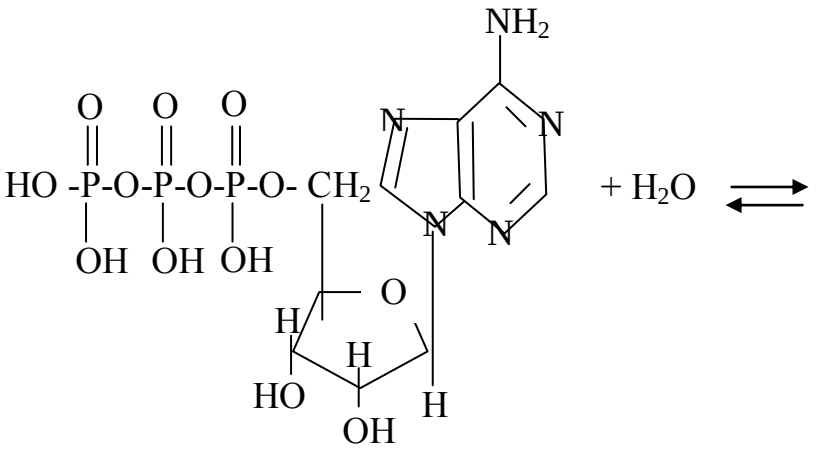
Изомеразы ускоряют процессы внутримолекулярных превращений с образованием изомеров. Некоторые изомеразы катализируют процессы синтеза и деструкции углеводов.

8.2.3. Конструктивный и энергетический метаболизм

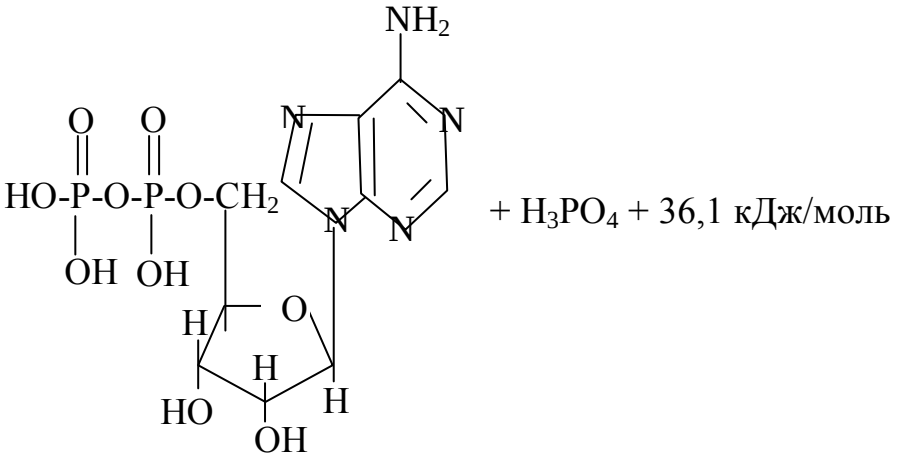
Процесс жизнедеятельности организма заключается в обмене веществом и энергией с окружающей средой, который носит общее название **метаболизм**. Метаболизм включает в себя два процесса – конструктивный (ассимиляция или анаболизм) и энергетический (диссимиляция или катаболизм). В процессе конструктивного обмена проходят биохимические реакции, в результате которых усваиваются вещества, поступающие из внешней среды, и образуется биомасса клетки (конструкция). При энергетическом обмене вещества, содержащиеся в организме, подвергаются распаду, и выделяется энергия, необходимая для

жизнедеятельности. Процессы конструктивного и энергетического обмена протекают одновременно и взаимосвязаны друг с другом.

Полученная клеткой в процессе обмена веществ энергия накапливается в образующихся соединениях. При последующих превращениях которых выделяется большое количество энергии. Одним из таких веществ является аденозинтрифосфат (АТФ). АТФ получается взаимодействием аденозиндифосфата (АДФ) с фосфорной кислотой (конструктивный обмен). Процесс перехода АДФ в АТФ обратим и при обратном процессе (АТФ → АДФ) в результате реакции гидролиза выделяется энергия, необходимая для биосинтеза, а также на обеспечение активного транспорта веществ, например, калий-натриевого насоса (энергетический обмен).



АТФ



АДФ

Синтез АТФ в микроорганизмах может протекать под действием световой энергии, энергии окислительно-восстановительных реакций. При конструктивном обмене энергия потребляется, а при энергетическом – накапливается.

У фототрофов синтез АТФ происходит за счёт световой энергии (фотосинтетическое фосфорилирование), а у хемолитотрофов – за счёт энергии окислительно-восстановительных реакций неорганических веществ (хемосинтетическое фосфорилирование).

8.2.4. Питание микроорганизмов

Микроорганизмы могут получать необходимые для их жизнедеятельности питательные вещества двумя способами. Простейшие поглощают частицы пищи, которая переваривается внутри клетки. Остальные микроорганизмы получают низкомолекулярные питательные вещества из внешнего раствора путём всасывания через цитоплазматическую мембрану. Высокомолекулярные вещества – белки и полисахариды вследствие больших размеров молекул не могут переноситься через мембрану, и поэтому их усвоение происходит при внеклеточном воздействии выделяемых ферментов с последующим разложением на низкомолекулярные вещества – аминокислоты и сахара, которые далее переносятся внутрь клетки.

Питательные вещества, потребляемые организмами, должны содержать все необходимые для их жизнедеятельности элементы, в первую очередь это углерод, азот, кислород, водород, фосфор и ионы элементов.

В зависимости от химического строения и свойств соединений, содержащих углерод, различают две группы микроорганизмов – автотрофы и гетеротрофы. **Автотрофы** в качестве веществ, из которых они синтезируют сложные соединения, используют диоксид углерода или соли угольной кислоты (карбонаты). **Гетеротрофы** способны усваивать углерод из органических соединений. В свою очередь, гетеротрофы делятся на два типа – **сапрофиты** и **паразиты**. Сапрофиты питаются мёртвым органическим веществом, а паразиты – органическими веществами живого организма (фаги, болезнетворные микроорганизмы).

По типу используемой для жизнедеятельности энергии микроорганизмы делятся на **фототрофы** и **хемотрофы**. Фото-

трофы подразделяются на **фотолитотрофы** (растения, водоросли и др.), использующие энергию солнца и неорганические вещества (CO_2, H_2O, H_2S и т. д.), и **фотоорганотрофы**, которые наряду с фотосинтезом используют энергию химических превращений органических веществ (несерные пурпурные бактерии).

Хемотрофы делятся на **хемолитотрофы** (железобактерии, серобактерии, нитрифицирующие бактерии и т. д.), использующие энергию окисления неорганических соединений (H_2, NH_3, NO_2^- и др.) и **хемоорганотрофы**, использующие энергию химических реакций с участием органических веществ. К ним относятся микроорганизмы, разлагающие органические вещества. **Хемосинтез** – процесс биосинтеза, осуществляемый за счёт энергии химических превращений неорганических соединений.

8.2.5. Биологическое окисление и дыхание микроорганизмов

Биологическое окисление – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием ферментов. Биохимическое окисление осуществляется с участием оксиредуктаз. Реакции окисления лежат в основе типов дыхания микроорганизмов.

Прокариоты по отношению к кислороду могут быть разделены на несколько групп: 1) **облигатные** (обязательные) **аэробы**, для роста которых необходим кислород; 2) **облигатные анаэробы**, для метаболизма которых не нужен кислород (например, метанобразующие архебактерии, маслянокислые эубактерии); 3) **факультативные анаэробы**, или **факультативные аэробы** – прокариоты, приспособленные переходить на различный метаболизм при отсутствии или наличии кислорода в среде (например, переход с брожения на дыхание). К факультативным анаэробам относится кишечная палочка. Среди облигатных аэробов выделяют **микроаэрофилов**, растущих при концентрации O_2 ниже, чем в атмосфере. Облигатные анаэробы классифицируются на **строгих анаэробов**, не выносящих присутствия O_2 в среде (например, представители родов *Bacteroides*, *Fusobacterium*, *Methanobacterium* и др.) и **аэротолерантных анаэробов**, обладающих метаболизмом анаэробного типа, но растущих в присутствии воздуха (*Clostridium tetani*, *Clostridium carnis*, *Clostridium tertium*).

Механизм дыхания связан с переносом ионов водорода или электронов от одних молекул (доноров) к другим (акцепторам). В аэробном процессе акцептором атомов водорода или электронов является кислород, а в анаэробном – другие химические соединения. При аэробном дыхании конечными продуктами метаболизма являются CO_2 и H_2O. При анаэробном дыхании разложение органических веществ сопровождается образованием более простых молекул, но не идёт до конца.

Кроме указанных типов дыхания при недостатке питательных веществ может наблюдаться **эндогенное дыхание**, при котором проходит окисление запасных веществ, содержащихся в клетке. Особым процессом является брожение. **Брожение** – это окислительно-восстановительный процесс, при котором окисление идёт не до конечных продуктов (CO_2 и H_2O), а до промежуточных продуктов, которые обладают ещё значительным запасом энергии. Процесс брожения проходит в две стадии. Например, при разложении углеводов (глюкозы и др.) на первой стадии в результате нескольких реакций с участием ферментов образуется пировиноградная кислота:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3 - CO - COOH + 2H_2$$

Далее на второй стадии образуются продукты, являющиеся акцепторами водорода, например, молочная кислота:

$$CH_3 - CO - COOH + H_2 \rightarrow CH_3 - CH\,(OH) - COOH.$$

Присоединение водорода идёт с участием ферментов – восстановленных форм дегидрогеназ.

Процесс дыхания сопряжён с синтезом АТФ. При аэробном дыхании образуется гораздо больше энергии, чем при анаэробном. Например, при полном окислении глюкозы образуется в 19 раз больше молекул АТФ, чем при брожении.

Для роста микроорганизмов и их жизнедеятельности необходимы определённые условия – наличие питательных веществ, определённой температуры, pH и т. д. Развитие культуры микроорганизмов в закрытой системе описывается **кривой активного роста** (рис. 80).

В питательной среде сначала происходит задержка роста (фаза I или лаг-фаза), связанная с необходимостью адаптации микроорганизмов к условиям среды, происходит синтез ферментов, необходимых для использования питательных веществ суб-

страта. При этом рост биомассы идёт за счёт увеличения массы клеток микроорганизмов.

Вторая фаза соответствует ускоренному росту за счёт повышения скорости деления клеток. Скорость роста может быть описана уравнением:

$$n_t = n_0 \cdot e^{kt},$$

где t – время, n_0 и n_t – число клеток соответственно в начале фазы и во время t, k – константа скорости роста.

Логарифмическая (экспоненциальная) – фаза III соответствует постоянной скорости роста культуры. Во время этой фазы клетки обладают высокой биохимической активностью.

В дальнейшем по мере расходования питательных веществ и накопления продуктов жизнедеятельности проходит замедленное размножение (IV фаза) бактерий, а затем и переход в стационарную фазу (V фаза), когда число образующихся клеток равно числу отмирающих. Исчерпывание питательных веществ и накопление продуктов метаболизма вызывает преобладание отмирающих клеток над вновь образующимися (VI – фаза отмирания).

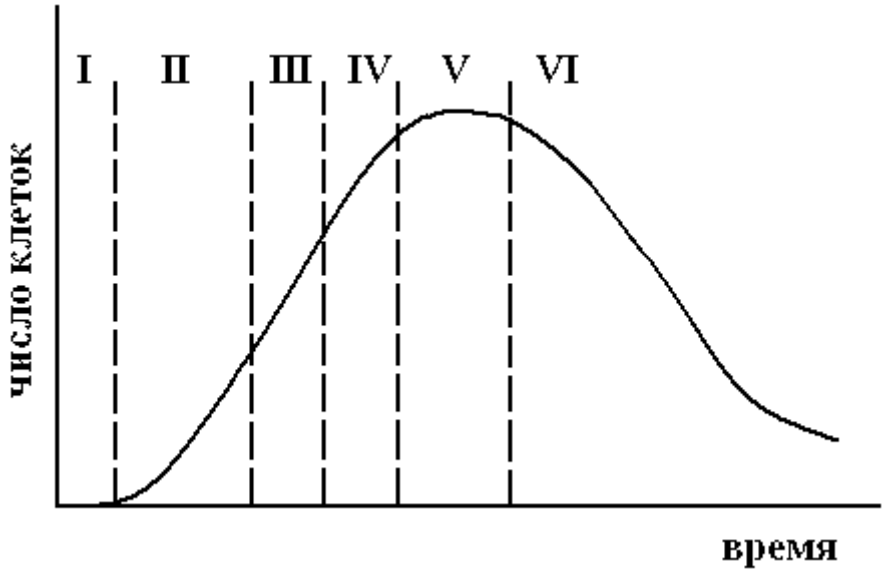


Рис. 80. Фазы роста культуры микроорганизмов:
I – лаг-фаза, II – фаза ускоренного роста, III – экспоненциальная фаза, IV – фаза замедленного роста, V – стационарная фаза, VI – фаза отмирания

8.3. Влияние факторов окружающей среды на жизнедеятельность микроорганизмов

Условия окружающей среды могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на жизнедеятельность микроорганизмов. Выделяют **физические, химические** и **биологические** факторы окружающей среды.

К физическим факторам относятся влажность, температура, давление, действие излучений, электрического тока, механические воздействия.

Каждый микроорганизм может нормально развиваться в условиях определённой влажности. Недостаток влаги, как правило, ухудшает условия жизнедеятельности, так как при этом снижается скорость биохимических процессов. Молодые клетки наименее приспособлены к недостатку влаги, а споры более устойчивы.

Микроорганизмы не приспособлены к терморегуляции и приобретают температуру окружающей среды. Нормальное их развитие возможно только при определённой температуре. Различают три группы микроорганизмов по отношению к температуре: психрофилы, мезофилы и термофилы. В таблице 24 указаны минимальные, оптимальные и максимальные температуры их жизнедеятельности.

Таблица 24. **Классификация микроорганизмов по их отношению к температуре**

Группы	Температура, °С		
	минимум	оптимум	максимум
психрофилы	-5 ÷ +5	6 - 15	20 - 30
мезофилы	3 - 10	20 - 25; 35 - 37	35 - 45
термофилы	40 - 45	50 - 60	60 - 80

Психрофилами являются некоторые виды бактерий, цианобактерий, актиномицетов. Среди мезофилов оптимум температуры 20 - 25 °С имеют водные и почвенные микроорганизмы, а 35 – 37 °С – микроорганизмы, приспособившиеся к жизни в организме человека и теплокровных животных. Термофилы развиваются при повышенной температуре. При 100 °С гибнут практически все бактерии, однако споры обладают большой устойчивостью к повышению температуры и могут выдержать кипячение

в течение часа и более. Повышение температуры используется для борьбы с бактериями. Такими приёмами являются **пастеризация** – нагревание при 70 °С в течение 30 минут и **стерилизация** – нагревание при 120 °С в течение 30 минут. Стерилизация вызывает гибель всех микроорганизмов и их спор.

Повышение давления не оказывает существенного влияния на жизнедеятельность микроорганизмов. Микроорганизмы способны выдерживать давление до 650 МПа, а споры даже до 2000 МПа.

Влияние излучений на микроорганизмы зависит от длины волны и дозы облучения. Фотосинтезирующие микроорганизмы развиваются только в присутствии света. Сильным бактерицидным свойством обладает ультрафиолетовое излучение ($\lambda < 380$ нм), а тепловым воздействием - инфракрасное излучение ($\lambda > 760$ нм). Видимые лучи (380 – 760 нм) используются цианобактериями, водорослями и высшими растениями в процессе фотосинтеза. У пурпурных и зелёных бактерий фотосинтез происходит в интервале длин волн 350 – 1100 нм. Ионизирующее излучение (длина волны менее 10 нм) вызывает летальный или мутагенный эффект.

Электрический ток обладает бактерицидным действием, так как он вызывает коагуляцию бактериальных клеток.

Слабое механическое воздействие стимулирует развитие микроорганизмов, а сильное – их отмирание. Перемешивание воды улучшает процесс самоочищения водоёмов. Микроорганизмы, обитающие в проточной воде, менее чувствительны к механическим воздействиям, по сравнению с микроорганизмами, живущими в стоячей воде озёр и болот.

К химическим факторам относятся концентрация растворённых веществ, величина pH, окислительно-восстановительный потенциал и наличие в воде токсичных веществ.

Концентрация солей в воде оказывает значительное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов. Солесодержание воды определяет их осмотический режим. Низкие концентрации способствуют нормальному развитию микроорганизмов, а высокие приводят к их отмиранию. Однако некоторые микроорганизмы приспособлены к жизни в концентрированных растворах со-

лей. Так называемые галофильные микроорганизмы могут жить в 25 %-ном растворе хлорида натрия.

Величина pH определяет направленность биохимических процессов, протекающих в микроорганизмах. Каждый вид микроорганизмов проявляет максимальную биологическую активность в определённом интервале pH. Для большинства микроорганизмов оптимальные значения pH находятся в пределах 6 – 9, однако некоторые из них могут жить и в кислой среде (при pH 3,5). Цианобактерии предпочитают слабощелочные воды. Влияние pH на микроорганизмы бывает прямым (изменяется проницаемость клеточных мембран и нарушается обмен веществ) и косвенным (изменение pH оказывает влияние на содержание в воде веществ, необходимых для развития микроорганизмов).

Нормальное развитие микроорганизмов зависит от окислительно-восстановительных процессов, протекающих в окружающем растворе. Чистые пресные воды содержат достаточное количество кислорода и имеют окислительно-восстановительный потенциал +300 ÷ +350 мВ. Это способствует протеканию окислительных процессов и развитию аэробных микроорганизмов. Окислительно-восстановительный потенциал сточных вод колеблется от 0 до - 400 мВ, что способствует протеканию восстановительных процессов и развитию анаэробов.

Токсичные соединения, содержащиеся в воде, подавляют жизнедеятельность микроорганизмов, проявляя бактерицидное действие. Среди токсичных веществ можно выделить три группы: соли тяжёлых металлов, окислители и органические вещества. Соли Hg, Cu, Pb, Ag и других тяжёлых металлов даже в очень низких концентрациях (десятые доли мг/л) вызывают гибель микроорганизмов. Механизм их действия заключается в блокировании ферментативной деятельности и резком нарушении обмена веществ. Окислители (Cl_2, $HClO$, $KMnO_4$, O_3, $Ca(OCl)_2$) вступают в химические взаимодействия с клеточными мембранами, в первую очередь, с их полисахаридным слоем, в результате чего мембраны резко изменяют селективность, что нарушает обменные процессы. Бактерицидным действием также обладают фенолы, низшие спирты, эфиры, формальдегид, пестициды, ПАВ.

Роль биологических факторов в жизнедеятельности микроорганизмов. Сообщество взаимодействующих групп организмов в общей среде обитания называются **биоценозом**. В биоценозах природных источников важная роль принадлежит микроорганизмам. Связи между различными представителями биоценоза могут быть прямыми и косвенными. Прямые связи осуществляются путём непосредственного контакта, а косвенные – вследствие изменения свойств среды под воздействием продуктов метаболизма. Различают четыре типа взаимодействия между отдельными группами микроорганизмов с другими живыми организмами: **симбиоз, метабиоз, антагонизм** и **паразитизм.**

Симбиоз – взаимодействие, когда одни микроорганизмы благоприятствуют жизнедеятельности других. **Метабиоз** заключается в том, что вещества, выделяемые одними микроорганизмами, используются другими. **Антагонизм** между микроорганизмами имеет место, если продукты метаболизма одних являются токсичными для других. Такие продукты называются **антибиотиками**. Примером антибиотика является пенициллин, выделяемый плесневыми грибами, и вызывающий гибель стрептококков и стафилококков. К антагонизму относится хищничество, когда одни микроорганизмы питаются другими, например, инфузории питаются бактериями или жгутиковыми. **Паразитизм** выражается в том, что некоторые микроорганизмы, проникая в живой организм, развиваются в нём, нарушая обмен веществ. К таким микроорганизмам относятся бактериофаги, вирусы и некоторые простейшие.

Содержание микроорганизмов в биоценозах природных источников определяется рядом факторов – наличием органических веществ, растворённого кислорода, температурой и т. д. Количество микроорганизмов в атмосферных осадках и подземных водах относительно невелико. Поверхностные воды содержат микроорганизмы в гораздо большем количестве, которое связано со степенью загрязнения водоёма. Так содержание микроорганизмов в речной воде может изменяться от 10^3 до 10^6 в 1 мл. Поверхностные воды отличаются высоким разнообразием видового состава микроорганизмов. Особенно благоприятной средой для

развития микроорганизмов является донный ил, содержащий большое количество органических веществ.

Жизнедеятельность микроорганизмов в биоценозе тесно связана с условиями окружающей среды, на изменение которых они реагируют и адаптируются. **Адаптация** – это изменение формы и функциональных особенностей микроорганизмов, вызываемое действием физических, химических и биологических факторов.

Важное значение имеет наследственная или мутационная изменчивость, связанная с изменением структуры и функций наследственного аппарата клетки. В результате мутационной изменчивости возникают устойчивые видоизменения форм микроорганизмов. Некоторые их этих форм обладают необходимыми свойствами, которые могут быть использованы при биохимической очистке воды.

8.4. Распространение микроорганизмов в природе

Микроорганизмы почвы. Почва является благоприятной средой обитания для микроорганизмов, так как в ней содержится большое количество питательных веществ, достаточное количество влаги, близкая к оптимальной температура. В 1 г почвы может содержаться от 300 до 3000 млн. микроорганизмов. Наибольшее количество микроорганизмов находится на глубине 10 –30 см. В более глубоких слоях почвы количество микроорганизмов уменьшается. Количество микроорганизмов в почве определяется характером и типом почв, временем года, pH, степенью аэрации. Много в почве бактерий, значительно меньше грибов (род *Penicillium, Aspergillus, Mucor*), из простейших – амёбы, инфузории. Микроорганизмы почвы участвуют в создании гумуса.

Микроорганизмы воздуха. Воздух – неблагоприятная среда для жизни микроорганизмов вследствие влияния солнечной радиации и отсутствия питательных веществ. Микроорганизмы попадают в воздух с пылью и капельками воды. Следовательно, чем сильнее воздух загрязнён пылью, тем больше он содержит микроорганизмов. Поэтому максимальное количество микроорганизмов наблюдается в воздухе над крупными городами в тёплое время года и в нижних слоях атмосферы. Видовой состав микроорганизмов воздуха носит случайный характер, колеблет-

ся. Большая часть представлена пигментными кокками, сарцинами и дрожжами. Воздух может быть источником инфекционных заболеваний (туберкулёза, гриппа).

Микроорганизмы воды. В природных водах содержание микроорганизмов меньше, чем в почве. Их количество определяется содержанием питательных веществ, кислорода, температурой, pH, проникновением солнечных лучей, характером водоёма и другими факторами.

Атмосферные осадки и подземные воды содержат незначительное количество микроорганизмов. Например, родниковые и артезианские воды содержат до 10 клеток микроорганизмов в 1 мл воды. В реках содержание микроорганизмов определяется степенью загрязнения водоёма органическими веществами. Максимальное количество микроорганизмов содержится около берега и колеблется от нескольких тысяч до миллиона, а в озёрах – от 60 тысяч до 10 миллионов в 1 мл. В верхних слоях донного ила содержится до 2 млрд. микробов, а в более глубоких слоях значительно меньше вследствие протекания анаэробных процессов. В дождь и паводок количество бактерий резко возрастает. Видовой состав микроорганизмов поверхностных водоёмов очень разнообразен.

8.5. Влияние микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности на качество воды и работу водопроводных очистных сооружений

Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности выделяют продукты метаболизма, которые часто ухудшают качество воды и работу гидротехнических сооружений. Результатом деятельности микроорганизмов является появление запахов и вкусов, цветение водоёмов и обрастание поверхностей. Особенно сильно это проявляется в водоёмах с замедленным стоком (водохранилища) или бессточных (озёра). В таких водоёмах наблюдаются значительные изменения гидрохимического и гидробиологического режимов, которые ещё более усиливаются поступлением биогенных элементов, тяжёлых металлов и других токсичных веществ. Это способствует **эвтрофикации** водоёма – нарушению процесса самоочищения и развитию водной растительности.

Цветение – процесс, который характерен для водохранилищ. Если водохранилище глубокое, то цветение проходит толь-

ко в верхних слоях, а если водоём мелководен, то по всему объёму. Примером последнего является Воронежское водохранилище, имеющее глубину до 3 м.

Цветение обычно вызывается одним или двумя видами водорослей. В начале весны цветение связано с развитием диатомовых водорослей, а в середине лета – цианобактерий. Цветение, связанное с развитием цианобактерий, является массовым и наиболее сильно влияет на режим водохранилища. Развитие цианобактерий связано с повышением в воде концентрации биогенных элементов. В летнее время на их долю может приходиться до 90 % от массы всего фитопланктона.

Водоросли выделяют в воду вещества, которые изменяют условия развития других водных организмов. При цветении воды резко снижается количество бактерий-сапрофитов, а при массовом отмирании водорослей резко повышается количество бактерий-минерализаторов. Некоторые водоросли выделяют антибиотики, а цианобактерии – токсичные вещества, например, фенолы. При массовом отмирании водорослей резко нарушается санитарный режим водоёма, снижается содержание растворённого кислорода, увеличивается содержание CO_2, аммонийного азота, что вызывает гибель рыбы. Массовое развитие водорослей вызывает ухудшение условий фильтрации воды на водозаборных сооружениях. Закупорка фильтров требует их частой промывки. Кроме того, фильтрование воды не устраняет её запахов и привкусов.

Для борьбы с цветением воды используются биологические, физические и химические методы. Биологические методы заключаются в том, что в зоне поступления воды в водохранилище создаются искусственные поверхности обрастания, где происходит интенсивное биологическое самоочищение. Одним из биологических методов является использование микроорганизмов-антагонистов водорослей (альгофагов). Физические методы включают искусственное замутнение воды глиной, аэрацию, использование механических устройств для всасывания водорослей. Химическими методами являются коагуляция сульфатом алюминия, обработка различными пестицидами и медным купоросом.

Привкусы и запахи воды зависят от вида микроорганизмов и условий их жизнедеятельности, а также связаны с их массовым

развитием. Различают запахи: ароматический, сероводородный, плесневый, гнилостный. Главная роль в возникновении запахов принадлежит фенолам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, эфирам, аминам. Запахи и привкусы воды удаляются использованием специальных методов её очистки, например, обработкой активированными углями.

Обрастание сооружений водопровода происходит под влиянием жизнедеятельности некоторых микроорганизмов. Эти микроорганизмы вызывают засорение, обрастание внутренних поверхностей труб, усиливают коррозию металлических конструкций водопровода. Некоторые микроорганизмы выделяют кислоты или диоксид углерода, сероводород, что может вызвать разрушение не только металла, но и бетона.

Максимальное развитие микроорганизмов обрастания происходит при температуре, близкой к оптимальной для данной группы. Большинство микроорганизмов обрастаний является мезофилами и развивается при температуре 15–20 °С или 35–37 °С. Наибольшая скорость развития наблюдается у нитчатых и зооглейных бактерий. Если вода загрязнена органическими веществами, то зооглейные бактерии могут развиться уже через 10 часов, а нитчатые через 36 часов. Из микроорганизмов значительную роль в обрастании поверхности играют серо- и железобактерии.

Серобактерии развиваются в водах, содержащих сероводород. Эти бактерии окисляют сероводород до серы, которая откладывается в их клетках: $H_2S + [O] \rightarrow H_2O + S\downarrow$.

Если содержание H_2S в воде велико, то образуются пучки нитей, которые вызывают механическую закупорку водопроводных труб. Если вода в значительном количестве содержит сульфаты, то в ней проходит массовое развитие бактерий, восстанавливающих сульфаты до сероводорода и сульфидов. Образование сероводорода вызывает коррозию железных труб.

Железобактерии обитают в воде, содержащей незначительное количество органических веществ, и относятся к автотрофам. Эти бактерии поглощают из воды соединения Fe (II) и окисляют их до Fe (III), например:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2.$$

Нитчатые железобактерии формируют образующийся $Fe(OH)_3$ в слизистую оболочку, общую для всей нити, а также способствуют его отложению в виде спирали вне клетки. Железобактерии вызывают обрастание внутренней поверхности труб вплоть до их полного зарастания. Развитие железобактерий возможно при содержании железа 0,1 – 0,3 мг/л, то есть норм, характерных для водопроводной сети. Железобактерии вызывают также появление запахов и привкусов.

Методы борьбы с обрастанием. Для предотвращения обрастаний используют предварительное кондиционирование воды – обезжелезивание, удаление H_2S, снижение содержания органических веществ, предотвращение цветения. Для удаления обрастаний используют промывку трубопроводов горячей водой, а также хлорирование и другие химические процессы.

Хлорирование является эффективным способом борьбы с обрастаниями, обусловленными зооглейными и нитчатыми бактериями, грибами. Иногда хлорирование сочетается с обработкой воды сульфатом меди (II). Достаточно эффективным средством предотвращения обрастаний является коагуляция. При осаждении взвесей микроорганизмы сорбируются поверхностью выделяющихся хлопьев и переходят в осадок. Эффективным методом предотвращения обрастаний является фильтрование. При фильтровании проходит одновременное задержание дисперсных частиц и микроорганизмов. Эффективны фильтры медленного действия, в которых образуется активная плёнка, содержащая бактерии и другие микроорганизмы, в том числе и патогенные.

8.5.1. Значение микроорганизмов в процессах очистки сточных вод и самоочищения водоёмов

В результате жизнедеятельности микроорганизмов осуществляется биологическая очистка сточных вод. Очистка воды проходит за счёт способности микроорганизмов потреблять различные вещества, основную часть которых составляют органические соединения.

Процесс разложения органических веществ микроорганизмами может проходить в аэробных и анаэробных условиях. Аэробные микроорганизмы окисляют органические вещества либо в естественных условиях – в прудах, полях орошения и фильтрации, либо на искусственных сооружениях – аэротенках,

био- и аэрофильтрах. Анаэробные микроорганизмы разлагают осадки сточных вод или концентрированных стоков.

8.5.1.1. Окисление органических веществ в аэробных условиях

Окисление органических соединений может проходить двумя этапами – предварительным и основным. Предварительный этап включает реакции гидролиза или окисления сложных веществ до более простых, которые затем подвергаются основному процессу биохимического окисления. Процессы биохимического окисления проходят в присутствии биологических катализаторов – ферментов, выделяемых микроорганизмами. Основными веществами, подвергающимися в воде биохимическому окислению, являются целлюлоза и другие углеводы, жиры, белки, углеводороды, серо- и фосфорсодержащие органические соединения.

Разложение целлюлозы в аэробных условиях протекает под действием ферментов, выделяемых бактериями, актиномицетами, грибами. Процесс разложения целлюлозы начинается реакцией гидролиза под действием фермента целлюлазы до дисахарида целлобиозы:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 1/2\ nH_2O \rightarrow 1/2\ nC_{12}H_{22}O_{11}$$

целлобиоза

Затем под действием фермента целлобиазы происходит гидролиз целлобиозы до глюкозы:

$$nC_{12}H_{22}O_{11} + nH_2O \rightarrow 2nC_6H_{12}O_6$$

глюкоза

Далее глюкоза путём сложных ферментативных реакций окисляется с образованием диоксида углерода и воды:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$$

Разложение жиров также начинается с их гидролиза под действием фермента липазы, выделяемого различными бактериями, актиномицетами, плесневыми грибами.

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - R_1 \\ | \\ CH_2 - O - CO - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - CO - R_3 \end{array} \xrightarrow{+3H_2O} \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - OH \\ \text{глицерин} \end{array} + \begin{array}{l} R_1 - COOH \\ \\ R_2 - COOH \\ \\ R_3 - COOH \\ \text{жирные кислоты} \end{array}$$

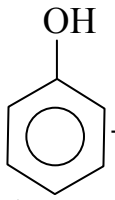
Далее глицерин достаточно быстро окисляется до диокида углерода и воды:

$$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O.$$

Окисление образующихся при гидролизе жирных кислот идёт гораздо медленнее, но с образованием тех же продуктов

$$C_{15}H_{31}COOH + 24O_2 \rightarrow 16CO_2 + 16H_2O.$$

Окисление ароматических соединений проходит под действием ферментов, выделяемых специфическими микроорганизмами из группы микобактерий, бацилл в условиях достаточного количества кислорода. При этом ароматические соединения разлагаются до диокида углерода и воды без образования промежуточных продуктов, например:



$+ 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$

фенол

Разложение алканов сначала проходит под действием некоторых микроорганизмов до метана и углеводородов с различной длиной цепи. Дальнейшее разложение этих продуктов проходит под действием метаноокисляющих микроорганизмов до диоксида углерода и воды по следующей схеме:

$$R - CH_3 \xrightarrow{+[O]} R - CH_2OH \xrightarrow{+[O]} R - CHO \xrightarrow{+[O]}$$

спирт альдегид

$$R - COOH \xrightarrow{+[O]} CO_2 + H_2O$$

карбоновая кислота

а в случае метана:

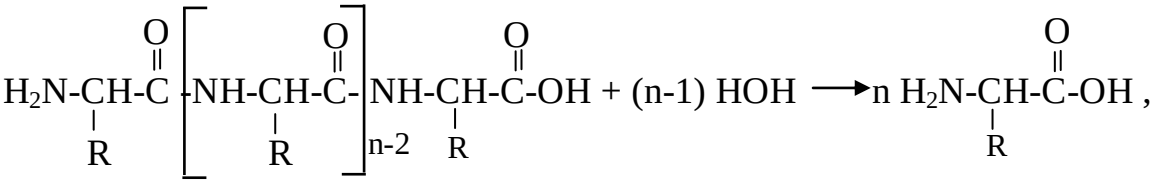
$$CH_4 \xrightarrow{+[O]} CH_3OH \xrightarrow{+[O]} H - CHO \xrightarrow{+[O]} H - COOH \longrightarrow$$

метан метанол формальдегид муравьиная кислота

$$\xrightarrow{+[O]} CO_2 + H_2O$$

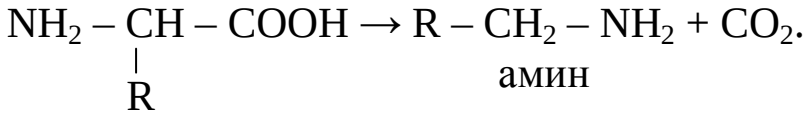
Окисление азотсодержащих органических соединений. К этим веществам в первую очередь относятся белки. Микроорга-

низмы непосредственно не усваивают белки, но могут выделять ферменты, способствующие их разложению. На предварительном этапе проходит гидролиз белков до низших пептидов и далее до аминокислот:



белок (R – различные радикалы) аминокислота

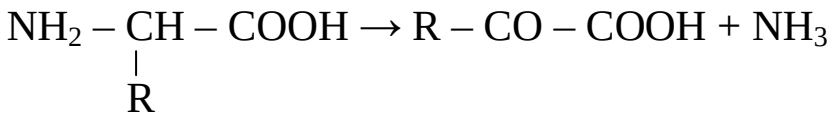
Аминокислоты под действием других ферментов подвергаются дальнейшему разложению. Вступая в реакции декарбоксилирования (разложения с выделением CO_2), они образуют амины:

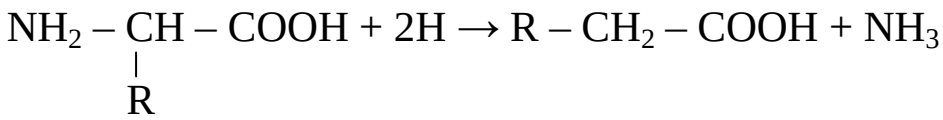


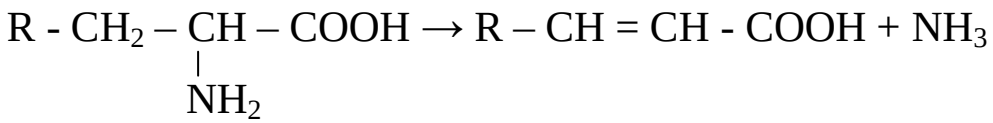
амин

Низшие амины обладают крайне неприятным запахом.

Другим видом превращения аминокислот является дезаминирование:







Аминокислоты разлагаются с образованием аммиака под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами-аммонификаторами. Этот процесс называется **аммонификацией**. Аэробными возбудителями разложения белков являются бактерии, актиномицеты, грибы.

В результате белкового обмена в организме животных и человека образуется мочевина (карбамид). Разложение этого соединения проходит под действием фермента уреазы:

$$NH_2 — CO — NH_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow (NH_4)_2CO_3.$$

Важную роль в дальнейшей трансформации соединений азота играют нитрозо- и нитробактерии. Выделяющиеся при разложении белка аммиак или соли аммония окисляются ферментами нитрозобактерий в присутствии кислорода:

$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O;$$

$$(NH_4)_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + CO_2 + 3H_2O$$

В присутствии избытка кислорода под действием ферментов, выделяемых нитробактериями, азотистая кислота окисляется до азотной: $2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3$. В водных растворах образующаяся азотная кислота нейтрализуется солями угольной кислоты с образованием нитратов. Процесс окисления аммиака до азотной кислоты называется **нитрификацией**.

Разложение серосодержащих соединений. Белки содержат остатки серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина, метионина) и при их распаде в виде конечного продукта образуется токсичный сероводород. Под действием бесцветных и пурпурных серобактерий, содержащихся в водоёмах, сероводород окисляется до свободной серы или сульфатов:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O;$$

$$H_2S + 2O_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Вода поверхностных источников часто содержит ПАВ, обычно это серосодержащие органические соединения (алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты), придающие воде запахи присущие углеводородам – бензину, керосину. Все ПАВ делятся на «жёсткие», практически не подвергающиеся биологическому окислению, и «мягкие», разлагающиеся в аэробных условиях. К «мягким» ПАВ относятся алифатические соединения, а к «жёстким» – ароматические. Так, окисление алкилсульфонатов $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ до сульфатов, диоксида углерода и воды проходит под воздействием микроорганизмов достаточно легко. Примером практически не подвергающегося биологическому окислению ПАВ является ароматическое соединение некаль – натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты (см. раздел 2.1). Длительный сброс его в поверхностные водоёмы со сто-

ками завода синтетического каучука вызвал не только загрязнение воды рек Воронеж и Дон, но и в результате фильтрации попадание в артезианские воды, содержание ПАВ в которых превысило 1 мг/л. Окисление таких ПАВ может быть осуществлено только специальными химическими методами, например, озонированием.

Разложение соединений фосфора. При разложении липидов, нуклеиновых кислот и других фосфорсодержащих органических соединений под действием микроорганизмов наряду с диоксидом углерода и водой образуется ортофосфорная кислота, соли которой придают воде жёсткость – $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $FePO_4$ и др. Под действием кислот, образующихся в результате жизнедеятельности некоторых микроорганизмов (серобактерий и нитрификаторов) происходит процесс растворения фосфатов, называемый **мобилизацией**, например:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HNO_3 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(NO_3)_2.$$

Описанные выше схемы аэробного разложения веществ взаимосвязаны, и каждый из процессов может оказывать влияние на протекание последовательно и параллельно идущих реакций. Однако общая направленность аэробных процессов может быть условно описана тремя схемами.

1) Энергетический обмен

а) для безазотистых веществ

$$C_xH_yO_z + (x + 0{,}25y + 0{,}5z)O_2 \rightarrow xCO_2 + 0{,}5yH_2O - \Delta H$$

б) для азотсодержащих

$$C_xH_yO_zN+(x+0{,}25y-0{,}33z-0{,}75)O_2\rightarrow xCO_2+(0{,}5y-1{,}5)H_2O +NH_3-\Delta H$$

Отрицательное значение энтальпии ($-\Delta H$) указывает на экзотермичность данных процессов. Выделяющееся тепло расходуется в последующем конструктивном обмене.

2) Конструктивный обмен, в результате которого синтезируется биомасса микроорганизмов

$$nC_xH_yO_z + nNH_3 + n(x + 0{,}25y - 0{,}5z - 5)O_2 \rightarrow nC_5H_7NO_2 + \\ + n(x–5)CO_2 + 0{,}5n(y – 4)H_2O +\Delta H$$

$C_5H_7NO_2$ – формула, соответствующая среднестатистическому соотношению элементов в синтезирующемся веществе.

3) Окисление органических веществ клетки микроорганизма:

$$nC_5H_7NO_2 + 5nO_2 \rightarrow 5nCO_2 + 2nH_2O + nNH_3 – \Delta H$$

Микроорганизмы активного ила и биоплёнки. Активный ил представляет собой частицы органических веществ, на поверхности которых развиваются различные виды микроорганизмов. При аэрации воды создаются оптимальные условия для их жизнедеятельности и повышения скорости окисления органических веществ. Активный ил образуется при длительной аэрации биологической плёнки биофильтров или бытовых сточный вод. Качественный и количественный состав активного ила зависит от состава органических примесей воды. Обычно содержание бактерий в активном иле колеблется от 10^8 до 10^{12} на 1 мл сухого вещества. В процессе очистки воды микроорганизмы образуют **зооглеи** – слизистые скопления, в которых преобладают кокковые и палочковидные формы бактерий. Среди них имеются группы бактерий, разлагающих все классы органических веществ. Кроме бактерий активный ил содержит актиномицеты и грибы и гораздо реже водоросли. Актиномицеты и микобактерии разлагают в основном безазотистые вещества – углеводороды, углеводы, жиры, органические кислоты. Дрожжи разлагают углеводы и кислоты, плесневые грибы – углеводы, спирты, кислоты, азотсодержащие органические соединения. В состав активного ила входят также разнообразные простейшие – жгутиковые, саркодовые, инфузории, а также коловратки. В зависимости от внешних условий в активном иле изменяется содержание различных видов простейших. Например, при сильном загрязнении воды развиваются мелкие амёбы, наименее чувствительные к загрязнению равноресничные инфузории. При хорошей работе **аэротенка** (сооружения для аэрации воды) количество видов инфузорий увеличивается.

Изменения микробиологического состава активного ила используются для проведения гидробиологического анализа, по результатам которого определяется режим работы сооружения, нагрузка его по органическим веществам, а также устанавливается факт попадания в водоём токсичных веществ. В основу анализа положено изучение интенсивности развития **индикаторных форм микроорганизмов.**

Развитие микрофлоры активного ила иллюстрирует рис. 80. Каждая из фаз развития микрофлоры характеризуется преобладанием отдельных её видов. Так, в логарифмической фазе из

простейших хорошо развиваются жгутиковые и свободно плавающие инфузории. В фазах замедленного роста и стационарной общее количество бактерий практически не изменяется, а также наблюдается максимум свободно плавающих инфузорий. В эндогенной фазе уменьшается число бактерий, развиваются прикреплённые инфузории и коловратки. Зависимость степени развития различных групп простейших при работе очистных сооружений от качества их работы приведена в таблице 25.

Активный ил представляет собой дисперсную фазу, способную к осаждению. Эта способность определяется величиной илового индекса. **Иловый индекс** – отношение объёма ила, образующегося после 30-минутного отстаивания жидкости, содержащей ила 3 мг/л, к массе сухого вещества, содержащегося в 1 г ила. Хорошей работе аэротенка соответствует иловый индекс 100 – 120 мл/г. Увеличение этого показателя свидетельствует о нарушении нормальной работы аэротенка.

Таблица 25. **Степень развития различных групп простейших при работе очистных сооружений**

Организмы	Характеристика работы биологического окислителя			
	очень плохая	плохая	удовлетворительная (нитрификация слабая)	хорош (нитрифи сильна
Амёбы	преобладают	преобладают	единичные экземпляры	отсутств
Бесцветные жгутиковые	преобладают	преобладают	единичные экземпляры	отсутств
Инфузории	отсутствуют	мало	преобладают равноресничные	преобла круго- и б ресничн
Коловратки	отсутствуют	мало	преобладают	преобла

Разложение органических веществ в **биофильтрах** проходит под влиянием микроорганизмов плёнки, которая формируется на зёрнах загрузки. Микроорганизмы биоплёнки в основном те же, что и в активном иле, но в ней в большей степени представлены цианобактерии, зелёные и диатомовые водоросли, грибы. В отличие от активного ила в биоплёнке содержится большое количество анаэробов (до 30 %).

8.5.1.2. Разложение органических веществ в анаэробных условиях

Для предотвращения загнивания и облегчения обезвоживания избыточный активный ил и осадок, образующиеся в первичных отстойниках, подвергаются биохимическому разложению в анаэробных условиях. Этот процесс называется **сбраживанием**. Сбраживанию подвергаются углеводы (целлюлоза и др.), жиры, органические кислоты. Различают несколько видов сбраживания.

1) Брожение целлюлозы. Целлюлоза в значительном количестве содержится в осадках первичных отстойников. Её брожение начинается с ферментативной реакции разложения целлюлозы до глюкозы. Далее глюкоза сбраживается с образованием различных продуктов. Этими продуктами в зависимости от действующих ферментов являются уксусная, молочная, муравьиная, масляная кислоты, этанол, диоксид углерода, водород. Разложение целлюлозы осуществляется ферментами, выделяемыми мезо- и термофильными формами бактерий-анаэробов, относящихся к роду *Clostridium*. Термофильные бактерии быстро и наиболее полно разлагают целлюлозу (таблица 26).

Таблица 26. **Изменение скорости и глубины распада целлюлозы в зависимости от температуры сбраживания**

Температура брожения, °С	Продолжительность брожения, сут.	Сброжено целлюлозы, %	Содержание спиртов в среде	
			г/л	%
62	5	91,7	6,0	20,0
45	30	69,0	0,36	3,8
35	120	41,0	0,16	0,1

При маслянокислом брожении продуктами являются масляная и уксусная кислоты, CO_2 и H_2. Общая схема этого процесса описывается уравнением:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH + CH_3COOH + CO_2 + H_2.$$

масляная кислота уксусная кислота

Молочнокислое брожение. В результате этого брожения из глюкозы образуется молочная кислота:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3 - CH(OH) - COOH.$$

молочная кислота

Разложение жиров начинается гидролизом с образованием глицерина и высших жирных кислот. При сбраживании этих продуктов образуются низшие жирные кислоты.

Все приведённые процессы носят общее название **кислого** или **водородного брожения**. Образующиеся кислоты, спирты и другие соединения в дальнейшем подвергаются превращениям, заканчивающимся образованием метана и CO_2.

2) Метановое (щелочное) брожение. *Метановое брожение* – сложный процесс, протекающий под действием нескольких видов микроорганизмов кокковых и палочковидных форм родов *Methanobacterium, Methanococcus, Methanosarcina*. Развитие каждого из микроорганизмов определяется химическим составом и количеством субстрата, температурой, pH и др. При метановом брожении вода либо расходуется, либо является продуктом реакций. Основные процессы, протекающие при метановом брожении, выражаются уравнениями:

а) брожение жирных кислот

$$4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$$

муравьиная кислота

$$CH_3\text{-}COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

уксусная кислота

$$2CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 4CH_3COOH$$

масляная кислота

б) брожение спиртов

$$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$$

метанол

$$2C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$$

этанол

$$4CH_3 - CH(OH) - CH_3 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 4CH_3 - CO - CH_3 + 2H_2O$$

пропанол -2

в) восстановление CO_2 водородом

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O.$$

Большая часть CH_4 при метановом брожении (75 %) образуется из уксусной кислоты.

3) Разложение белков в анаэробных условиях проходит через стадии гидролиза до аминокислот с дальнейшим декарбоксилированием и дезаминированием. Разложение вызывают спорооб-

разующие палочки (*Bacillus putrificus, Bacillus sporogenes*) и факультативные анаэробы (*Proteus vtilgaris, Bacteria coli*). Конечными продуктами разложения являются метан, аммиак и диоксид углерода. В анаэробных условиях может проходить процесс денитрификации, когда нитраты под действием микроорганизмов в результате ферментативных превращений восстанавливаются до молекулярного азота. В процессе могут также участвовать серобактерии, образующие серу:

$$6KNO_3 + 5S + 2CaCO_3 \rightarrow 3K_2SO_4 + 2CaSO_4 + 2CO_2 + 3N_2.$$

Условия протекания процессов биохимического разложения осадка сточных вод. Осадок сточных вод подвергается биохимическому разложению. Содержание органических веществ в осадке городских сточных вод составляет 70 – 80 %. Примерный состав осадка: белки 24 %, углеводы 23 %, жиры и жироподобные вещества до 30 %. На первой стадии разложения при кислом брожении осадка образуются низшие жирные кислоты, а pH раствора составляет менее 5. Для нормального протекания второй фазы (метанового или щелочного брожения) необходимо создание оптимальных условий – температуры, времени и степени перемешивания, соотношения между количеством свежего и сброженного осадка, определённого химического состава, pH и др., а также достаточного количества микроорганизмов.

Очень важным является поддержание оптимальной температуры. При термофильном брожении достигаются большая скорость и степень распада органических соединений, и увеличение объёма образующегося газа, чем при мезофильном. При этом полностью отмирают патогенные бактерии и яйца гельминтов. Метановое брожение очень эффективно при температуре около 50 °С, а с её понижением до 37 – 42 °С оно замедляется.

Оптимальное значение pH при метановом брожении 7,0-7,6. Оно обеспечивается буферным действием свободной угольной кислоты и гидрокарбонатов. Контроль за работой **метантенка,** аппарата в котором проходит брожение, ведётся по составу образующегося продукта, осадка, газа и иловой жидкости. Газ, образующийся при метановом брожении, в оптимальных условиях обычно содержит 62 – 65 % метана и 30 – 35 % CO_2, не более 0,5 % H_2, 2,2 – 2,8 % N_2 при практически полном отсутствии сероводорода. Иловая жидкость при этом должна иметь следую-

щие показатели: pH 6,8 – 7,5, щёлочность 40 – 60 ммоль/л, содержание жирных кислот не более 10 – 12 ммоль/л, ионов аммония не более 500 мг/л.

Нарушение метанового брожения имеет место, когда создаются условия для задержки процесса на стадии кислого брожения. Например, это происходит при перегрузке метантенков свежим осадком, резком колебании температуры и pH, неравномерном поступлении осадка. Процесс сбраживания также нарушается при поступлении в бродильную массу токсичных веществ вследствие гибели метанопродуцирующих бактерий.

Осадок, подвергшийся сбраживанию, не содержит кишечной палочки, что свидетельствует о его безопасности в санитарно-гигиеническом отношении.

Для обработки избыточного активного ила и осадка первичных отстойников может быть использована **аэробная стабилизация**. Этот процесс проходит при длительной аэрации в сооружениях типа аэротенков. Обычно длительность аэрации активного ила 7 – 10 суток, а осадка первичных отстойников 10 – 15 суток. При аэрации происходит окисление клеток бактерий, а его эффект примерно равен эффекту, получаемому при анаэробном сбраживании.

8.6. Санитарная микробиология природных и сточных вод

8.6.1. Биоценозы природных водоёмов

Источниками поступления микроорганизмов в поверхностные водоёмы являются почва, воздух и сточные воды предприятий.

Все микроорганизмы, содержащиеся в водоёмах, делятся на две экологические группы – **автохтонную** и **аллохтонную**. **Автохтонная микрофлора** – это стабильная по составу, первоначально существовавшая в воде микрофлора, для которой эта вода является естественной средой. **Аллохтонная микрофлора** поступает в воду извне – из почвы, воздуха, со сточными водами. Так как аллохтонные микроорганизмы попадают в среду с непривычными для них свойствами, то в водоёме они отмирают. Некоторые аллохтонные микроорганизмы обладают патогенными свойствами.

Между автохтонными и аллохтонными организмами существует антагонизм, приводящий к преимущественному отмиранию аллохтонных. Если водоём постоянно загрязняется определённым типом химических веществ (нефть, фенолы, тяжёлые металлы), то в нём происходит смена биоценоза и образование новой автохтонной микрофлоры.

Водная толща водоёма содержит взвешенные микроорганизмы (планктон). Различают растительные формы планктона (фитопланктон) и животные (зоопланктон). Некоторые виды зоопланктона, например, простейшие, коловратки, могут передвигаться в толще воды. По размерам планктона различают **микропланктон** (50 мкм – 1 мм) и **нанопланктон** (< 50 мкм). К микропланктону относятся простейшие, коловратки, водоросли, некоторые бактерии, а к наннопланктону – бактерии, вирусы и фаги.

Микроорганизмы, развивающиеся на твёрдых поверхностях водоёма, образуют **перифитон**, а населяющие дно водоёма и донные отложения называются **бентосом**. К бентосу относятся бактерии, водоросли, простейшие, грибы и т. д.

На способности усваивать различные вещества из водной среды основана классификация микроорганизмов по физиологическим признакам. В её основу положена роль микроорганизмов в круговороте основных биогенных элементов – углерода, азота, серы, фосфора. Например, физиологическая группа микроорганизмов, участвующих в круговороте углерода, включает: 1) фотосинтезирующие (цианобактерии, диатомовые и зелёные водоросли), 2) сбраживающие (в анаэробных условиях), 3) окисляющие (в аэробных условиях). Микроорганизмы, участвующие в круговороте азота, делятся на: 1) гидролизующие белки (протеолиты), 2) аммонификаторы, 3) нитрификаторы, 4) азотфиксирующие бактерии, 5) денитрификаторы и т. д.

При оценке санитарного режима водоёма огромное значение играют бактерии-сапрофиты. Они разлагают органические вещества, содержащиеся в воде, а по их количеству судят о санитарном состоянии водоёмов. Так, по количеству колоний, вырастающих при посеве на питательный агар 1 мл анализируемой воды, воды делятся на: очень чистые (до 10), чистые (10 – 100),

умеренно-загрязнённые (100 – 1000), загрязнённые (1000 – 10000), грязные (10000 – 100000) и очень грязные (более 100000).

8.6.2. Санитарно-бактериологическая оценка качества воды

Качество воды в значительной мере определяется её бактериологическими показателями. Главной целью санитарно-бактериологических исследований воды является получение гигиенической оценки в отношении инфекционной опасности. В качестве микроорганизмов, по которым определяется эта опасность, используются представители микрофлоры кишечника человека.

Оценка качества питьевой воды проводится санитарно-бактериологическим анализом, включающим: 1) определение общего числа бактерий и 2) определение содержания кишечной палочки, выражаемое в виде коли-индекса или коли-титра. Определение общего числа бактерий проводится либо при подсчёте количества колоний, вырастающих при посеве на стандартной питательной среде, либо прямым микроскопическим подсчётом всех микроорганизмов.

К бактериям группы кишечных палочек (БГКП) относятся грамотрицательные неспорообразующие палочки, сбраживающие лактозу с образованием кислоты и газа при 37 °С в течение 24 – 48 часов или сбраживающие глюкозу с образованием кислоты и газа при той же температуре в течение 24 часов и не обладающих оксидазной активностью.

Вода поверхностных источников, имеющая коли-индекс более 10000 должна подвергаться дополнительным санитарно-бактериологическим исследованиям с установлением всех видов бактериального загрязнения. Помимо БГКП в качестве санитарно-показательных организмов для дополнительного теста при исследовании воды используются энтерококки, входящие в состав микрофлоры кишечника, а также содержащихся в бытовых сточных водах. Количество их более 1000 в пробе служит показателем фекального загрязнения водоёмов. По соотношению количеств БГКП и энтерококков судят о загрязнении водоёмов сточными водами, чем выше это соотношение, тем более загрязнена вода.

Согласно ГОСТ 2761-84 на питьевую воду в ней не должно содержаться микроорганизмов фито- и зоопланктона, видимых невооружённым глазом. Некоторые виды фитопланктона, например зелёные и диатомовые водоросли, устойчивы к действию обеззараживающих веществ. Поэтому контроль обеззараживания воды проводится её гидробиологическим анализом, включающим выявление видового и количественного состава микроорганизмов на всех стадиях обработки.

В XXI веке с ростом народонаселения и развитием производства водопотребление постоянно растёт и даже в странах с умеренным климатом начинает ощущаться дефицит воды. Поэтому роль водоёмов как источников водоснабжения приобретает особую актуальность.

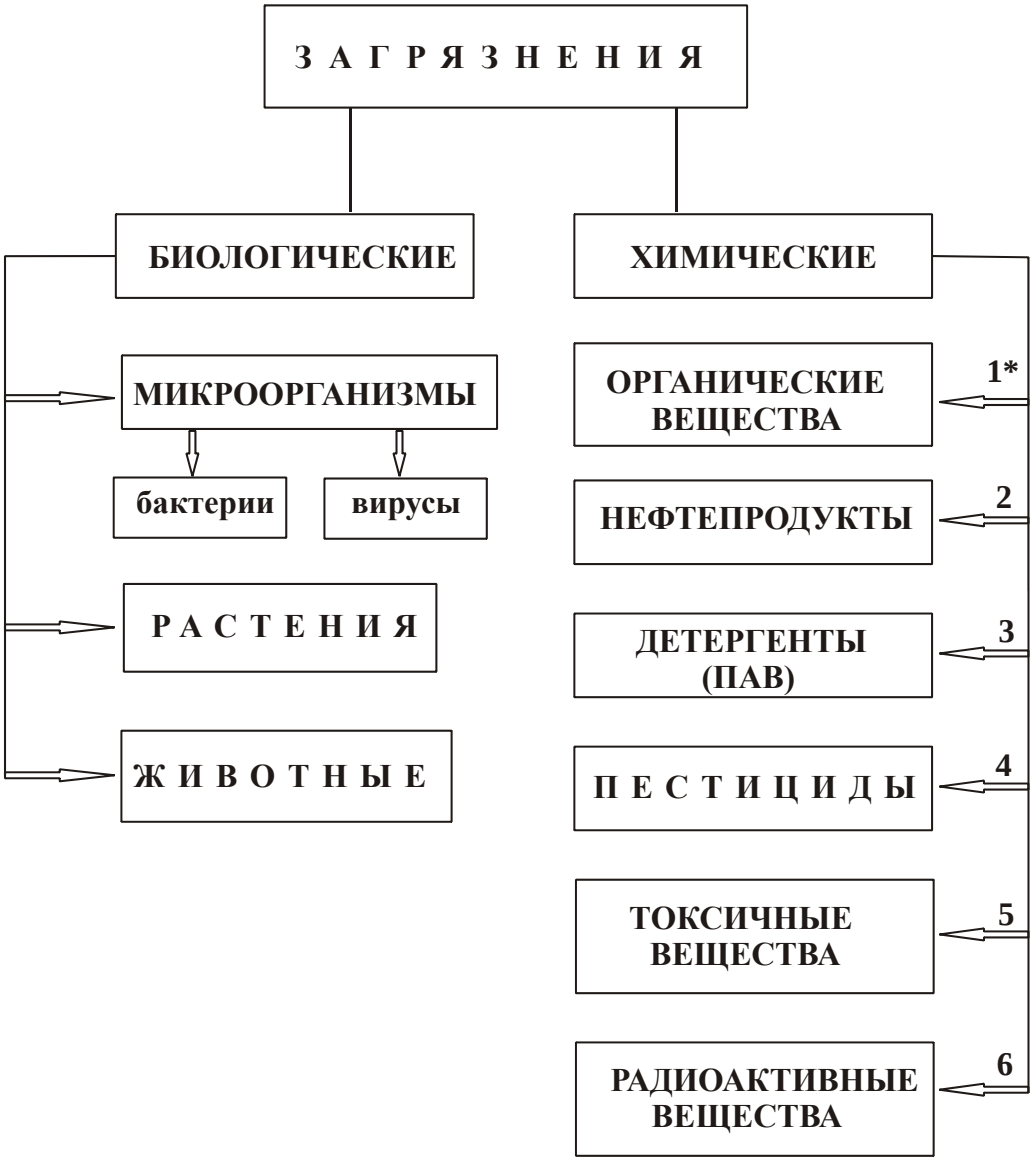
Во всём мире возрастание потребления воды с поступлением в водоёмы большого количества сточных вод различного происхождения (промышленные, бытовые, фекальные и др.) приводят к увеличению микробиологического загрязнения. При этом через воду проходит ряд бактериальных инфекций, таких как брюшной тиф, дизентерия, холера, туляремия, полиомиелит и др. Основным источником патогенных микроорганизмов являются сточные воды больниц, бань, прачечных, некоторых предприятий пищевой промышленности и сельского хозяйства. В этих стоках содержатся все виды микроорганизмов, а также яйца гельминтов. Наиболее часто водным путём передаются возбудители кишечных инфекций.

Степень загрязнения сточных вод определяется по наличию и количеству бактерий-сапрофитов, которые дают колонии на стандартных питательных средах, содержащих легко разлагающиеся органические вещества, а также бактерий, являющихся представителями постоянной микрофлоры человека и животных. Результаты анализа сточных вод выражают в виде коли-индекса. При высоких значениях этого показателя сточные воды обеззараживаются. Сброс обеззараженных сточных вод в водоёмы допускается, если коли-индекс в них не превышает 1000.

8.6.3. Характер и источники загрязнения водоёмов

Бытовые, производственные, сельскохозяйственные и ливневые воды являются основными источниками загрязнения водоёмов. В результате загрязнения нарушается биологическое рав-

новесие, связанное с взаимодействием между компонентами стоков и воды водоёма. Различают три стадии этого взаимодействия: 1) изменение физических и физико-химических свойств воды; 2) воздействие на процессы, протекающие в биоценозах водоёма; 3) стабилизация условий в водоёме в процессе самоочищения. Водные микроорганизмы активно участвуют во второй и третьей стадиях. С учётом воздействия на микроорганизмы Л. В. Григорьевой предложена классификация видов загрязнения природных вод (рис. 81).



* - соединения, не обладающие свойствами веществ 2, 3, 4, 5-й групп.

Рис. 81. Классификация видов загрязнений природных вод

Различают первичные и вторичные загрязнения водоёмов. **Первичные загрязнения** – это те, которые поступают в водоём из внешних источников. **Вторичные загрязнения** возникают вследствие трансформации при взаимодействии с водной средой. Например, водные микроорганизмы, аккумулируя радиоактивные вещества, включаются в трофические цепи и увеличивают их содержание в более крупных организмах – рыб, головастиков и других животных. Патогенные бактерии, попадая в донные отложения, сохраняются в них, а при перемешивании воды вымываются из ила. Одним из видов вторичного загрязнения является эвтрофикация – процесс увеличения содержания органического вещества в воде за счёт разложения отмерших растительных и животных организмов. Попадание в водоём азотных органических удобрений вследствие первичного загрязнения вызывает быстрое развитие высших водных растений, которые изменяют водный режим. Попадание в воду соединений фосфора вызывает цветение воды, массовое развитие планктона, в результате чего нарушается кислородный режим и ухудшается санитарный режим водоёма.

Для оценки степени загрязнения водоёма существует **система сапробности**, заключающаяся в изучении видового и количественного состава водных организмов биоценозов. Для определения санитарного состояния водоёма изучаются фито- и зоопланктон, донные отложения (бентос) и водные организмы обрастания (перифитон). При этом санитарная оценка водоёма проводится по организмам бентоса и перифитона. **Сапробностью** называется способность водных организмов жить в воде с определённой степенью загрязнения органическими веществами, обусловленная их физиологическими особенностями. Экологическая характеристика степени загрязнения водоёма даётся по так называемым **зонам сапробности** (таблица 27).

Полисапробная зона соответствует свежему загрязнению водоёма бытовыми сточными водами. Эта зона характеризуется большим содержанием органических, в особенности белковых, соединений, в результате чего в ней преобладают биохимические процессы восстановительного характера. Продуктами этих процессов являются H_2S, CH_4, CO_2, NH_3. Основные микроорганизмы

этой зоны – различные виды бактерий, а также бесцветные жгутиковые и грибы.

α-Мезосапробная зона содержит большое количество кислорода и в ней протекают окислительно-восстановительные биохимические процессы. Продуктами распада органических соединений здесь являются аммиак и аминокислоты, а CO_2 и H_2S присутствуют в малых количествах. Из микроорганизмов распространены жгутиковые, инфузории, грибы, цианобактерии и зелёные водоросли.

β-Мезосапробная зона содержит продукты минерализации органических соединений – соли аммония, нитриты, нитраты, небольшое количество органических соединений, а также значительное количество растворённого кислорода. В результате здесь преобладают окислительные процессы. Из микроорганизмов присутствуют водоросли, инфузории. В воде обитают коловратки, низшие ракообразные, насекомые, рыбы. Вода этой зоны характеризуется стабильным санитарным режимом.

Олигосапробная зона (зона чистой воды) содержит большое количество кислорода, азот в ней присутствует в виде нитратов, а количество бактерий невелико.

Иногда выделяют катаробную зону, содержащую крайне незначительное количество органических веществ. Это грунтовые, пластовые, минеральные, а также очищенные природные воды.

Таблица 27. **Зоны сапробности и их характеристика**

Зона	Количество бактерий в 1 мл воды	Количество видов микроорганизмов
полисапробная	≥1000000	30 – 36
α-мезосапробная	сотни тысяч	70 – 76
β-мезосапробная	десятки тысяч	116 – 133
олигосапробная	до 1000	> 163

8.6.4. Процессы самоочищения водоёмов

Сброс сточных вод в водоёмы вызывает нарушение процессов жизнедеятельности водных организмов и изменение качества воды. Вследствие разбавления, осаждения грубодисперсных примесей, коагуляции коллоидов, гидролиза, окислительно-восстановительных реакций и биологических процессов через

некоторое время состав воды изменяется, а её качество улучшается. Это происходит вследствие самоочищения водоёма. Главную роль в процессе самоочищения играют биологические факторы. Обычно в водоёмах с проточной водой (реки, ручьи) из-за повышенной аэрации самоочищение проходит быстрее, чем в водоёмах со стоячей водой или замедленным стоком.

Биохимический распад донных отложений имеет свои особенности вследствие их высокой удельной поверхности. Организмы донных отложений могут быть накопителями органического вещества, его минерализаторами и захоронителями. Минерализаторы функционируют в малозагрязнённых водоёмах, а в водохранилищах преобладают накопители.

Обычно процесс самоочищения водоёма проходит через все зоны сапробности. При этом соответственно изменяются и биоценозы. Основная роль в самоочищении водоёма от органических веществ принадлежит бактериям. Кроме того, в процессе самоочищения принимают участие водоросли, грибы, простейшие.

На активность биологического самоочищения влияют следующие факторы внешней среды: кислородный режим водоёма, pH, окислительно-восстановительный потенциал. Кроме того, для нормальной жизнедеятельности водных организмов, участвующих в процессе самоочищения, необходимо наличие биогенных элементов – азота и фосфора. Зоопланктон при самоочищении воды регулирует режим водоёма, снижая биомассу фитопланктона. Продукты его жизнедеятельности в свою очередь увеличивают интенсивность фотосинтеза и прирост массы фитопланктона. Высшая растительность также влияет на процесс самоочищения воды, способствуя улучшению её качества вследствие интенсивного потребления неорганических форм биогенных элементов. Однако массовое её развитие может привести к отмиранию, что вызывает самозагрязнение водоёма.

Водоросли продуцируют выделение кислорода, улучшая качество воды. Простейшие удаляют коллоидные примеси, а также уничтожают некоторые бактерии. Некоторые виды микроорганизмов обладают бактерицидным действием. Например, выделенный из почвы микроорганизм *Bdellovibrio bacteriovorus* «бактериопиявка» активно уничтожает патогенные бактерии.

Высшей бактерицидной активностью обладают бактериофаги. Водные растения вырабатывают фитонциды, подавляющие жизнедеятельность микроорганизмов и приводящие к гибели болезнетворных возбудителей.

В загрязнённых водах возрастает число сапрофитов, преобладают палочковидные бактерии и вибрионы, количество кокковых форм уменьшается, в относительно чистых водах, наоборот, преобладают кокковые формы. Сточные воды, сбрасываемые в водоём, содержат также патогенные, болезнетворные микроорганизмы. Поэтому для предотвращения эпидемий процессы микробиологического самоочищения водоёмов имеют важное значение. Скорость отмирания патогенных микроорганизмов зависит от степени загрязнения воды. В сильно загрязнённых водах патогенные микроорганизмы отмирают достаточно быстро за время от нескольких часов до нескольких суток. Если водоём не содержит хорошо развитой микрофлоры и микрофауны, то срок существования патогенных микроорганизмов может достигать нескольких месяцев. Выживанию их способствует также снижение температуры, уменьшающей скорость реакций распада.

По срокам выживания патогенных микроорганизмов в воде различают семь групп факторов: 1) биологические особенности возбудителей заболеваний; 2) количество попадающих в водоём организмов; 3) одновременное попадание в водоём биологического субстрата их естественного обитания; 4) особенность водоёма; 5) температура; 6) комплекс гидрометеорологических факторов; 7) сопутствующая микрофлора и гидробионты. Течение процессов самоочищения водоёмов от патогенных микроорганизмов зависит от сочетания этих факторов. Например, биологические особенности микроорганизма с одновременным поступлением в водоём субстрата увеличивает срок его жизни, присутствие сопутствующей микрофлоры, например, бактериофагов – снижает его и т. д. Важную роль в уничтожении патогенных микроорганизмов играют простейшие, коловратки, черви, ракообразные.

8.6.5. Основные принципы микробиологических методов очистки сточных вод

Биоразрушение (биодеградация) – это превращение сложных веществ в простые вследствие биологической активности.

Оно включает: 1) трансформацию – незначительное изменение молекул, 2) фрагментацию – разложение сложной молекулы на более простые, 3) минерализацию – превращение сложного вещества в простые (CO_2, H_2O, H_2, NH_3, CH_4 и др.).

Биоразрушение в основном осуществляют микроорганизмы, которые обладают большим разнообразием ферментативных систем и лабильным метаболизмом. Наиболее активно в деструкции ксенобиотиков (чужеродных живой природе веществ) участвуют бактерии и грибы, обитающие в почве и воде. Наиболее важными аэробными грамотрицательными бактериями являются представители родов *Pseudomonas, Sphingomonas, Burkholderia, Alcaligenes, Acinobacter, Flavobacterium,* метаноокисляющие и нитрифицирующие бактерии, а из грамположительных – представители родов *Arthrobacter, Nocardia, Rhodococcus, Bacillus.* Грибы, способные к аэробной деструкции ксенобиотиков, относятся к родам *Phanerochaete, Penicillium, Aspergillus, Trichoderma, Fusarium.* Ксенобиотиками являются нефть и нефтепродукты, сложные гетероциклические соединения, ПАВ, алкилбензолсульфонаты, полимеры и др.

Биологическая обработка органических отходов

В начале XX в. были разработаны системы очистки бытовых сточных вод, включающие поля орошения, где вода очищалась фильтрованием через почву, струйные фильтры со щебневой и песчаной загрузкой, а также резервуары с принудительной аэрацией – аэротенки, которые являются основным узлом современной станции аэробной очистки городских сточных вод.

В настоящее время особенно остро стоит проблема чистой воды. Развитие промышленности, сельского хозяйства, рост населения городов, выработка полезных ископаемых, сброс навозных стоков, бесконтрольное применение удобрений, разлив нефти и нефтепродуктов ведут к загрязнению поверхностных и грунтовых вод. Количество твёрдых бытовых отходов (ТБО) на душу городского населения в индустриальных странах достигает 300 (Россия) – 650 (США) кг в год. Раньше единственным методом утилизации ТБО являлось их захоронение на специальных полигонах и последующая аэробная деструкция микроорганизмами. При этом вследствие вымывания растворимых продуктов разложения отходов происходило загрязнение поверхностных и

грунтовых вод. В настоящее время разработаны современные технологии по утилизации бытовых, промышленных и сельскохозяйственных отходов. Наибольший интерес вызывают биологические методы очистки. Деградация органических веществ осуществляется микроорганизмами в аэробных и анаэробных условиях. Аэробный процесс:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{микробная биомасса} + Q.$$

Анаэробный процесс:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2 + \text{микробная биомасса} + Q,$$

где Q – теплота.

Преимуществом аэробного процесса является высокая скорость, использование веществ в низких концентрациях, а недостатком – образование большого количества микробной биомассы (около 59 % энергии расходуется на прирост биомассы при биоокислении глюкозы). В случае анаэробного процесса наблюдается незначительное накопление микробной биомассы (8 % энергии расходуется на прирост биомассы при анаэробной деструкции глюкозы) и образование метана. Недостатками являются: 1) использование анаэробной обработки в комбинации с аэробной для глубокой очистки, 2) невозможность удаления органических загрязнителей в низких концентрациях (рис. 82).

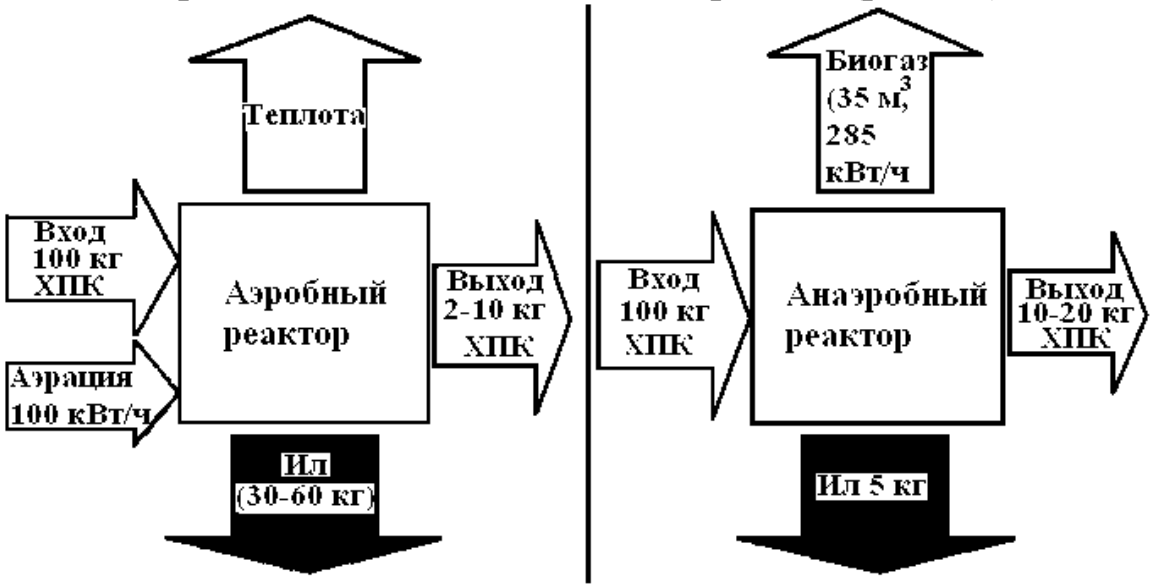


Рис. 82. Сравнение методов аэробной и анаэробной очистки сточных вод

Аэробная очистка сточных вод. При повышении концентрации органических веществ происходит возрастание автохтонных микробов, при этом резко понижается содержание растворённого в воде кислорода. В свою очередь увеличение содержания соединений фосфора и азота в воде вызывает массовое развитие зелёных водорослей, что приводит к увеличению концентрации кислорода в воде. В проточных водоёмах очищению воды способствуют микробные обрастания – биоплёнки на твёрдых поверхностях. Избыток бактерий уничтожается простейшими. В иловых осадках природных водоёмов осуществляется анаэробное разложение органических веществ.

Городские сточные воды включают: 1) бытовые; 2) ливневые (дождевые и снеговые); 3) промышленные стоки. В России ливневые стоки практически не очищаются, но в связи с ростом автомобильного транспорта эта проблема требует своего решения.

Сточные воды российских городов содержат 200 – 400 мг/л различных загрязнителей, из которых 50 % приходится на углеводы, 35 – 40 % – на азотсодержащие соединения, 10 % – жиры и детергенты и около 5 % – на другие соединения.

Из неорганических загрязнителей наиболее часто встречаются соли аммония и нитраты (до 40 мг N/л) и фосфаты (до 10 мг P/л), также присутствует до 10^{10} в литре микробных клеток, но содержание патогенных микроорганизмов очень мало. Численность кишечной палочки (*Escherichia coli*) – индикатора фекальных загрязнений составляет не более 1 % от общей численности микробов. Среди непатогенных бактерий доминируют *Pseudomonas fluorescens, Pseudomonas acruginosa, Bacillus cereus, Bacillus sibtilis, Proteus vulgaris, Klebsiella pneumonic, Enterobacter cloacae, Zoogloea ramigera.*

Современные предприятия очистки воды обеспечивают окисление органических веществ и удаление соединений азота и фосфора. В таблице 28 приведены данные по очистке воды на станциях аэрации.

Таблица 28. **Загрязнения в очищаемой воде до и после обработки на станциях аэрации городов центральной части России [36]**

Вода	ХПК, мг/л	БПК, мг/л	Азот (общий), мг/л	Фосфор (фосфат), мг/л
Поступающая на очистку	300-350	140-160	25-30	2-3
Очищенная для сброса в водоёмы:				
Культурно-бытового назначения	10	6	1	1,6
Рыбного хозяйства	3	2	0,4	0,2

Типовая схема аэробной очистки сточных вод «процесс активированного ила» включает 3 – 4 ступени (рис. 83):

1) удаление твёрдых частиц (осаждение, механическая обработка),

2) биологическое окисление органических веществ (собственно «процесс активированного ила»),

3) химическое и/или биологическое удаление неорганических веществ (доочистка),

4) обеззараживание (хлорирование, озонирование).

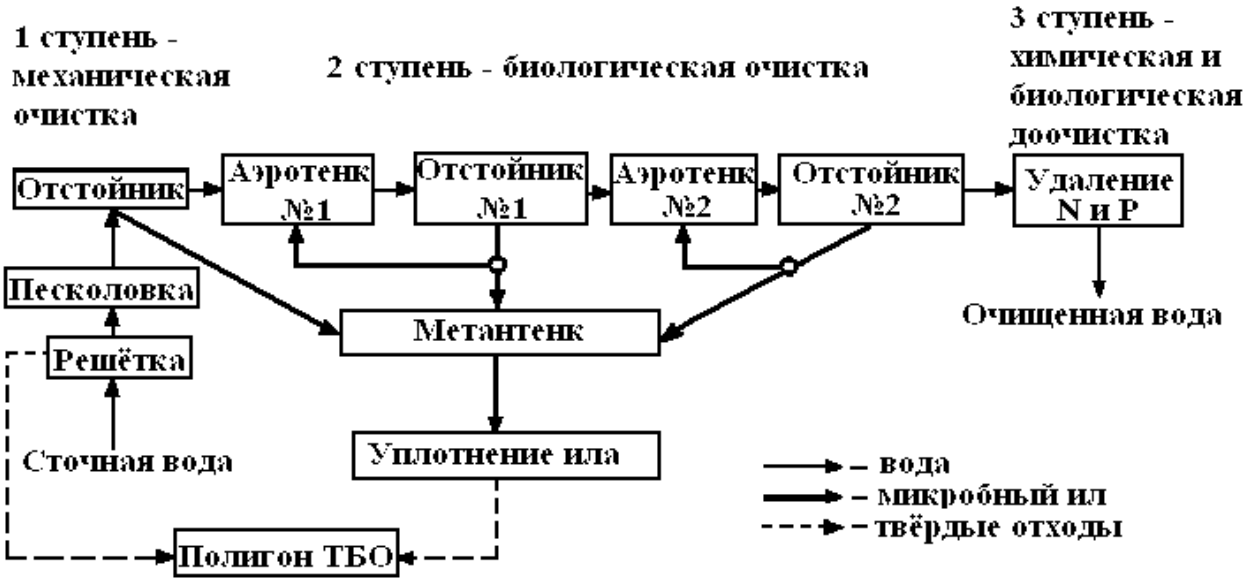


Рис. 83. Типовая схема аэробной очистки сточных вод «Процесс активированного ила»

На первой ступени сточные воды проходят через решётки, песколовку и первичный отстойник, где удаляется до 30 % примесей. Крупные твёрдые включения транспортируются на полигон ТБО, а осадок из отстойника (первичный осадок) поступает на анаэробную обработку в метантенк.

Вторая ступень осуществляется с помощью «процесса активированного ила». Содержимое аэротенка перемешивается, обогащается кислородом с помощью мешалок и воздуходувок. Растворённые органические вещества окисляются сложным сообществом микробов, при этом достигается 99 % удаление загрязнений. В аэротенке происходит интенсивный рост микроорганизмов. Аэротенк представляет собой резервуар глубиной 3 – 6 м, снабжённый устройством для аэрации.

Обработанная вода и активный ил разделяются во вторичном отстойнике, из которого вода направляется для сброса в принимающий водоём или на доочистку. На крупных станциях очистки сточных вод применяется система из двух аэротенков с отстойниками (рис. 83). Активный ил осаждается в отстойнике и направляется обратно в аэротенк. Активный ил представлен агрегатами бактерий и небольшим количеством простейших (инфузориями родов *Paramecium* и *Vorticella* и амёбами), часто присутствуют нематоды и олигохеты. Тип и количество простейших в активном иле используется как индикатор качества ила и очистки воды. Активный ил представлен зооглейными *Zoogloea ramigera* и близкими к ней видами, нитчатыми *Leucothrix* и *Thiothrix*. Гибели патогенных бактерий способствуют аэрация и неспособность их к агрегации, вследствие чего они уничтожаются простейшими. Избыток активного ила удаляется из вторичных отстойников, смешивается с первичным осадком и направляется на анаэробную обработку в метантенк, где удаляется 20 – 30 % органических веществ. Затем осадок уплотняется с помощью центрифуг и фильтр-прессов. В России осадок транспортируется на иловые площадки, где уплотняется в иловых чеках – искусственных лагунах глубиной 3 – 4 м. Уплотнённые осадки вывозятся на полигоны ТБО.

На третьей ступени очищенная в аэротенках вода поступает на доочистку от соединений азота и фосфора, попадание которых

в водоёмы вызывает их эвтрофикацию. Азот удаляется в виде N_2 по схеме:

$$NH_4^+ \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow N_2$$
аэробно аэробно анаэробно

Фосфор удаляется химическим осаждением в виде $FePO_4$ или $AlPO_4$.

Четвёртая ступень для уничтожения оставшихся после очистки патогенных бактерий и вирусов применяется редко. Используют для дезинфекции газообразный Cl_2, $Ca(OCl)_2$, NaOCl или O_3.

Недостатками этой системы очистки являются использование больших площадей, образование аэрозолей над открытыми аэротенками и образование избытка активного ила. Совершенствование работы станций аэрации достигается разработкой реакторов нового поколения с прикреплённой и суспензированной микробной биомассой, улучшением конструкции аэротенков, установкой эффективных мешалок и воздуходувок.

Почвенные методы очистки сточных вод. Почвы являются сложными полидисперсными системами с высокоразвитыми поверхностями раздела и высокой сорбционной способностью. Они представляют собой естественные фильтры, на которых возможно эффективное разделение многокомпонентных смесей, содержащих частицы различной дисперсности – от молекул и ионов до грубодисперсных, в том числе и микроорганизмов.

Очистка сточных вод фильтрованием через почвы может проходить под действием физических, химических и биологических факторов. Действие биологического фактора связано с жизнедеятельностью почвенных микроорганизмов, активно участвующих в процессе очистки.

При фильтрации сточной воды через почву в течение определённого времени в её верхней части образуется активный фильтрующий слой толщиной 20 – 40 см, возникающий вследствие задержки взвешенных и коллоидных частиц, яиц гельминтов, а также развития большого количества аэробных микроорганизмов. Одновременно на активных центрах почвенной поверхности происходит адсорбция содержащегося в стоке кислорода. В активной биологической плёнке основную массу составляют бактерии-минерализаторы, вызывающие биохимическое

окисление органических веществ. В более глубоких слоях почвы (до 2 м) бактерии и органические вещества сорбируются почвенными частицами, содержащими собственные микроорганизмы, которые включаются в процесс бактериальной очистки воды. Под влиянием неблагоприятных условий и за счёт антагонистического воздействия почвенных бактерий происходит практически полная гибель патогенных форм микроорганизмов, поступающих со сточными водами. Кроме того, эти формы поглощаются простейшими и коловратками.

Задержка бактерий определяется сорбционной способностью почвы и вида микроорганизма. Например, кишечная палочка сорбируется почвой на 94 %. В среднем прохождение сточной воды через почвенный фильтрующий слой уменьшает общее число микроорганизмов в 10 – 50 раз. Наиболее эффективными при очистке сточных вод являются супесчаные, суглинистые и чернозёмные почвы. Если сточная вода поступает в почву в избыточном количестве, то создаются условия для замедления аэробных процессов и развитием анаэробных микроорганизмов.

При нормальной почвенной очистке сточных вод последние характеризуются следующими показателями: pH 6,5 – 8,5, ХПК 20 – 150 мг/л, БПК 10 – 40 мг/л, содержание аммонийного азота 6 – 70 мг/л, растворённого кислорода 4 – 8 мг/л, сухой остаток 400 – 700 мг/л.

Фильтрация сточных вод через почву происходит на полях орошения или на полях фильтрации, а также в биологических (очистных) прудах. Поля орошения – это земельные участки, предназначенные для очистки сточных вод и одновременного выращивания овощей. Поля фильтрации служат только для очистки и используются в качестве резервных в периоды сбора урожая и проведения сельскохозяйственных работ на полях орошения. Сточные воды подаются на поля периодически (чаще через 5 суток). Наиболее подходящими для полей орошения и фильтрации являются мелкопесчаные, супесчаные и суглинистые почвы. Прошедшая через активный слой почвы очищенная сточная вода направляется в сборные дренажи и через отводные каналы спускается в поверхностные водоёмы. Поля орошения имеют ограниченное применение вследствие использования больших площадей. Биологические (очистные) пруды – это ис-

кусственные последовательно соединённые неглубокие водоёмы. Биологическая очистка в них основана на процессах, протекающих при самоочищении водоёмов.

Анаэробная обработка концентрированных стоков. Широкое распространение находит первичная анаэробная очистка концентрированных сточных вод, а также применение чередования аэробных и анаэробных стадий очистки воды.

Первичная анаэробная обработка (особенно для стоков с ХПК более 2000 мг/л) является единственно приемлемым методом очистки, позволяющим удалить до 90 % загрязнений. Последующая аэробная очистка необходима для окисления оставшихся органических веществ, соединений аммония и сульфидов. Так как анаэробное микробное сообщество развивается очень медленно, то используют реакторы нового поколения с прикрепленной микробной биомассой – анаэробные биофильтры и взвешенный слой активного ила (рис. 84).

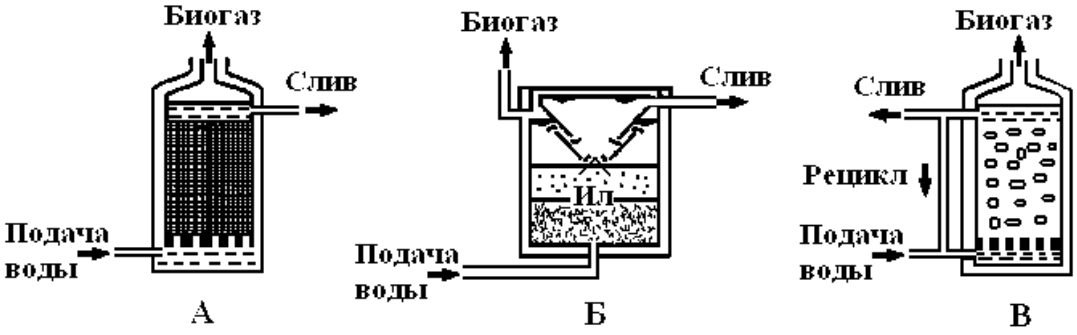


Рис. 84. Типы современных реакторов для аэробной и анаэробной очистки сточных вод

Реакторы с фиксированной жёсткой загрузкой представляют собой анаэробную модификацию биофильтра (рис. 84, А). Очищаемая вода может подаваться как сверху, так и снизу, но его недостатком считают относительно быстрое забивание пористого материала. Этот недостаток преодолевается в системах взвешенного слоя ила (рис. 84, Б). Наиболее эффективной является система, представленная реактором восходящего потока с взвешенным слоем ила, разработанная в Нидерландах (рис. 84, В). Эти реакторы относительно просты в эксплуатации. Инертный носитель в них не используется, а очищаемая вода подается в нижнюю часть реактора, восходящий поток медленно проходит

через толстый (обычно 2 – 4 м) слой активного ила.

Метаногенный ил представлен плотными агрегатами до 2 – 3 мм в диаметре, так называемыми гранулами, сформированными из микробных клеток. Вместе с пузырьками образуемого ими биогаза микробные гранулы поднимаются в верхнюю часть реактора, пузырьки газа отрываются, и гранулы ила опускаются вниз. В верхней части реактора установлены отбойники для сбора метана и предотвращения выноса микробных гранул. Основу структуры метаногенных гранул составляют архебактерии родов *Methanosarcina* и *Methanosaeta*. Метаносарцины образуют макроколонии, их гранулы являются мелкими, рыхлыми и образуются, как правило, на сильно концентрированных стоках. Настоящие плотные гранулы формируются на основе *Methanosaeta*. Сформированный гранулированный ил используется в качестве посевного материала для пуска новых реакторов.

Гибридные реакторы объединяют преимущества анаэробного биофильтра и взвешенного слоя ила. Реакторы для интенсивной анаэробной очистки получили широкое распространение и используются для очистки самых разнообразных стоков. Важная особенность систем с взвешенным слоем ила – это высокая селективность в отношении микроорганизмов и сообществ, способных разлагать вещества в заданных условиях, лишние микроорганизмы не включаются в гранулы и вымываются из реактора.

Для обработки полужидких текучих отходов, к которым относятся осадки сточных вод и навоз при самотечной системе уборки, используется анаэробная очистка. Анаэробные пруды (лагуны) применяются в странах с теплым климатом для обработки полужидкого, чаще свиного, навоза с целью получения удобрений и биогаза как источника энергии. При этом пруды или большие ёмкости, установленные на поверхности земли для лучшего обогрева, сверху покрывают пластиковыми матрасами, в которые собирают биогаз, состоящий из метана и углекислоты. Иловые чеки и пруды-накопители, куда транспортируют сырой, не прошедший анаэробную обработку осадок сточных вод, также являются анаэробными лагунами. В климатических условиях России анаэробная деградация в прудах осуществляется крайне медленно.

Для обработки осадков сточных вод и навоза широко ис-

пользуются метантенки, которые представляют собой различные ёмкости, загружаемые иловыми осадками из отстойников. Сбраживание обычно производится в периодическом или полупериодическом режимах при 30 – 35 °С или 50 – 55 °С, по времени процесс занимает соответственно 3 – 5 и 2 – 3 недели. Перемешивание осуществляется мешалками или вдуванием пара, что обеспечивает одновременно и обогрев, так как количество образующегося биогаза, содержащего не менее 50 % метана, достаточно для обогрева реактора. Выделяемый метантенками газ состоит из метана (60 – 65 %), углекислоты (16 – 34 %), азота (0 – 3 %), водорода (0 – 3 %) и сероводорода (следы). Остаток твёрдой фазы сточных вод используется в виде удобрения.

При анаэробной обработке навоза получают качественное обеззараженное удобрение. Вместе с навозом происходит сбраживание растительных остатков, пищевых отходов (например, это традиционно осуществляется в Китае, Индии и странах Юго-Восточной Азии). Однако в России и других странах с умеренным и холодным климатом традиционным методом обработки навоза в крестьянских хозяйствах является компостирование. Для этого в полужидкие отходы добавляют твердые наполнители, в основном торф и растительные остатки (солому).

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте воду как среду обитания микроорганизмов.
2. Дайте классификацию водных микроорганизмов.
3. Охарактеризуйте распространение и роль микроорганизмов в природе и жизнедеятельности человека.
4. Укажите особенности строения клеток эукариот и прокариот.
5. Охарактеризуйте строение биологической мембраны.
6. Опишите особенности морфологии, движения, спорообразования и размножения бактерий.
7. В чём различие грамположительных и грамотрицательных бактерий?
8. В чём заключаются особенности роста и размножения прокариот? Опишите фазы роста и развития бактерий на питательной среде.
9. Охарактеризуйте основные группы бактерий.

10. Опишите вирусы, их структуру и процесс взаимодействия с клеткой.
11. Дайте характеристику грибам, их морфологическим особенностям, питанию, значению в природе.
12. Охарактеризуйте водоросли, их морфологические особенности, питание, значение в природе.
13. Опишите простейших, их морфологию, размножение, питание, значение в природе.
14. Охарактеризуйте химический состав клеток микроорганизмов. Каковы механизмы поступления питательных веществ в микробную клетку?
15. Приведите классификацию ферментов, их строение и функции.
16. Охарактеризуйте микроорганизмы по способу питания, типу энергии, необходимой для их жизнедеятельности, отношению к температуре и кислороду.
17. Какие типы взаимодействий существуют между микроорганизмами?
18. Что такое брожение? Какие виды брожения вы знаете?
19. Что такое эвтрофикация, цветение и обрастание водоёмов?
20. Какие источники загрязнения водоёмов вы знаете?
21. Дайте определение понятиям «коли-индекс», «коли-титр» и «микробное число».
22. Охарактеризуйте биоценозы природных водоёмов.
23. Дайте понятие «система сапробности» и укажите её применение для оценки степени загрязнения водоёмов.
24. Как протекают процессы самоочищения водоёмов?
25. Что такое биоразрушение и какие процессы оно включает?
26. Охарактеризуйте микроорганизмы активного ила и биоплёнки.
27. В чём заключается аэробная и анаэробная очистка сточных вод?
28. Что такое поля орошения и поля фильтрации, в чём их различие?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз. – М.: Мир, 1976. – 596 с.
2. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 280 с.
3. Чекалин Н. В. Физика и физикохимия жидкостей / Н. В. Чекалин, М. И. Шахпаронов. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 151 с.
4. Менделеев Д. И. Растворы / Д. И. Менделеев. – Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 1163 с.
5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия / Г. Цундель. – М.: Мир, 1972. – 406 с.
6. Хмельницкий Р. А. Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
7. Герасимов Я. И. Курс физической химии / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др. – М.: Химия, 1970. - Т. 1. – 522 с.; 1973. - Т. 2. – 624 с.
8. Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам / Р. Чанг. – М.: Мир, 1980. – 654 с.
9. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
10. Орлов Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
11. Славинская Г. В. Фульвокислоты природных вод / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2001. – 165 с.
12. Вода в дисперсных системах / под ред. Б. Н. Дерягина, Ф. Р. Овчаренко, Н. В. Чураева. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
13. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский и др. – Л.: Химия, 1990. – 255 с.
14. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 240 с.
15. Когановский А. М. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А. М. Когановский, Н. А. Клименко. - Киев: Наукова думка, 1978. – 174 с.

16. Кульский Л. А. Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. – Киев: Вища школа, 1981.–328 с.
17. Коренман Я. И. Экстракция фенолов / Я. И. Коренман. – Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1973. – 216 с.
18. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. литер., 1962. – 490 с.
19. Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. – М.: Мир, 1968. – 568 с.
20. Селеменев В. Ф. Практикум по ионному обмену / В. Ф. Селеменев, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов и др. – Воронеж: ВГУ, 2004. – 160 с.
21. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 520 с.
22. Накагаки М. Физическая химия мембран / М. Накагаки. – М.: Мир, 1991. – 256 с.
23. Шапошник В. А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В. А. Шапошник, В. И. Васильева, О. В. Григорчук. – М.: МФТИ, 2001. – 200 с.
24. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы / Ю. И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
25. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. - Киев: Наукова думка, 1989. – 288 с.
26. Котов В. В. Высокомолекулярные соединения. Ионообменные и мембранные процессы / В. В. Котов, Л. Ф. Науменко. – Воронеж: Изд-во ВГАУ, 2007. – 150 с.
27. Перельман В. И. Краткий справочник химика / В. И. Перельман. – М.: Химия, 1964. – 622 с.
28. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
29. Биологические мембраны. Методы / под ред. Дж. Б. Финдлея, У. Г. Эванса. – М.: Мир, 1990. – 424 с.
30. Химический энциклопедический словарь / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
31. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1967. – 392 с.
32. Валова (Копылова) В. Д. Основы экологии / В. Д. Валова (Копылова). – М.: Изд-во Дашков и К°, 2001. – 220 с.

33. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. – 474 с.
34. Таубе П. Р. Химия и микробиология воды / П. Р. Таубе, А. Г. Баранова. – М.: Высшая школа, 1983. – 280 с.
35. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология / Н. Ф. Возная. – М.: Высшая школа, 1967. – 324 с.
36. Экология микроорганизмов / под ред. проф. А. И. Нетрусова. – М.: ACADEMA, 2004. - 267 с.
37. Вербина Н. М. Гидромикробиология с основами общей микробиологии / Н. М. Вербина. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 288 с.
38. Гусев М. В. Микробиология / М. В. Гусев, Л. А. Минеева. – М.: ACADEMA, 2004. - 462 с.
39. Карюхина Т. А. Химия воды и микробиология / Т. А. Карюхина, И. Н. Чурбанова. – М.: Стройиздат, 1983. – 170 с.
40. Чурикова В. В. Основы микробиологии и вирусологии / В. В. Чурикова, Д. П. Викторов. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 272 с.

10. СЛОВАРЬ НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБЛЯЕМЫХ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Адсорбция – процесс самопроизвольного концентрирования газообразного или растворённого вещества на поверхности раздела фаз.

Активированные угли – сорбенты, используемые для удаления из воды малодиссоциированных соединений и неэлектролитов.

Активность – эффективная концентрация, в соответствии с которой ионы и молекулы проявляют себя в физико-химических системах.

Аппараты химической технологии – устройства для проведения процессов химической технологии кондиционирования воды.

Ассимиляция (пластический обмен) – совокупность реакций биосинтеза.

Бентос – совокупность организмов, обитающих на дне водоёма.

Биологическая мембрана – тонкая пограничная структура молекулярных размеров, расположенная на поверхности клеток или субклеточных образований.

Биологическое потребление кислорода (БПК) – количество кислорода, необходимое для окисления органических и неорганических восстановителей до CO_2 микроорганизмами активного ила при 25°С, за определённое время. Обычно 5 ($БПК_5$) или 20 дней ($БПК_{полное}$).

Биоразрушение (биодеградация) – это превращение сложных веществ в простые вследствие биологической активности.

Буферное действие – свойство растворов сохранять определённое значение pH при добавлении сильных кислот или оснований.

Буферные смеси – растворы, обладающие буферным действием.

Водный кластер – полимерный ассоциат, образованный несколькими молекулами воды, связанными водородными связями.

Водородный показатель (pH) – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

Водородная связь – дополнительная связь, образованная в результате комбинированных электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий между атомом водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом (N, F, O) другой молекулы.

Гидратация – процесс взаимодействия ионов или молекул растворённого вещества с растворителем (водой).

Главные ионы – ионизированные компоненты воды, содержание которых составляет 90 - 95% от общего солесодержания (HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, CO_3^{2-}, $HSiO_3^-$, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Fe^{2+}).

Гидрокарбонатная (временная) жёсткость – содержание в воде гидрокарбонат-ионов, эквивалентное содержанию суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, осаждаемых при кипячении.

Гидролиз солей – сдвиг равновесия диссоциации воды в присутствии анионов слабых кислот или катионов слабых оснований с образованием малодиссоциированных соединений.

Гумусовые вещества – высокомолекулярные соединения, содержащие главные цепи, образованные остатками ароматических поликарбоновых кислот, и боковые цепи углеводной и белковой природы.

Дисперсная система – система, в которой одно вещество (дисперсная фаза) в более или менее раздробленном состоянии равномерно распределено в массе другого вещества (дисперсионная среда).

Диссимиляция (энергетический обмен) – совокупность реакций расщепления.

Диффузия – самопроизвольный процесс переноса частиц растворённого вещества и растворителя, осуществляемый при наличии градиента их концентрации в растворе.

Ионный обмен – процесс обмена ионами между ионообменником и раствором.

Ионообменники – природные и искусственные, неорганические и органические, практически нерастворимые в воде полиэлектролиты, содержащие в своей структуре ионогенные группы, способные к реакциям обмена.

Ионное произведение воды – произведение концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ ионов в воде и водных растворах при определённой температуре.

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.

Катализаторы – вещества, влияющие на скорость химической реакции и остающиеся после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Кислотность - содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными основаниями (NaOH, KOH), то есть с гидроксид-ионами.

Коагуляция – процесс укрупнения коллоидно-дисперсных частиц под влиянием внешних воздействий.

Компонент – наименьшее число составных частей системы, с помощью которых можно выразить состав любой её фазы.

Коли-индекс – количество бактерий группы кишечной палочки (БГКП) в 1 л воды.

Коли-титр – наименьший объём в мл, в котором содержится одна клетка БГКП.

Коллоидно-дисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет $10^{-9} – 10^{-7}$ м.

Константа произведения растворимости – произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при определённой температуре.

Концентрация раствора – количество вещества, которое содержится в определённом массовом количестве растворителя или раствора или в определённом объёме.

Критерии подобия – безразмерные комплексы, выраженные отношением разнообразных физических величин.

Липиды – жиры и жироподобные вещества растительного и животного происхождения.

Мембрана – селективно проницаемый барьер между двумя фазами.

Метаболизм (обмен веществ) – процесс превращения веществ и энергии в живых системах.

Мицеллы – структурные единицы, составляющие дисперсную фазу коллоидно-дисперсной системы.

Моделирование – изучение закономерностей процессов на моделях при условиях, допускающих распространение полученных результатов на аппараты независимо от их размера.

Обессоливание воды – физико-химический процесс удаления из воды ионизированных примесей с использованием ионообменников (ионообменных смол).

Обратный осмос – фильтрование растворов под давлением, превышающим осмотическое, через полупроницаемые мембраны,

пропускающие растворитель и удерживающие ионы растворённых веществ.

Общая щёлочность – сумма содержащихся в воде гидроксид-ионов и анионов слабых кислот.

Общая жёсткость – суммарное содержание в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, ммоль/л.

Озонирование – обработка воды озоном с целью обеззараживания и окисления органических веществ.

Окислительно-восстановительные реакции – реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов вследствие перераспределения электронов между ними.

Окисляемость – количество кислорода, расходуемого на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды, сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$).

Оптимизация процесса – выбор наилучших условий его проведения.

Осмос – самопроизвольная диффузия молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану в раствор или из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией.

Параметры состояния – параметры, характеризующие состояние системы (давление, температура, концентрация, объём, площадь и т. д.).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, снижающие поверхностное натяжение растворов по сравнению с чистым растворителем.

Поверхностные воды – воды открытых водоёмов: рек, озёр, морей, каналов, водохранилищ.

Поверхностное натяжение – энергия, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 $м^2$.

Подземные воды – воды подземных источников: грунтовые, артезианские и др.

Полипептиды (белки) – биополимеры, образованные поликонденсацией природных α-аминокислот.

Полисахариды – высокомолекулярные соединения (ВМС), образованные поликонденсацией большого числа молекул простых сахаров – моноз.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) – максимальная концентрация вещества в воде или воздухе, которая при дли-

тельном воздействии не оказывает негативного влияния на жизнедеятельность организма человека.

Процессы химической технологии – процессы, в которых в результате химических превращений и физических воздействий вода приобретает свойства, определяемые нормативными требованиями.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или нескольких веществ, состав которой в некоторых пределах может изменяться без скачкообразных изменений свойств.

Растворимость – концентрация растворённого вещества в его насыщенном растворе при определённой температуре.

Сапробность – степень загрязнения водоёма органическими веществами.

Степень диссоциации – отношение количества молей электролита, распавшихся на ионы, к общему числу молей.

Симплексы (параметрические критерии) – безразмерные отношения двух однородных физических величин (параметров).

Система – тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных от внешней среды реальной или фиктивной границей.

Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Состояние равновесия – состояние системы, когда значения параметров в любой её точке остаются фиксированными во времени.

Теория подобия – учение о методах научного обобщения экспериментальных данных.

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только атомы углерода и водорода.

Угольная кислота и её соли – основные компоненты воды, обусловливающие её буферную ёмкость.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений, а также фракционирования растворов ВМС и коллоидных растворов под давлением.

Умягчение воды – процесс удаления из воды ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} реагентным или ионообменными методами.

Фаза – однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая от других видимыми поверхностями раздела.

Функция состояния – функция F параметров (P, V, T…), значения которой зависят только от параметров состояния и не зависят от пути перехода от одного состояния в другое.

Химическое потребление кислорода (ХПК) – количество кислорода, необходимое для полного химического окисления органических и неорганических восстановителей до CO_2 сильными окислителями (мг/л).

Хлорирование – обеззараживание воды действием жидкого или газообразного хлора, хлорноватистой кислоты и её солей.

Щёлочность - содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами (HCl), то есть с ионами водорода.

Электродиализ – метод изменения концентрации электролита, находящегося в объёме между мембранами, в результате протекания через систему электрического тока.

Электролиты – вещества, молекулы которых под действием молекул растворителя (воды) распадаются (диссоциируют) на противоположно заряженные частицы (ионы).

Энергия активации – избыточная энергия, благодаря которой становится возможной химическая реакция.

Энтальпия – функция состояния, определяющая теплосодержание системы.

Энтропия - функция состояния системы, указывающая на степень её упорядоченности.

Учебное издание

Котов Владимир Васильевич
Нетесова Галина Александровна

Химия и микробиология воды

Учебное пособие

Редактор М.Н. Изюмцева
Компьютерная верстка Л.А. Козьменко

Подписано в печать 20.08.08. Формат 60х84 1/16
Печать офсетная. Бумага кн.-журн. П.л. 20,0.
Гарнитура Таймс. Тираж 500 экз. Заказ №

ФГОУ ВПО
«Воронежский государственный аграрный университет
им. К.Д. Глинки». Типография ФГОУ ВПО ВГАУ
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1