

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Кафедра общей и биоорганической химии

Методы анализа и очистки природных и сточных вод

Методические указания

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по специальности Биология

Ярославль 2008

УДК 504.4.064.3
ББК Е 082.13я73
М 54

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2008 года

Рецензент
кафедра общей и биоорганической химии Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова

Составители: Т.Н. Орлова, В.В. Ганжа

Методы анализа и очистки природных и сточных вод: метод. указания / Сост. Т.Н. Орлова, В.В. Ганжа;
М 54 Яросл. гос. ун-т. – Ярославль : ЯрГУ, 2008. – 67 с.

Методические указания включают краткое рассмотрение теоретических основ различных аспектов водоподготовки и водоочистки, аналитических методов анализа природных и сточных вод, а также курс лабораторных работ.

Предназначены для студентов, обучающихся по специальности 020201 Биология (дисциплина «Гидрохимия», блок ДС), очной и заочной форм обучения.

УДК 504.4.064.3
ББК Е 082.13я73

© Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова, 2008

Физико-химическая характеристика природных вод

Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов и молекул, минеральные и органические соединения в форме коллоидов, суспензий и эмульсий. В воде растворены газы, входящие в состав атмосферы, а также вещества, образующиеся в результате жизнедеятельности водных организмов и протекания процессов химического взаимодействия в самой водной среде. Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с окружающей средой – горными породами, почвой, атмосферой. При этом протекают следующие процессы: *растворение соединений, химическое взаимодействие веществ с водой и водными растворами, биохимические реакции, коллоидно-химические взаимодействия.*

Химические ингредиенты природных вод и их значение для оценки качества воды

Химические компоненты природных вод условно делят на пять групп (по О.А. Алекину): 1) главные ионы; 2) растворенные газы; 3) биогенные вещества; 4) микроэлементы; 5) органические вещества.

Главные ионы. В природных водах установлено присутствие более 70 химических элементов. Наиболее распространены анионы: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , HSiO_3^- и катионы: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Содержание главных ионов в пресных водах составляет 90 – 95% от общего солесодержания.

В природных водах постоянно присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые обуславливают общую жесткость воды. Основным источником их поступления в воду – растворение пород, содержащих известняки, доломит, гипс, сложные алюмосиликаты.

Ионы Ca^{2+} характерны для мало- и среднеминерализованных вод.

Гидрокарбонат-ион преобладает в пресных водах. Наличие его в природных водах связано с растворением карбонатных пород под действием диоксида углерода. Вместе с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} он обуславливает карбонатную жесткость воды. Для большинства природных вод содержание гидрокарбонат-иона (мг-экв/л) характеризует их общую щелочность.

Ионы SO_4^{2-} поступают в природные воды в процессе растворения гипсовых пород, мирабилита, окисления сульфидов, серы и органических серусодержащих веществ. Содержание сульфат-иона лимитируется в питьевой воде; так, при концентрации более 500 мг/л у человека может проявляться расстройство деятельности желудочно-кишечного тракта.

Хлориды по общему содержанию в природных водах занимают первое место среди анионов. Содержание их колеблется от десятых долей до тысячи мг/л и более. В пресных водах их концентрация обычно невелика. Они появляются в природных водах при растворении горных пород, содержащих хлориды, выбрасываются в большом количестве при извержении вулканов. Хлориды – постоянный компонент бытовых сточных вод и стоков некоторых производств. При концентрации хлорид-иона выше 300 мг/л у воды появляется солоноватый привкус. Повышение концентрации хлоридов в воде может быть косвенным показателем загрязнения водоема сточными водами.

Кислород. Содержание кислорода в поверхностных водоемах зависит от времени года, глубины водоема, жизнедеятельности водных макро- и микроорганизмов. Снижение концентрации растворенного кислорода указывает на загрязнение водоема органическими соединениями.

Диоксид углерода. Находится в воде как в растворенном виде, так и в форме угольной кислоты. Суммарное содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, которое определяется при анализе воды, объединяется понятием “свободная угольная кислота”. В поверхностных водах содержание диоксида углерода обычно составляет 0,5–2, максимум 20–30 мг/л. В подземных водах его концентрация выше (50 мг/л и более).

Сероводород. Образуется при растворении сульфидных минералов под действием угольной кислоты, при биохимическом разложении серусодержащих органических соединений в отсутствие кислорода, например в донных отложениях. Сероводород – токсичное соединение, придает воде неприятный запах, который обнаруживается уже при концентрации его в воде более 0,3 мг/л. Наличие H_2S в питьевой воде не допускается. В воде находятся сульфид- S^{2-} и гидросульфид-ионы HS^- .

Биогенные вещества. Это минеральные и органические соединения азота. Органические формы азота представлены белками и продуктами их распада. Неорганические соединения азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) образуются при разложении азотсодержащих органических соединений или поступают в поверхностные воды с атмосферными осадками, при вымывании удобрений из почвы (аммонийный азот, нитраты).

Фосфор. Концентрация соединений фосфора в чистых водоемах незначительна (тысячные, сотые доли мг/л). Это минеральные формы содержания фосфора (ди- и гидрофосфаты H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}) и органические соединения. Увеличение концентрации фосфатов до нескольких миллиграммов в литре воды способствует массовому развитию микроорганизмов в трубопроводах распределительной сети и водорослей в водоемах.

Соединения железа (II) содержатся только в подземных водах. Они поступают в воду при растворении железосодержащих пород под действием кислот (угольной, гуминовых и др.).

Концентрация **соединений железа (III)** в поверхностных водах незначительна вследствие полного гидролиза солей. Органическая форма содержания железа в воде – это комплексы с гуминовыми кислотами, имеющие коричнево-бурую окраску. При концентрации ионов железа более 0,3 мг/л у воды появляется железистый привкус, а в трубопроводах возможно развитие железобактерий.

Соединения кремния. Кремниевая кислота, ее соли (гидросиликаты и силикаты), частицы различных алюмосиликатов в коллоидном и взвешенном состоянии и органические соединения кремния. Концентрация кремния в природных водах обычно не превышает нескольких миллиграммов в литре.

Органические вещества. Основную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые соединения, которые образуются при разложении растительных остатков. Водный гумус содержит в основном лигнино-протеиновые соединения. Гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, продукты конденсации ароматических соединений типа фенола с аминокислотами и протеинами. Фульвокислоты – высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот, содержащие азот, с меньшим количеством углеродных атомов, чем гуминовые. Концентрация органических веществ (водного гумуса) может достигать 50 мг/л и выше. Гуминовые кислоты составляют незначительную часть водного гумуса, основная часть его представлена фульвокислотами. Цветность воды, обусловленная фульватами железа, может быть по платиново-кобальтовой шкале 3000° и выше.

Количество органических веществ в воде характеризуется величиной окисляемости, т.е. количеством кислорода, расходуемого на окисление примесей сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). В чистых водах окисляемость составляет от 1 до 4 мг O_2 /л. Окисляемость выше 10 мг O_2 /л может указывать на загрязнение водоема сточными водами.

Микроэлементы. Элементы, содержание которых в воде составляет менее 1 мг/л, относятся к группе микроэлементов. О.А. Алекин выделяет следующие группы микроэлементов: 1) типичные катионы (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.); 2) ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.); 3) амфотерные комплексообразователи (Сг, Мо, V и др.); 4) типичные анионы (I^- , F^- , Br^- и др.); 5) радиоактивные элементы.

Требования, предъявляемые к воде хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения

Объем программы исследования водоема для определения возможности использования его в качестве источника водоснабжения определяет ГОСТ 17.1.3.03-77 «Правила выбора и

оценка качества источников централизованного хозяйственно-бытового водоснабжения».

Анализ воды проводится с соблюдением определенных правил отбора проб и включает в себя характеристику органолептических, химических и бактериологических показателей.

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

Требования к качеству воды для хозяйственно-бытового водоснабжения предписываются государственными и международными стандартами. Действовавший с 1954 г. ГОСТ 2874-54 в связи с требованием времени был пересмотрен, и с 1975 г. введен на питьевую воду более строгий ГОСТ 2874-73.

Показатели качества питьевой воды классифицируются по трем группам: 1) органолептические; 2) токсичные химические соединения; 3) бактериологические.

Оценка качества воды начинается с характеристики физических показателей (цвет, вкус, запах, температура, прозрачность, содержание взвешенных веществ).

Мутность

Грубодиспергированные примеси (частицы диаметром более 100 нм) обуславливают мутность воды. Качественное определение проводят описательно: слабая опалесценция, опалесценция, слабая, заметная и сильная муть. В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/дм³.

Максимальные значения мутности воды наблюдаются в предпаводковый период и во время паводка. Мутность воды достигает при этом 1000 мг/л и более.

Наличие в воде нерастворенных и коллоидных примесей можно оценить по степени прозрачности пробы. Прозрачность определяют в цилиндрах из бесцветного стекла высотой 30–50 см с плоским дном. Проба считается прозрачной, если через столб воды в цилиндре, помещенном на расстоянии 2 см от контрольного текста, напечатанного специальным шрифтом, можно прочитать текст и различить указанные в нем цифры или же четко видеть крест, нанесенный черными линиями толщиной 1 мм, с четырьмя точками по полям. Высота столба воды в сантиметрах есть прозрачность воды «по шрифту» или «по кресту». Для характеристики природных вод применяют и другой показатель – содержание взвешенных веществ. Взвешенные вещества – количество загрязнений, которое задерживается на бумажном фильтре при фильтрации пробы.

Мутность воды определяют турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света). Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющих переменчивый состав и форму тонкодисперсных примесей.

Мутность воды определяют гравиметрическим и нефелометрическим методами. Гравиметрический метод основан на взвешивании осадка, просушенного до постоянной массы вместе с фильтром при 105° С. Осадок получают после пропускания через фильтр определенного объема воды. В практике водоочистки наряду с этим используются визуальный и фотоэлектроколориметрический (нефелометрический) методы. Визуальный основан на сравнении мутности исследуемой воды со стандартными образцами.

Фотоэлектроннефелометрический метод определения мутности основан на способности взвешенных частиц рассеивать свет. При определении мутности воды данным методом необходимо учитывать неоднородность взвешенных частиц в различных водах и проводить корректирование стандартной шкалы, используя гравиметрический метод. Для этого данные фотоэлектроннефелометрического анализа сравнивают с результатами гравиметри-

ческого анализа. Для точного определения необходимо сопоставлять результаты измерений двух методов.

Воды, содержащие незначительное количество взвешенных частиц, прозрачны. Поэтому качество таких вод характеризуется величиной обратной мутности – прозрачностью.

Прозрачность

Выражается высотой столба воды, через который просматривается «крест» (толщина линий 1 мм), нанесенный черной краской на белую фарфоровую пластинку (метод определения прозрачности «по кресту»), или определенный шрифт (определение «по шрифту»). Вода, идущая для хозяйственно-питьевого водоснабжения, должна иметь прозрачность «по кресту» не менее 300 см и «по шрифту» не менее 30 см.

Прозрачность (светопропускание) вод обусловлена их цветом и мутностью, т.е. содержанием в них различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Воду в зависимости от степени прозрачности подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную, сильно мутную. Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секки) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа. Результаты выражаются в сантиметрах с указанием способа измерения.

Ослабление в мутной воде интенсивности света с глубиной приводит к большему поглощению солнечной энергии вблизи поверхности. Появление более теплой воды у поверхности уменьшает перенос кислорода из воздуха в воду, снижает плотность воды, стабилизирует стратификацию.

Определение прозрачности воды – обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов.

Цветность

Гуминовые и фульвокислоты, их растворимые соли (гуматы и фульваты железа), водоросли сообщают воде окраску. Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью. Цветность воды определяется по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах. Один градус такой шкалы соответствует содержанию в 1 л раствора 2,49 мг хлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$ и 2,018 мг хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Определение цветности производится колориметрическим методом. Согласно ГОСТ 2874-73 цветность воды не должна превышать 20° по платиново-кобальтовой шкале. В отдельных случаях, по согласованию с органами санитарного надзора, допускается цветность до 35°. Предельно допустимая величина цветности в водах, используемых для питьевых целей, составляет 35 градусов по платиново-кобальтовой шкале. В соответствии с требованиями к качеству воды в зонах рекреации окраска воды не должна обнаруживаться визуально в столбике высотой 10 см.

Иногда цветность воды определяют по дихромат-кобальтовой шкале, приготовляемой смешением раствора, содержащего в 1 л воды 0,0875 г $K_2Cr_2O_7$ и 2 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), и раствора, содержащего 1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 1 л воды.

Цветность природных вод обусловлена присутствием гумусовых веществ и соединений трехвалентного железа. Количество этих веществ зависит от геологических условий, водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки и т.п. Сточные воды предприятий также создают интенсивную окраску воды.

Различают "истинный цвет", обусловленный только растворенными веществами, и "кажущийся" цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной pH.

Запах и вкус

Естественные запахи (рыбный, гнилостный, болотный, плесневый и др.) возникают в результате жизнедеятельности водных организмов, а также при разложении органических веществ. Искусственные запахи (фенольный, хлорфенольный и др.) появляются при загрязнении источников сточными водами. Согласно ГОСТ 2874-73 определение запаха проводится при температуре воды 20°C и при подогреве до 60°C. Определение запаха и вкуса производится органолептически; у воды отмечают горький, сладкий, кислый или соленый вкус.

Температура

Температура воды зависит от местоположения источника и подвержена значительным колебаниям. Наиболее благоприятная температура питьевой воды 7–12°C.

Температура воды в водоеме является результатом нескольких одновременно протекающих процессов: радиации, испарения, теплообмена с атмосферой, переноса тепла течениями, турбулентным перемешиванием вод и др. Значения температуры используют для вычисления степени насыщения воды кислородом, различных форм щелочности, состояния карбонатно-кальциевой системы, при многих гидрохимических, гидробиологических, особенно лимнологических исследованиях, при изучении тепловых загрязнений.

Химические компоненты, влияющие на органолептические свойства воды

ГОСТ 2874-73 предусматривает предельно допустимые концентрации (ПДК) таких компонентов или регламентирует определенный показатель качества воды. Прежде всего – общее содержание или минерализация воды. Минерализованные воды, содержащие более 1 г растворенных солей, имеют

солончатый или вяжущий привкус, хуже утоляют жажду, ограничено пригодны для хозяйственно-бытовых нужд.

Общее содержание нелетучих минеральных и частично органических соединений в питьевой воде характеризуется величиной сухого остатка. Она определяется массой осадка, образующегося после выпаривания и высушивания до постоянной массы (105° С) профильтрованной пробы воды. При использовании этой методики определения в полученный результат включаются и коллоидные примеси воды, так как они не удаляются при фильтровании. Масса сухого остатка согласно ГОСТ 2874-73 не должна превышать 1000 мг/л. Кроме этого показателя используются и другие: «общее содержание примесей», «растворенные вещества». Определение общего содержания примесей отличается от определения сухого остатка тем, что оно проводится с нефильтованной водой, т.е. в этот показатель включаются и взвешенные вещества. Показатель «растворенные вещества» идентичен сухому остатку. Прокаливанием высушенных осадков при 600°С определяются показатели: «остаток после прокаливания» и «потери при прокаливании».

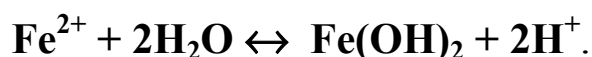
Водородный показатель pH

Важным показателем чистоты и свойств состава воды является pH. Согласно ГОСТ 2874-73 допускаются колебания pH в пределах 6,5 – 8,5. Отклонение pH от этих значений указывает на нарушение стабильности воды и возможное ее загрязнение.

Содержание ионов водорода (гидроксония – H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



Изменения pH тесно связаны с процессами фотосинтеза (при потреблении CO_2 водной растительностью высвобождаются ионы OH^-). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах. Гидролиз солей тяжелых металлов играет роль в тех случаях, когда в воду попадают значительные количества сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов:



Значение pH в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5 – 8,5, в атмосферных осадках 4,6 – 6,1, в болотах 5,5 – 6,0, в морских водах 7,9 – 8,3. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8 – 7,4, летом 7,4 – 8,2.

Природные воды в зависимости от pH делят на семь групп (табл. 1).

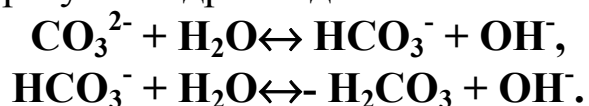
Таблица 1

Группы природных вод в зависимости от pH

Группа	pH	Примечание
Сильнокислые воды	< 3	результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды)
Кислые воды	3-5	поступление в воду угольной кислоты, фульвокислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ
Слабокислые воды	5-6,5	присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны)
Нейтральные воды	6,5-7,5	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Слабощелочные воды	7,5-8,5	наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
Щелочные воды	8,5-9,5	присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3
Сильнощелочные воды	9,5	присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3

Щелочность

Щелочность обусловлена наличием в воде анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов). Их сумма называется **общей щелочностью**. Ввиду незначительной концентрации трех последних ионов общая щелочность воды обычно определяется только анионами угольной кислоты (карбонатная щелочность). Анионы, гидролизуясь, образуют гидроксид-ионы:



Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 дм³ воды. Щелочность большинства природных вод определяется только гидрокарбонатами кальция и магния, рН этих вод не превышает 8,3.

Жесткость воды

Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют **общей жесткостью**. Общая жесткость подразделяется на **карбонатную**, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при рН 8,3) кальция и магния, и **некарбонатную** – концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют **временной** или **устранимой**. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной. Результаты определения жесткости обычно выражают в мг-экв/дм³.

Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/дм³ считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/дм³ – средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/дм³ – жесткой и выше 12 мг-экв/дм³ – очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70-80% от общей жесткости.

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70%); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50 – 60%. Жесткость морской воды и океанов значительно выше (десятки и сотни мг-экв/дм³).

Величина общей жесткости в питьевой воде не должна превышать 10,0 мг-экв/дм³. Особые требования предъявляются к технической воде (из-за образования накипи).

Интегральными характеристиками общего количества вещества в подземных водах являются расчетные величины: **минерализация** (синонимы: общая или суммарная минерализация, степень минерализации) и сумма ионов, а также определяемый экспериментально сухой остаток.

Минерализация

Суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ обычно выражается в мг/дм³ (до 1000 мг/дм³) и процентах (промилле или тысячная доля при минерализации более 1000 мг/дм³).

Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/дм³ до 650 г/кг (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Удельная электропроводность атмосферных осадков (с минерализацией от 3 до 60 мг/дм³) составляет величины 20–120 мкСм/см.

Предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности, к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв (табл. 2).

Таблица 2

Классификация природных вод по минерализации

Категория вод	Минерализация, г/дм ³
Ультрапресные	< 0,2
Пресные	0,2-0,5
Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5-1,0
Солоноватые	1,0-3,0
Соленые	3-10
Воды повышенной солености	10-35
Рассолы	> 35

В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать величины 1000 мг/дм³. По согласованию с органами департамента санэпиднадзора для водопровода, подающего воду без соот-

ветствующей обработки (например, из артезианских скважин), допускается увеличение минерализации до 1500 мг/дм^3 .

Окисляемость перманганатная

Окисляемость – величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей. Выражается этот параметр в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 дм^3 воды. Различают несколько видов окисляемости воды: перманганатную, бихроматную, йодатную, цериевую. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным и йодатным методами. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах, как правило, бихроматную окисляемость (называемую также ХПК – "химическое потребление кислорода").

Различают окисляемость фильтрованных (растворенное органическое вещество) и нефильтрованных (общее содержание органических веществ) проб.

Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 дм^3), исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью $2\text{--}3 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$, реки равнинные – $5\text{--}12 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$, реки с болотным питанием – десятки миллиграммов на 1 дм^3 .

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования величина ХПК не должна превышать $15 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$; в зонах рекреации в водных объектах допускается величина ХПК до $30 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$.

Таблица 3

**Величины ХПК в водоемах
с различной степенью загрязненности**

Степень загрязнения (классы водоемов)	ХПК, мг O_2 /дм ³
Очень чистые	1
Чистые	2
Умеренно загрязненные	3
Загрязненные	4
Грязные	5-15
Очень грязные	>15

Биохимическое потребление кислорода (БПК)

Степень загрязнения воды органическими соединениями определяют как количество кислорода, необходимое для их окисления микроорганизмами в аэробных условиях. К легкоокисляющимся ("биологически мягким") веществам относят формальдегид, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Среднее положение занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин, пирокатехин, анионоактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются "биологически жесткие" вещества, такие как гидрохинон, сульфонол и др.

БПК_п

Полным биохимическим потреблением кислорода (БПК_п) считается количество кислорода, требуемое для окисления органических примесей до начала процессов нитрификации. Количество кислорода, расходуемое для окисления аммонийного азота до нитритов и нитратов, при определении БПК не учитывается. Для бытовых сточных вод (без существенной примеси производственных) определяют БПК₂₀, считая, что эта величина близка к БПК_п.

Полная биологическая потребность в кислороде БПК_п для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20°C не должна превышать 3 мг O_2 /дм³.

БПК₅

В лабораторных условиях наряду с БПК_п определяется БПК₅ – биохимическая потребность в кислороде за 5 суток. В поверхностных водах величины БПК₅ изменяются обычно в пределах 0,5–4 мг О₂/дм³ и подвержены сезонным и суточным колебаниям.

Сезонные колебания зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. Влияние температуры сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2–3 раза при повышении температуры на 10°С. Влияние начальной концентрации кислорода на процесс биохимического потребления кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности.

Суточные колебания величин БПК₅ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг О₂/дм³ в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения величин БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов. Для водоемов, загрязненных преимущественно хозяйственно-бытовыми сточными водами, БПК₅ составляет обычно около 70% БПК_п.

В зависимости от категории водоема величина БПК₅ регламентируется следующим образом: не более 3 мг О₂/дм³ для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг О₂/дм³ для водоемов хозяйственно-бытового и культурного водопользования.

Определение БПК₅ в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически окисляемых органических веществ, условий обитания гидробионтов и в качестве интегрального показателя загрязненности воды. Необходимо использовать величины БПК₅ при контроле эффективности работы очистных сооружений.

Кислотность

Кислотность природных и сточных вод определяется их способностью связывать гидроксид-ионы. Это общая кислотность воды. В природных водах кислотность зависит от содержания свободного диоксида углерода. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты и катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований). В этих случаях рН воды не бывает ниже 4,5.

В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или их солей за счет сброса промышленных сточных вод. В этих случаях рН может быть ниже 4,5. Часть общей кислотности, снижающей рН до величин <4,5, называется свободной.

Растворенный кислород

Абсорбция кислорода из атмосферы происходит на поверхности водного объекта. Аэрация – обогащение глубинных слоев воды кислородом. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах – от 0 до 14 мг/дм³ и подвержено сезонным и суточным колебаниям.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого и санитарного водопользования содержание растворенного кислорода в пробе, отобранной до 12 часов дня, не должно быть ниже 4 мг/дм³ в любой период года.

Относительное содержание кислорода в воде, выраженное в процентах его нормального содержания, называется степенью насыщения кислородом. Эта величина зависит от температуры воды, атмосферного давления и солености. Вычисляется по формуле:

$$M = \frac{a \times 101308}{N \times P} \times 100,$$

где М – степень насыщения воды кислородом, %;

А – молярная концентрация кислорода, мг/дм³;

P – атмосферное давление в данной местности, Па;

N – нормальная концентрация кислорода при данной температуре, минерализации (солености) и общем давлении 101308 Па.

Взвешенные вещества

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения содержание взвешенных веществ в результате спуска сточных вод не должно увеличиваться соответственно более, чем на $0,25 \text{ мг/дм}^3$ и $0,75 \text{ мг/дм}^3$. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм^3 природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах 5%.

Грубодисперсные примеси определяют гравиметрическим методом после их отделения путем фильтрования через фильтр "синяя лента" (преимущественно для проб с прозрачностью менее 10 см).

Прозрачность

Мерой прозрачности служит высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в водоем белую пластину определенных размеров (диск Секки) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа (как правило, шрифт средней жирности высотой 3,5 мм).

Определение прозрачности воды – обязательный компонент программ наблюдений за состоянием водных объектов.

Общие аспекты современной технологии очистки сточных вод

Виды загрязнений воды

1. Механическое – происходит повышение содержания механических примесей, свойственное в основном для поверхностных видов загрязнений.

2. Химическое – это наличие в воде органических и неорганических веществ, зачастую обладающих токсическим действием.

3. Бактериальное и биологическое – обусловлено присутствием в воде патогенных микроорганизмов.

4. Радиоактивное – это присутствие радиоактивных веществ в поверхностных и подземных водах.

5. Тепловое – это выпуск в водоемы нагретых вод тепловых, атомных ЭС, промышленных установок, и т.д.

Сточные воды (СВ) – это сложный, многокомпонентный комплекс механических, химических и биологических составляющих, основой которого является природная вода, использованная человеком в процессе жизнедеятельности и промышленного производства.

СВ в зависимости от условий образования делятся на:

1. **Бытовые.** Более чем наполовину состоят из органических веществ (экскреты, образующиеся в результате жизнедеятельности человека); из неорганических преобладают аммонийный азот, калий, фосфаты, хлориды. Присутствуют поверхностно-активные вещества. Данные СВ достаточно безопасны, легко очищаются биологическим методом (при использовании «активного ила»).

2. **Атмосферные** (ливневые). При их образовании происходит смыв загрязняющих веществ с поверхности субстрата, который в городской зоне может контактировать с компонентами промышленного производства, выбросами автотранспорта, и др.

3. **Промышленные.** Делятся на две группы:

а) условно-чистые (формируются в теплообменных установках, а также при любых условиях, в которых отсутствует непо-

средственный контакт воды с веществами, участвующими в технологическом цикле);

б) СВ, образующиеся при непосредственном контакте с веществами, участвующими в технологическом цикле (компоненты нефтепереработки – предельные и непредельные алифатические, алициклические и ароматические углеводороды, гидроксил-, карбоксил-содержащие соединения, альдегиды и кетоны, неорганическую составляющую – катионы аммония, калия, натрия, кальция, железа (III), алюминия и др.; анионы – нитриты, нитраты, сульфаты и др., газообразные компоненты – азот, оксиды азота (II) и (IV), сероводород, метан и др.).

Основные методы очистки СВ:

1. Механические – процеживание, отстаивание, центрифугирование, фильтрация. Используются для отделения нерастворимых в воде минеральных и органических примесей. Грубодисперсные примеси в зависимости от размеров улавливаются решетками, песколовками, ситами, а поверхностные загрязнения – нефтеловушками, отстойниками и др.

2. Химические и физико-химические. К ним относят нейтрализацию, коагулирование, реакции окисления и восстановления, абсорбцию и адсорбцию, ионный обмен, ректификацию, экстракцию, дистилляцию, флотацию, электролиз и др. Эти методы часто используются для извлечения практически ценных компонентов в процессе очистки СВ.

3. Биологический (биохимический) – подразумевает использование микроорганизмов активного ила.

4. Локальные. Используются для строго определенной промышленной установки.

Также существует деление методов очистки СВ на следующие две группы:

1) регенеративные – компоненты СВ извлекаются в неизменном виде – в том случае, когда эти компоненты представляют практическую значимость; это большинство физико-химических методов очистки СВ;

2) деструктивные – это биологические методы очистки СВ – биодеструкция.

Если для очистки СВ нельзя использовать ни один из указанных методов, то применяют термическое обезвреживание или захоронение СВ в глубинные скважины, при этом следует учитывать, что данные скважины не должны иметь связи с подземными водами.

Наибольшую роль в процессе очистки СВ играет биологический метод, основанный на использовании закономерностей биохимического самоочищения природных водоемов.

Биологический метод очистки сточных вод

Данный метод используется для очистки практически всех СВ. Это микробиологический процесс, основанный на способности микроорганизмов *активного ила* (АИ) использовать в процессе своей жизнедеятельности как органические, так и минеральные загрязняющие вещества.

Определение:

«Активный ил» представляет собой сложный биоценоз микроорганизмов-минерализаторов, способных сорбировать и окислять в присутствии кислорода воздуха вещества, содержащиеся в СВ. Он включает в свой состав вирусы, бактерии, простейшие микроорганизмы (Protozoa – амёбы и инфузории, бесцветные жгутиковые), червей (в частности, Nematoda), коловраток, грибы, водоросли, личинки насекомых, водных клещей, и др.

Основным компонентом АИ являются бактерии, им принадлежит базовая роль в очистке СВ. Это связано с тем, что они имеют высокую метаболическую активность и скорость роста, а также большую удельную поверхность.

Основные экологические группы микроорганизмов (М/О) АИ

1. По отношению к кислороду:

- а) аэробы;
- б) анаэробы.

На начальных этапах биоочистки (Б/О) СВ главную роль играют факультативные анаэробные М/О. Решающее влияние в биоочистке СВ оказывают аэробные М/О.

2. По отношению к температуре:

- а) психрофилы ($8 - 10^{\circ}\text{C}$);
- б) мезофилы (30°C);
- в) термофилы (50°C).

Главная роль в процессе Б/О СВ играют мезофильные М/О, поскольку температурный режим очистки СВ находится в пределах $20 - 30^{\circ}\text{C}$.

3. По отношению к содержанию солеобразных веществ в воде:

- а) галлофилы;
- б) галлофобы.

Считается, что процесс Б/О СВ протекает успешно при низком содержании солей.

В АИ присутствуют различные физиологические группы М/О:

- а) углеводородокисляющие;
- б) нитрификаторы;
- в) денитрификаторы;
- г) серобактерии;
- д) десульфлирующие бактерии.

Обычно из АИ выделяют до 100 штаммов М/О, среди которых преобладают (доминируют) аэробные, грамотрицательные, спорообразующие и неспорообразующие гетеротрофные палочки следующих родов:

Bacillus
Corynebacterium
Pseudomonas
Bacterium
Micrococcus.

Основная особенность бактерий АИ – это их существование в виде зооглейных скоплений. При этом формируется так называемый «хлопок» АИ. Он представляет собой совокупность М/О, продуктов их жизнедеятельности (геля), неорганического суб-

страта и других организмов, присутствующих в АИ (инфузории, амёбы, коловратки, черви).

Особую роль в образовании хлопьев АИ отводят виду *Zooglea ramigera*. Она способна окислять большое количество разнообразных органических соединений, а также интенсивно образует хлопья, что способствует отделению АИ от очищенной жидкости. К гетеротрофным бактериям АИ относят нитчатые бактерии (хламидобактерии) р. *Sphaerotilus*, *Cladotrix*. При массовом развитии они вызывают вспухание АИ. При этом нарушается процесс хлопьеобразования, ил теряет способность отделяться от очищаемой воды. Обычно это связано с перенагрузкой на АИ, особенно если в СВ содержится значительное количество углеводов, и усугубляется недостатком азота и фосфора в среде. Прием борьбы со вспуханием – это добавление в аэротенк надильной жидкости из **метантенка**, при этом резко меняется рН среды и рост нитчатых прекращается.

Помимо гетеротрофных бактерий в АИ развиваются хемосинтезирующие автотрофы. Самые важные из них – нитрификаторы. Процесс нитрификации осуществляется в две стадии. На первой происходит процесс превращения аммиака или ионов аммония в нитриты. Ответственны бактерии р. *Nitrosomonas*, *Nitrococcus*, – « – spina, – « – solobus. В качестве субстрата используются аммиак и ион аммония, мочевины, гуанин, мочевиная кислота.

На второй стадии нитрификации происходит окисление нитрит-анионов до нитрат-анионов.

Появление в очищаемой воде значительных количеств нитритов и нитратов свидетельствует о завершении процесса минерализации органических загрязняющих веществ. Как правило, за процессом нитрификации следует процесс денитрификации. Это восстановительный процесс, промежуточными продуктами являются нитриты, оксиды азота, а конечным продуктом – молекулярный азот.

Если рН среды кислая, то конечный продукт – аммиак. Денитрификацию осуществляют бактерии *Bacillus flavobacterium*, *Bacterium denitrificans*. Процесс денитрификации очень чувствителен к концентрации кислорода, температуре, рН.

Процесс очистки СВ с денитрификацией называют еще процессом с полной минерализацией, при этом содержание азота снижается на 85%.

Из других автотрофов присутствуют нитчатые серобактерии р. *Beggiattoa*, *Thiothrix*. Они осуществляют процесс окисления образующегося сероводорода до сульфатов. Промежуточные стадии окисления связаны с накоплением серы внутри клетки.

Простейшие (второй трофический уровень). Эта группа наиболее важная после бактерий. Представлены тремя классами.

1. Саркодовые – амёбы протейс, арцелла, диффлюгия. Массовое развитие их наблюдается при пуске сооружений. Если сооружения работают стабильно, и наблюдается массовое развитие амёб, это свидетельствует об ухудшении состояния АИ.

2. Жгутиконосцы – растительные и животные. Часто встречаем р. *Vodo*. Растительные жгутиконосцы не находятся в значительных количествах (мешает аэрация – им нужно быть в верхних слоях воды). Животные жгутиконосцы развиваются массово при перенагрузке АИ.

3. Инфузории. Представлены ресничными и сосущими. Сосущие – сидячие, питаются ресничными и в большинстве представлены на конечных стадиях очистки.

Ресничные играют очень важную роль, являясь одной из основных групп фильтраторов и седиментаторов – они выделяют слизь, склеивающую бактерий в комочки. Наиболее важны **кругоресничные** инфузории *Peritricha*.

Р.: *Opercularia*, *Epistylis*, *Vorticella*. Это формы с прикрепленным и сократимым стеблем – выживают в условиях высокой турбулентности среды. Большая часть образуют колонии – при этом фильтрующее действие суммируется.

Равноресничные инфузории *Holotricha* представлены р. *Paramecium*, *Litonotus*, *Childon*.

Спиральноресничные инфузории *Spirotricha* также являются, как и сувойки, фильтраторами и седиментаторами. Представители р. *Aspidisca*, *Stylonichia*, *Stentor*.

Фауна инфузорий делится на три группы:

1. Свободноплавающие (*Paramecium caudatum*).
2. Ползающие (*Aspidisca*).

3. Прикрепленные (Vorticella)

Третий трофический уровень представлен также коловратками (Rotatoria). Имеются подвижные формы, а также прикрепленные и ползающие. Пример – р. Callidina.

Из других организмов АИ следует отметить дрожжи, водные грибы, черви.

Выделяют **пять** классов типичных представителей водных грибов АИ. Это хитридиомицеты, оомицеты, аскомицеты, базидиомицеты, дейтеромицеты. Грибы прорастают на твердых частицах, суспендированных в жидкости. Представлены более чем 150 видами, доминируют р. Trichoderma, Mucor, Fusarium. Иногда вспухание АИ связано с интенсивным развитием грибов, с их массовым развитием очень трудно бороться.

Нематоды – типичные представители АИ. Их массовое развитие характерно для стадии регенерации АИ, особенно характерно развитие малощетинковых червей р. Nais.

Клещи, личинки насекомых – являются типичными обитателями АИ на стадии завершения окисления. Характерны для среды биофильтров.

Оценка физиологического состояния организмов АИ

Основные показатели:

1. Преобладающие группы и виды организмов.

2. Степень упитанности:

а) хорошая;

б) удовлетворительная;

в) плохая.

Важный критерий – это число пищеварительных вакуолей (способность к фагоцитозу) и степень прозрачности цитоплазмы.

3. Состояние сократительных вакуолей, выполняющих функцию осморегуляции (учитывают степень наполнения и ритм пульсации).

4. Форма тела – учитывают отклонения от нормы по разным признакам. У кругоресничных инфузорий в нормальном состоянии форма тела округленная, при голодании наблюдается расши-

рение предротовой части и ее вытягивание. При недостатке кислорода – значительное увеличение размеров тела, лопаются оболочки. При наличии токсикантов – вмятины, искажение формы тела.

5. Состояние ресничного диска у прикрепленных инфузорий – если открыт, то состояние нормальное, если закрыт – то отклонения от нормального функционирования очистных сооружений или перенагрузка на АИ.

Стадии очистки СВ

Стадии Б/О предшествуют механические и физико-химические методы очистки СВ (первичная очистка). Основная цель данных процессов заключается в извлечении из СВ ценных продуктов (например, металлов) и токсичных веществ. Следует отметить, что указанные методы первичной очистки СВ могут также использоваться для «доочистки» СВ (третичная очистка) или применяться самостоятельно при «локальных методах» – для определенной заводской технологической установки.

Основными процессами механической очистки (МО) являются процеживание, отстаивание, центрифугирование и фильтрация.

Данные процессы используются для отделения от очищаемой воды нерастворимых минеральных и органических веществ.

В качестве устройств МО применяют:

1. Решетки-дробилки – служат для улавливания грубодисперсных примесей;

2. Песколовки – служат для задерживания взвешенных в СВ частиц (в частности, минерального происхождения, пример – песок);

3. «Отстойники» подразделяются на:

– **первичные** – служат для удаления из СВ мелкодисперсных примесей (коллоидные частицы) и веществ органического происхождения: нефтепродукты, поверхностно-активные вещества (пенообразующие, детергенты). Они улавливаются так называемой «жироловкой» – фермой,двигающейся по верхнему радиусу

бассейна отстойника, собирающей вещества с плотностью менее единицы;

– **вторичные** – служат для отделения от очищенных СВ остатков АИ. 30 – 50 % АИ из вторичного отстойника вновь возвращается в аэротенки (возвратный АИ).

После **первичных отстойников** осветленные СВ поступают на биологическую очистку (Б/О) – поля фильтрации, биологические пруды, биологические фильтры, аэротенки.

Поля фильтрации – это специально подготовленные земельные участки, предназначенные для очистки предварительно осветленных СВ. В процессе фильтрации задерживаются органические загрязнения и формируется биологическая пленка, населенная большим количеством М/О. Пленка сорбирует коллоидные и растворенные вещества, мелкую взвесь, при этом загрязняющие компоненты превращаются в минеральные вещества в присутствии кислорода воздуха. Сбор и отвод очищенной жидкости осуществляется с помощью дренажа.

Биологические пруды предназначены как для очистки, так и для доочистки уже очищенных СВ. Их устраивают на слабофильтрующих грунтах, причем дну придают уклон в сторону течения воды.

Биологические фильтры – это сооружения, в которых биочистка СВ производится при их фильтрации через слой крупнозернистого материала. Поверхность зерен покрыта биологической пленкой, осуществляющей сорбцию и окисление органических компонент СВ.

В настоящее время основным компонентом Б/О являются **аэротенки**. Чаще всего это железобетонные резервуары прямоугольной формы, могут включать в свой состав от 1 до 4 коридоров. По коридорам движется смесь АИ и очищаемых СВ, при этом обеспечивается ток воздуха (реже – кислорода). Эти условия обеспечивают эффективную биодеструкцию загрязняющих веществ.

В аэротенках происходят следующие процессы:

- окисление органических и неорганических компонент при участии организмов АИ. Необходимым условием процесса очи-

стки СВ является аэрирование (подача атмосферного воздуха или кислорода) в очищаемые СВ;

- нитрификации – преобразование аммонийного азота и азота нитритов до нитратов;

- денитрификации – преобразование нитрат – анионов до нитритов, свободного (молекулярного) азота, а также газообразных оксидов азота.

Наиболее универсальными являются 4-х коридорные аэротенки, поскольку допускают любые режимы работы с регенерацией АИ. Под регенерацией АИ понимают его усиленную аэрацию для завершения процессов деструкции сорбированных загрязняющих компонентов и для восстановления сорбционной способности АИ. На регенерацию подается возвратный АИ из вторичных отстойников. При 25%-й регенерации он подается в первый коридор 4-х коридорного аэротенка (коридор-регенератор). При этом сточная вода на входе подается в начало второго коридора. Соответственно, коридор 1 является регенератором, а коридоры со 2 по 4 – собственно аэротенком.

Существует несколько видов аэротенков, отличающихся по гидродинамическому режиму, способу регенерации АИ, по нагрузке на ил, и нек. др.

После стадии Б/О следует этап обеззараживания СВ, который осуществляется в контактных резервуарах.

В настоящее время обеззараживание СВ осуществляется при помощи хлорирования, озонирования, обработки УФ-излучением.

Формирующийся в процессе очистки СВ осадок (из песколовок, отстойников) при помощи плунжерных насосов направляется на процесс термофильного сбраживания в метантенки. В результате сбраживания формируется «биогаз», содержащий метан (большая часть), водород, оксид углерода (II), оксид углерода (IV), водяной пар. Осадок, образующийся при этом, после дополнительного обеззараживания направляется на так называемые «иловые чеки», откуда может быть отправлен на сельскохозяйственные поля (пример – возделывание с/х культур в Израиле). Образующийся биогаз расходуется на обогрев технической воды.

Лабораторные работы

Для анализа природных и сточных вод применяют сходные группы методов, которые изложены ниже.

1. Коагулирование

Выбор оптимальной дозы коагулянта проводится опытным путем в условиях, приближенных к производственным и называется «пробным коагулированием». Установление оптимальной дозы коагулянта позволяет достичь наилучших результатов в очистке природной воды. Это та необходимая доза, введение которой обеспечивает образование крупных хлопьев, быстро оседающих, а очищенная вода не имеет опаловидной мути. После фильтрации она не должна иметь цветность более 20° и мутность более 1,5 мг/л, что соответствует нормам СанПиН 21.4.559-96.

1.1. Пробное коагулирование

Для оценки результатов пробного коагулирования используют визуальное наблюдение за процессом образования и оседания хлопьев и метод аналитического контроля качества воды.

Цель работы. Ознакомиться с методикой пробного коагулирования, применяемой для определения дозы коагулянта при оптимальных значениях pH раствора.

Оборудование и реактивы. Секундомер или песочные часы на 1 мин., мерные цилиндры ($V = 1$ л) – 6 шт., конические колбы ($V = 250$ мл) – 6 шт.

1%-й раствор сернокислого алюминия. В коническую колбу на 150 мл налить 100 мл дистиллированной воды, внести 5 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и нагреть содержимое на водяной бане до 70°C при перемешивании. Раствор охладить, перенести в мерную колбу объемом 500 мл и довести дистиллированной водой до метки. Перед употреблением раствор перемешать.

Ход определения. Пробное коагулирование в производственных условиях проводят в мерных цилиндрах. Используют шесть мерных цилиндров. В каждый цилиндр наливают по 0,5 л природной (или сточной) воды. Затем вносят требуемое количество коагулянта 4 мл, 4,5 мл, 5 мл, 5,5 мл, и т.д. с шагом в 0,5 мл. После внесения дозы в первый цилиндр содержимое интенсивно перемешивается в течение 1 минуты и отмечается время начала коагуляции. Затем последовательно вносится коагулянт в остальные цилиндры. Для природной воды определяется цветность, щелочность, мутность, температура (например, для воды реки Волги на 23.02.01 цветность 53 град., щелочность 2,18 мг-экв/л, мутность 2,3 мг/л, $t = 0,2$ °C). Эти же показатели определяются в пробах воды после ее обработки коагулянтom. Полученные данные сводятся в таблицу 1.

Таблица 1

<i>Доза коагулянта, мг/л</i>					<i>Природная вода для очи- стки</i>
<i>Хлопьеобразование</i>					
<i>Осаждение</i>					
<i>Осветление</i>					
<i>** Щелочность, мг-экв/л</i>					
<i>Δ Щелочность, мг-экв/л</i>					
<i>Цветность, град.</i>					
<i>Мутность, мг/л</i>					

Для реки Волги получены следующие результаты при проведении пробного коагулирования (табл. 2) от 23.02.01 и (табл. 3) от 23.06.04.

В результате внесения сульфата алюминия в природную воду уменьшается ее щелочность. Для всех вариантов очистки воды необходимо определить щелочную разность (Δ Щелочности) и построить график ее зависимости (см. стр. 34) от дозы коагулянта (мг/л).

В зависимости от Δ Щелочности очищенной и природной воды выбирается доза коагулянта в производственных условиях.

Пример: щелочность природной воды 2,18 мг-экв/л, щелочность воды после обработки ее коагулянтom 1,42 мг-экв/л, $\Delta\text{Щ} = 2,18 - 1,42 = 0,76$. Следовательно, оптимальной будет доза коагулянта 119 мг/л. Она обеспечивает максимальный эффект очистки в техническом процессе.

Таблица 2

Время	Доза коагулянта, мг/л *	80	90	100	110	120	130	Природная вода
15 мин	Хлопьеобразование	Муть	Муть	Мелк.	Средн.	Крупн.	Очень крупн.	-
30 мин	Осаждение	Нет	Нет	Незнач.	Почти полное	Полное	Хлопья всплывают	-
60 мин	Осветвление	Нет	Нет	Незнач.,	Почти полное	Полное	-	-
-	**Щелочность, мг-экв/л	1,68	1,62	1,56	1,50	1,42	1,36	2,18
-	*** Δ Щелочность, мг-экв/л	0,50	0,56	0,62	0,68	0,74	0,82	-
-	Цветность, град.	30	26	19	16	10	8	53
-	Мутность, мг/л	0,9	0,7	0,6	0,3	0	0	2,3

Таблица 3

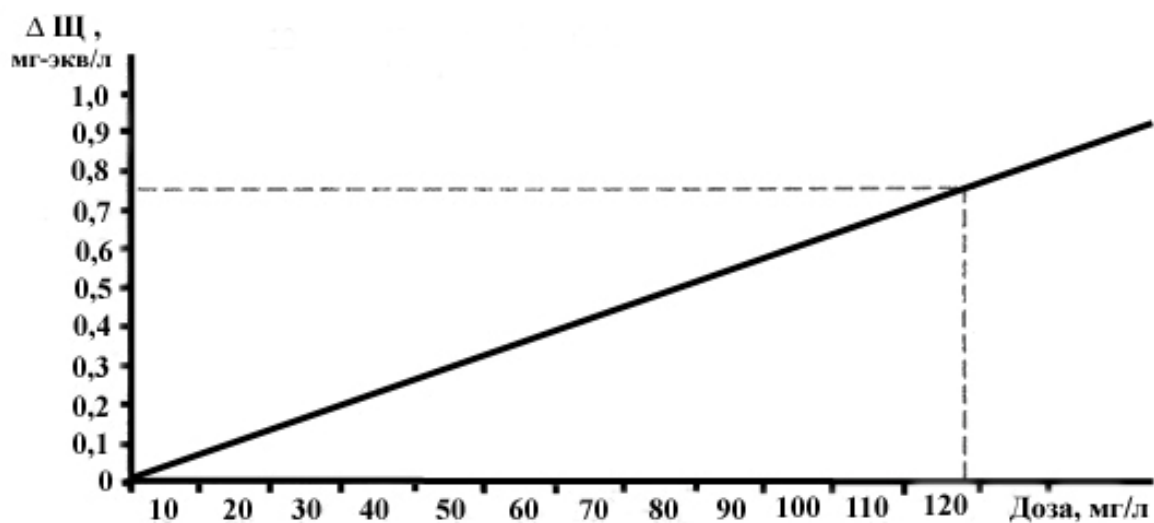
Время	Доза коагулянта, мг/л *	70	80	90	100	110	Природная вода
15 мин	Хлопьеобразование	Мелк.	Средн.	Крупн.	Очень крупн.	Очень крупн.	-
30 мин	Осаждение	Незначит.	Почти полное	Полное	Полное	Полное	-
60 мин	Осветвление	Незначит.	Почти полное	Полное	Полное	Полное	-
-	** Щелочность, МГ-ЭКВ/л	1,25	1,17	1,10	1,02	0,95	1,76
-	***Δ Щелочность, МГ-ЭКВ/л	0,51	0,59	0,66	0,74	0,81	.
-	Цветность, град.	19	14	10	9	8	57
-	Мутность, МГ/л	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	7,2

Примечания:

* Интервал значений доз коагулянта может быть расширен.

** Щелочность очищенной воды.

*** ΔЩелочности определяется как разность между щелочностью природной воды и очищенной с помощью коагулирования.



Фотометрический метод определения цветности

Цветность поверхностных вод вызывается главным образом присутствием гуминовых веществ и соединений железа (III). Количество этих веществ зависит от геологических условий в водоносных горизонтах и от количества и размеров торфяников в бассейне исследуемой реки. Количественно цветность воды определяется визуально или фотометрически – путем сравнения проб с растворами, имитирующими цвет природной воды. Качественно цветность характеризуется следующим образом: бесцветная, зеленоватая, желтая, бурая и т.д.

Определение цветности проводят в прозрачной воде. Мутную воду фильтруют через мембранный фильтр № 4 или центрифугируют. Если цветность воды $> 70^\circ$, то её перед определением разбавляют дистиллированной водой.

Цветность выражается в условных градусах. В норме цветность воды не более 20° (по специальному разрешению СЭС допускается 35°). Цветность воды определяется не позднее чем через 2 часа после отбора пробы воды.

Оборудование и реактивы. КФК-2, мерные цилиндры ($V = 100$ мл, 14 шт., из бесцветного стекла), воронка, бумажные фильтры, стандартный раствор для определения цветности (**раствор 500°**). Готовится по следующей методике (бихроматно-кобальтовая шкала):

– **раствор а:** 0,25 г бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³) и доводят объем до 1 л;

– **раствор б:** 5 г сульфата кобальта ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) добавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³) и доводят объем до 0,5 л;

– **раствор в:** 1 мл концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см³) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л;

– **раствор 500° :** смешивают 350 мл раствора а, 200 мл раствора б и 450 мл раствора в. Оптическая плотность такого раствора 0,74 - 0,75 (КФК-2; $\lambda = 364$ нм, $l = 50$ мм).

Шкала цветности. Для ее приготовления смешивают стандартный раствор (раствор 500°) с раствором в следующих соотношениях (табл. 4):

Таблица 4

Стандартный раствор, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	20	40	50
Раствор в, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	80	60	50
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	100	200	500

Следует учесть, что 1 мл стандартного раствора, разбавленного до 100 мл, соответствует 5 град. цветности.

Шкалу цветности хранят в темном месте и через каждые 2–3 месяца её заменяют.

Имея серию эталонных растворов цветности (шкала цветности), можно построить калибровочную кривую, которая отражает зависимость оптической плотности раствора от его цветности $D = f(\text{ц})$. Нулевой раствор – подкисленная дистиллированная вода (раствор в). Оптическую плотность растворов определяют на фотоэлектроколориметре (КФК-2; $\lambda = 364 \text{ нм}$, $l = 50 \text{ мм}$).

Измерив оптическую плотность раствора (D), по калибровочной кривой определяют его цветность (град.).

Если для определения цветности воды используется шкала цветности, то в цилиндры Несслера наливают 100 мл профильтрованной воды, имеющей комнатную температуру, и проводят просмотр сверху на белом фоне, сравнивая интенсивность окраски воды с окраской стандартных растворов.

Фотометрический метод определения мутности

Наличие в природной и питьевой воде твердой взвеси различной степени дисперсности обуславливает качество воды, определяемое как её мутность. Мутная вода трудно поддается обез-

зараживанию, поскольку внутри твердых частичек бактерии защищены от действия дезинфицирующих веществ.

В питьевой воде мутность обусловлена наличием мельчайших частиц гидроксида алюминия и железа с адсорбированными примесями. При высокой степени дисперсности взвеси вода опалесцирует.

Мутность воды можно охарактеризовать качественно: вода прозрачна, опалесцирует, слабая муть, сильная муть. Количественно мутность воды определяется фотометрически. Определение проводят не позднее чем через сутки после отбора пробы.

Оборудование и реактивы. КФК-2, мерные цилиндры ($V = 1000$ мл, 2 шт.), мерные пипетки ($V = 0,1; 0,2; 1; 2; 5$ мл, 5 шт.), мерные колбы ($V = 100$ мл, 10 шт.), каолин К-2+М (ГОСТ 6138-61 для фарфоровой промышленности), ступки, шелковое сито с диаметром отверстий $0,1$ мм, мембранные фильтры № 4 (предварительно прокипяченные) или центрифуга.

Основная стандартная суспензия каолина готовится по следующей методике: каолин высушивают при температуре $t = 105-110^{\circ}\text{C}$, просеивают через шелковое сито. Затем $25-30$ г каолина хорошо перемешивают с $3-4$ л дистиллированной воды и оставляют на сутки. После этого сифоном отбирают неосветлившуюся часть жидкости. К оставшейся части вновь приливают дистиллированную воду, сильно взбалтывают и оставляют стоять на сутки. Неосветлившаяся часть жидкости отбирается. Операция повторяется трижды, каждый раз присоединяя неосветлившуюся в течение суток суспензию к ранее собранной. Накопленную суспензию собирают в цилиндр, хорошо перемешивают и через трое суток сливают жидкость над осадком. К полученному осадку добавляют 2 л дистиллированной воды, перемешивают. Это основная стандартная суспензия. Для определения содержания в ней каолина $50-100$ мл суспензии фильтруют через предварительно взвешенный мембранный фильтр, который затем вместе с осадком высушивают при температуре 105°C и взвешивают. Затем определяют содержание взвеси в 1 л суспензии (C , мг/л). *Пример:* вес высушенного осадка $26,8$ мг после фильтрования 100 мл суспензии. Следовательно, $C=268$ мг/л; 1 мл суспензии

содержит 0,268 мг каолина, а 1 мг каолина содержится в 3,7 мл суспензии ($X = (1 \cdot 1) : 0,268 = 3,7$ мл).

Суспензия каолина стабилизируется. Для этого в нее добавляют 100 мг мелкокристаллического гексаметафосфата натрия ($[\text{NaPO}_3]_6$) и 10 капель хлороформа или формалина. Основная стандартная суспензия каолина может храниться в течение 6 месяцев.

Для приготовления рабочих стандартных суспензий мутности основную стандартную суспензию разбавляют дистиллированной водой в мерных колбах ($V = 100$ мл). Содержание каолина в рабочих стандартных суспензиях (С) 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10 мг/л. В 100 мл будет содержаться соответственно 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 мг (в 10 раз меньше). Следовательно, для приготовления серии рабочих стандартных суспензий следует внести в мерную колбу 0,037; 0,074; 0,111; 0,148; 0,185; 0,37; 0,74; 1,85; 2,69; 3,70 мл основной стандартной суспензии и довести ее объем до 100 мл (зная, что 1 мг взвеси содержится в 3,7 мл суспензии). Можно хранить не более суток.

Калибровочная кривая выражает зависимость оптической плотности суспензии каолина в воде от мутности ($D = f(M)$). Оптическую плотность серии суспензий определяют на фотоэлектрокалориметре (КФК-2; $\lambda = 540$ нм, $l = 50$ мм). Контроль – профильтрованная через мембранный фильтр (№ 4) вода.

Ход определения. В кювету вносят хорошо перемешанную воду и измеряют ее оптическую плотность. Контроль – профильтрованная через мембранный фильтр (№ 4) вода. Мутность (мг/л) определяют по калибровочной кривой.

Определение общей щелочности

Под общей щелочностью понимают общее содержание солей слабых кислот, в частности карбонатов и гидрокарбонатов, вступивших в реакцию с соляной кислотой с образованием хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Выражают в мг-экв/л. Определение следует проводить сразу после отбора воды.

Оборудование и реактивы. Конические колбы ($V = 250$ мл), мерный цилиндр, бюретка для титрования 25 мл – 2 шт.

Соляная кислота 0,1 моль-экв/л (0,1N). 8,9 мл соляной кислоты (плотность 1,17) разбавляют в 1 л дистиллированной воды.

Смешанный индикатор. 1 г метилоранжа и 2,5 г индигокармина растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Индикатор 1%-й спиртовой раствор фенолфталеина (спирт 60%-й).

Индикатор 0,1%-й водный раствор метилоранжа.

Раствор буры 0,05 моль-экв/л (0,05 N). 10,10 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и затем доводят объем до 1 л.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткое описание методики проведения пробного коагулирования, методик определения цветности, мутности и щелочности воды.
3. Выводы по работе, содержащие обоснование выбора оптимальной дозы коагулянта и оценку эффективности очистки воды этим методом.

Правила безопасного ведения работы. Необходимо соблюдать правила работы с кислотами, оборудованием из стекла. Перед работой с прибором следует проверить его исправность и заземление.

2. Определение молярной концентрации эквивалента перманганата калия

Реактивы

1) Раствор KMnO_4 , 0,1N (3,2 г соли растворяют в 1 л дистиллированной воды, хранят в темной склянке (годен 3 недели, раствор должен отстояться). Раствор 0,01 готовят разбавлением в 10 раз.

2) Кристаллический KI.

3) Раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Готовят 0,01 N раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 2,5 г соли растворяют в 1 л кипяченой дистиллированной воды, добавляют 1–2 мл ксиола или хлороформа. Используют раствор через 10 дней после приготовления. Хранят в темной склянке.

Проверка концентрации

В мерную колбу $V = 250$ мл наливают точно 50 мл дистиллированной воды, 15 мл 0,01 N раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 мл раствора HCl (2:1) и высыпают 0,5 г сухого KI и сразу титруют раствором тиосульфата до слабо-желтой окраски. Затем наливают 100 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора крахмала. Титруют до исчезновения синей окраски. Концентрацию тиосульфата натрия определяют по следующей формуле:

$$N (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = N (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) V_1 / V_2 ,$$

где V_1 – объем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (мл),

V_2 – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (мл).

4) Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 N: 0,4904 г растворяют в мерной колбе объемом 1 л.

5) Раствор крахмала 0,5%. 0,5 г крахмала растворяют в 100 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Готовят перед работой.

6) Раствор хлороводородной кислоты (2:1). 2 объема концентрированной HCl + 1 объем дистиллированной воды.

7) Раствор H_2SO_4 (1:3). 1 объем концентрированной H_2SO_4 приливают к 3 объемам дистиллированной воды.

Ход определения

В коническую колбу наливают 100 мл исследуемой воды, вносят 2–3 кипелки. Прибавляют 5 мл раствора H_2SO_4 (1:3) и нагревают. В начале кипячения пипеткой добавляют 10 мл раствора KMnO_4 (0.1) и закрывают колбу пробкой-холодильником. Кипение продолжают 10 минут, по окончании кипячения пробу охлаждают, добавляют 0,5 г KJ . Выделившийся йод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до светло-желтой окраски. Затем добавляют 1 мл крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей

окраски. Аналогично проводят холостое определение (для 100 мл дист. воды):

Определению мешают хлориды, сульфаты, нитраты, ионы железа(II) и др.

Расчет окисляемости воды следует проводить по следующей формуле:

$$X = \frac{8 * N(V_1 - V_2) * 1000}{V},$$

где N – нормальность тиосульфата,

V_1 – объем тиосульфата натрия в холостой пробе,

V_2 – объем тиосульфата натрия в исследуемой пробе,

V – объем исследуемой воды.

3. Определение алюминия

Алюминий встречается в природных водах, образуя коллоидные растворы и гели. Может образовывать хлориды, фториды, сульфаты, соединения с органическими кислотами. Ионы алюминия оказывают токсическое действие на организм, их содержание должно быть не более 0,5 мг Al^{3+} /л (ПДК). Источник алюминия – глина, слюда, которые присутствуют в природных водах в виде взвесей.

Принцип метода

Фотоэлектроспектрометрический метод позволяет определять массовую концентрацию алюминия (всех его форм: иона алюминия, тонкой взвеси гидроксида, комплексных соединений) с алюминоном. Метод основан на способности алюминия образовывать с алюминоном комплексное соединение, окрашенное в оранжево-красный цвет. Оно остаётся в коллоидно-растворённом состоянии при низкой концентрации иона и $pH = 4,5$.

Реактивы

- 1) Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты).
- 2) Натрий уксусно-кислый, 3-х водный кристаллический.
- 3) Кислота уксусная.
- 4) Гидроксид натрия.

Приготовление концентрированного ацетатного буферного раствора (рН =4,9)

400 г трехводного уксусно-кислого натрия помещают в мерную колбу объемом 1 л и растворяют его при небольшом нагревании в 400–500 мл дистиллированной воды. Охлаждают раствор, приливают 155 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, рН раствора контролируют потенциометрически и, при необходимости, доводят рН до 4,9, прибавляя небольшими порциями раствор гидроксида натрия или уксусной кислоты. При хранении в холодильнике буферный раствор устойчив не более 3 месяцев.

Приготовление раствора алюминона

0,5 г алюминона растворяют в 125 мл нагретой до кипения дистиллированной воды, раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 125 мл разбавленного ацетатного буферного раствора. Раствор алюминона готов к использованию сразу. В темной герметично закрытой склянке он устойчив при хранении в холодильнике не более 3 месяцев.

Ход анализа

1. Приготовление стандартного раствора алюминия разбавлением основного градуировочного раствора алюминия в 100 раз (концентрация 0,01 мг/мл).

2. Готовят серию эталонов с концентрацией мг/л: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 (табл. 1).

Таблица 1

Конц. Al^{3+} , мг/л	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Содержание Al^{3+} , мг/50 мл	0	0,002 5	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Рабочий р-р, мл (X)	0,0	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

В мерную колбу объёмом 50 мл помещают X мл рабочего раствора, предварительно добавив для консервации 0,5 мл ацетатного буфера и доводят до метки. Прибавляют 2 мл раствора алюминона и колориметрируют через 5 минут ($\lambda = 540\text{ нм}$, $l = 2\text{ см}$). Контроль – дист. вода. По полученным данным строят калибровочную кривую.

В мерную колбу отбирают 50 мл исследуемой воды, добавляют 0,5 мл ацетатного буфера для консервирования пробы. Определяют D_0 , затем вносят 2 мл раствора алюминона и перемешивают. Определяют оптическую плотность D_1 .

$$D = D_1 - D_0.$$

Строят калибровочный график. Содержание алюминия определяют по калибровочной графике.

4. Определение железа

Метод основан на взаимодействии в сильноокислой среде окисного железа и роданида с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения роданового железа. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа. Чувствительность метода 0,05 мг/л Fe.

Реактивы

- 1) Железоаммонийные квасцы.
- 2) Азотная кислота.
- 3) Персульфат аммония или калия.
- 4) Роданид аммония или калия.
- 5) Хлороводородная кислота.

Приготовление основного стандартного раствора железоаммонийных квасцов

0,8636 г свежеперекристаллизованных железоаммонийных квасцов растворяют в мерной колбе 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Приготовление раствора роданистого аммония и роданистого калия

50 г роданида растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

Ход анализа

1. Построение калибровочного графика.

Готовят рабочий стандартный раствор железа Fe^{3+} (0,01 мг /мл).

Готовят серию эталонов.

Концентрация, мг Fe^{3+} /л	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Содержание Fe^{3+} в колбе	0	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Объём рабочего ст. р-ра, мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

В мерную колбу (50 мл) вносят определённый объём стандартного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Добавляют в каждую 1 мл 4N раствора азотной кислоты и несколько кристаллов персульфата аммония или калия. Хорошо перемешивают, добавляют 1 мл раствора роданида калия или аммония и сразу измеряют оптическую плотность (контроль – дистиллированная вода, $\lambda = 490$ нм, $l = 2$ см).

Строят калибровочную кривую зависимости концентрации от плотности.

2. В мерную колбу отбирают 50 мл исследуемой воды, добавляют 50 мг персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (несколько кристаллов) или персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 1 мл азотной кислоты $\text{HNO}_3(4\text{N})$, переливают в колбу и упаривают до объёма 25–35 мл, охлаждают и доводят дистиллированной водой до 51 мл (50+1мл), затем определяют D_0 , связанную с мутностью (контроль – дист. вода). Затем прибавляют 1 мл раствора роданида, перемешивают и определяют D_1 (контроль – отфильтрованная природная вода).

$$D = D_1 - D_0 \quad (\lambda = 490 \text{ нм}, l = 20 \text{ см}).$$

По калибровке определяют содержание общего железа в мг/л.

На основании полученных данных делают заключение о содержании общего железа в мг/л.

5. Мутность

Мутность природной воды обусловлена присутствием нерастворенных и коллоидных веществ неорганического (глина, песок, гидроксид железа) и органического (илы, микроорганизмы, планктон, нефтепродукты) происхождения.

Оборудование и реактивы

ФЭК, кюветы ($l=5$ см), пипетки на 1, 2, 5, 10, 25, 100 мл, мерные колбы объёмом 50, 100, 500 мл, сульфат гидразина, уротропин.

Ход работы

1. Приготовление стандартной суспензии.

а) В мерной колбе объёмом 50 мл растворяют 0,5 г сульфата гидразина и доводят до метки.

б) 2,5 г уротропина растворяют в 25 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 500 мл. Смешивают растворы а и б, тщательно перемешивают. Через сутки доводят до метки дистиллированной водой.

2. Готовят рабочие эталоны. В 4 мерные колбы (100 мл) сначала добавляют 50 мл дистиллированной воды и 2,5; 5; 10; 20 мл стандартной суспензии и доводят до метки (получают рабочие концентрации 1, 2, 4, 8 ЕМ/л). Далее строят калибровочный график ($\lambda = 530$ нм, $l = 5$ см).

6. Запах и вкус

В артезианских, грунтовых водах нет запаха. Естественные запахи (землистый, гнилостный, болотный, сероводородный и т.д.) связаны, как правило, с развитием в водоеме водорослей, плесеней, актиномицетов и других водных организмов. Запахи искусственного происхождения классифицируют как хлорный, фенольный, нефти, аптечный и т.д. В озёрных, прудовых водах запах придают метан и сероводород, выделяющиеся со дна водоёмов в результате гниения организмов, может возникать в результате загрязнения сточными водами.

Вкус описывают как соленый, сладкий, горький, кислый. Отмечают также особые привкусы – щелочной, металлический и пр. При определении запаха и привкуса сначала устанавливают их характер, а затем интенсивность, оцениваемую по пятибалльной системе. При выполнении анализа на запах и привкус обязательно указывается температура, поскольку интенсивность этих показателей увеличивается с повышением температуры. Вода из источников хозяйственно-питьевого снабжения обычно имеет запах и привкус не выше 3-4 баллов.

Чаще всего питьевая вода не имеет вкуса. Воды подземных источников могут иметь солоноватый и горько-солоноватый вкус вследствие содержания солей в высоких концентрациях. Определяют органолептически интенсивность запаха при $T=20^{\circ}\text{C}$ и 60°C по пятибалльной шкале. Интенсивность запаха воды должна быть не более 2 баллов при 60°C . Вкус воды тоже не должен быть более 2 баллов (при 20°C).

Балл	Характер проявления запаха	Интенсивность запаха
0	Никакого запаха	Отсутствие ощутимого запаха
I	Очень слабый	Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом
II	Слабый	Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это внимание
III	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый, может быть причиной того, что вода неприятна для питья
IV	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание, может заставить воздержаться от питья
V	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

У вкуса различают 4 основных вида: железный, хлорный, металлический, землистый. Формируется в результате метаболизма организмов.

Балл	Интенсивность вкуса	Характер проявления вкуса
0	Нет	Вкус и привкус не ощущается
1	Очень слабая	Вкус не ощущается потребителем
2	Слабая	Замечается потребителем, если обратить его внимание
3	Заметная	Вкус легко замечается и вызывает неодобрительный отзыв о воде
4	Отчётливая	Обращает на себя внимание, заставляет воздержаться от питья
5	Очень сильная	Вкус настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Определение проводят в момент отбора проб при комнатной температуре.

В рот берут 10–15 мл заведомо чистой, обеззараженной воды, несколько секунд держат, затем выливают (3–4 раза).

Отчёт об определении запаха и вкуса.

7. Иловый индекс

Иловый индекс I равен отношению объема иловой смеси после отстаивания в цилиндре в течение 30 мин. к массе в граммах сухого вещества этого же образца ила.

Оборудование

Мерный цилиндр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный вакуум – насос, сушильный шкаф, весы.

Для определения илового индекса в мерный цилиндр вносят 100 мл суспензии активного ила (предварительно взболтанного) и отмечают значение объема, который займет осевший ил через тридцать минут. Параллельно с этим готовится фильтр для воронки Бюхнера и определяется масса фильтра. Когда оседание ила произошло, его отфильтровывают под вакуумом, тщательно отделяют ил вместе с фильтром от воронки Бюхнера и сушат в сушильном шкафу в течение часа. Определяют массу фильтра с илом. Высчитывают массу сухого вещества ила и вычисляют иловый индекс.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткое описание методики. Вывод о седиментационной способности ила. Основные значения I:
60–120 мл/г – работа аэротенка в норме.
Если его величина 150 мл/г и более, то говорят о «вспухании» активного ила. Такой ил интенсивно очищает воду, но плохо отделяется от нее.
Правила безопасного ведения работы. Необходимо соблюдать правила работы со стеклянным вакуумируемым оборудованием.

8. Определение дегидрогеназной активности (ДАИ) активного ила очистных сооружений

Общие сведения. В присутствии микроорганизмов загрязняющие вещества могут подвергаться окислению. В этом процессе принимают участие ферменты класса дегидрогеназ. Определение ДАИ заключается в измерении количества красного формазана, который образуется при восстановлении бесцветной окисленной формы 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого (ТТХ). Последняя является акцептором водорода, переносимого от окисляемых субстратов дегидрогеназами. Количество полученного формазана пропорционально активности дегидрогеназ микроорганизмов активного ила. Снижение этой величины свидетельствует или о резком уменьшении концентрации окисляемых веществ в стоке, или о наличии в нем токсических веществ. Метод позволяет установить этап биологической очистки. С этой целью устанавливают соотношения ДАИ, определяемые для ила. В качестве субстратов окисления используют неочищенную сточную воду и водопроводную воду.

Оборудование

Приборы: ФЭК, биологический термостат, центрифуга (5000 об/мин.), *пронумерованные* центрифужные (4 шт.) и стек-

лянные (4 шт.) пробирки с резиновыми пробками, стеклянные палочки.

Реактивы: 0,5%-й раствор 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого (ТТХ).

Приготовление: 0,5 г ТТХ растворяют в 100 мл дистиллированной воды, полученный раствор отфильтровывают.

Этиловый спирт (95–96%).

Соляная кислота 0,01 М.

Приготовление: 0,312 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют в 1 л дистиллированной воды.

Гидроксид натрия 0,01 М.

Приготовление: 0,4 г NaOH растворяют в дистиллированной воде, и объем раствора доводят до 1 л.

Формазан.

Приготовление: 1,5 г NaHSO₃ или 1,27 г Na₂S растворяют на холоду в 20–30 мл дистиллированной воды, полученный раствор несколько раз отфильтровывают. 1 г ТТХ растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Смешивают оба полученных раствора, выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе в течение 2-х суток или в течение 1-х суток при 30°C в сушильном шкафу. Полученный таким образом формазан используют для построения калибровочной кривой. Для этого готовят *основной* раствор формаза: в мерной колбе на 100 мл растворяют 10 мг формаза в спирте и доводят объем до метки. Полученный раствор имеет концентрацию 0,1 мг/л. Затем готовят серию разведений. В мерные колбы на 50 мл вносят 25, 20, 10, 5, 2, 1 мл *основного* раствора формаза, доводят объем до метки спиртом, перемешивают. Полученные растворы соответствуют концентрациям 50, 40, 30, 20, 10, 5, и 2 мг/л. Измеряя оптическую плотность полученных растворов на ФЭКе, строят кривую зависимости оптической плотности растворов формаза от их концентрации.

Ход определения

Отбирают в две *центрифужные* пробирки (№ 1 и 2) по 10 мл суспензии активного ила. Проверяют рН среды (индикаторная бумага) и, *если необходимо*, доводят рН до значения 7. Для этого

используют растворы соляной кислоты или гидроксида натрия. Подготовленную таким образом суспензию активного ила центрифугируют **5 мин.** при 5000 об/мин. Надосадочная жидкость сливается в канализацию. В центрифужные пробирки № 1 и 2, содержащие осадок активного ила, добавляют: в № 1 – водопроводную воду (10 мл), в № 2 – неочищенную сточную жидкость (10 мл), суспендируют при помощи стеклянной палочки. Переносят полученные суспензии в **стеклянные** пробирки **соответствующих** номеров. В стеклянную пробирку № 3 вносят 10 мл **исходной** суспензии активного ила, в стеклянную пробирку № 4 вносят **11 мл исходной** суспензии активного ила. В стеклянные пробирки № 1, 2, 3 вносят по 1 мл раствора ТТХ (приготовлен заранее). В стеклянную пробирку № 4 раствор ТТХ **не вносят** – ее содержимое необходимо для «**контроля**» при проведении колориметрирования. Затем стеклянные пробирки (№ 1 – 4), помещенные в пробирочный штатив, переносят в термостат и термостатируют в течение **1 ч** при **37°С**. По окончании термостатирования содержимое стеклянных пробирок суспендируют при помощи стеклянной палочки, переносят в **центрифужные** пробирки **соответствующих** номеров и центрифугируют. Надосадочная жидкость сливается в канализацию. К осадку во всех четырех пробирках добавляют по 10 мл **этанола**, интенсивно перемешивают в течение 3 мин., для экстракции формазана («красная» форма ТТХ). Центрифугирование повторяют. Для колориметрирования на ФЭКе ($\lambda=540$ нм, $L=0,5$ см) используют **спиртовую надосадочную жидкость**. Концентрацию формазана определяют по калибровочной кривой. **Общая ДАИ** выражается в мг формазана (**а**) на 1 л иловой смеси:

$$ДАИ_{\text{общ.}} = a \cdot 100, \text{ мг/л.}$$

Значения ДАИ для активного ила аэротенка

ДАИ	Место отбора проб из аротенка		Конец
	начало	конец	
ДАИ исх	1,35	1,16	0,8
ДАИ вод. вода	1,2	1,2	0,95
ДАИ ст. ж	1,25	1,55	1,48

Соотношения между активностями.

Если: $DAИ_{исх} \geq DAИ_{ст. ж} > DAИ_{вод. вода}$ – сточная жидкость не очищена.

$DAИ_{ст. ж} \geq DAИ_{исх} > DAИ_{вод. вода}$ – изъятие загрязнений окончено, появились нитраты, регенерация ила не прошла.

$DAИ_{ст. ж} \geq DAИ_{вод. вода} > DAИ_{исх}$ – регенерация ила закончилась.

Содержание отчета

1. Цель работы: определить ДАИ и оценить этап биологической очистки сточных вод.

2. Краткое описание методики выполнения работы.

3. Вывод по работе.

Правила безопасного ведения работы. Необходимо соблюдать правила работы с кислотами, оборудованием из стекла. Перед работой с прибором следует проверить его исправность и заземление.

9. Обессоливание (деионирование) воды ионитами

Ионообменный метод очистки воды применяется в производстве и лабораторной практике достаточно часто (химическое, радиотехническое, машиностроительное производство и др.). Также он используется в процессах водоподготовки и при очистке сточных вод. Иониты – вещества, способные в эквивалентных количествах обменивать свои ионы на ионы содержащихся в растворе солей. В зависимости от знака заряда обмениваемых ионов, иониты подразделяются на катиониты, аниониты и амфолиты. Катиониты обмениваются с раствором катионами, аниониты – анионами, амфолиты – в зависимости от условий могут обмениваться либо катионами, либо анионами. Ионы, способные вступить в реакцию ионного обмена, называют противоионами. Пропуская воду через слой H^+ -катионита, катионы металлов связываются, т.е. обмениваются на катион водорода. Затем полученный раствор пропускают через OH^- -анионит, который

обменивает анионы солей на гидроксид-анионы. В результате двух этих обменных реакций образуется вода. Воду, прошедшую через H^+ -катионит, называют H^+ -катионитовой водой, она содержит смесь тех кислот, соли которых присутствовали в исходной воде – в основном это угольная, соляная и серная кислоты. Образующийся при разложении угольной кислоты оксид углерода (IV) удаляют из воды аэрацией (процесс декарбонизации).

Перед обессоливанием вода предварительно очищается от основной части органических загрязнений и железа. Ионы железа удаляют, используя методы коагуляции, сорбции.

Главная технологическая характеристика ионитов – это их обменная способность (емкость поглощения). После исчерпывания этой характеристики ионит регенерируют. H^+ -катиониты регенерируют кислотой, аниониты – раствором щелочи.

Оборудование и реактивы

Ионообменная лабораторная установка для очистки воды, реактивы для определения жесткости воды трилонометрическим методом. Конические колбы на 250 мл, пипетки на 1 мл, 5 мл, 10 мл, бюретка для титрования объемом 25 мл, мерные колбы на 100 мл.

Трилон Б 0,1 моль-экв/л. Раствор готовят из фиксанала по приложенной инструкции.

Хлоридно-аммиачный буфер. Смешивают 100 мл 20%-го раствора хлорида аммония и 100 мл 20%-го раствора аммиака, доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

2% -й раствор сульфида натрия. 2 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

1% -й раствор солянокислого гидроксиламина. 1 г $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Раствор индикатора эрихрома черного или хром темного синего кислого 0,5 г индикатора растворяют в 10 мл хлоридно-аммиачного буфера, доводят до 100 мл этиловым спиртом.

Реактивы для качественного анализа воды на ионы СГ и SO_4^{2-} :

1%-й раствор хлорида бария. 1 г BaCl_2 растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

1%-й раствор нитрата серебра. 1 г AgNO_3 растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

2%-й раствор соляной кислоты. 5,7 мл 35% HCl разбавляют дистиллированной водой и доводят объем до 100 мл.

2%-й раствор карбоната натрия. 2 г Na_2CO_3 растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

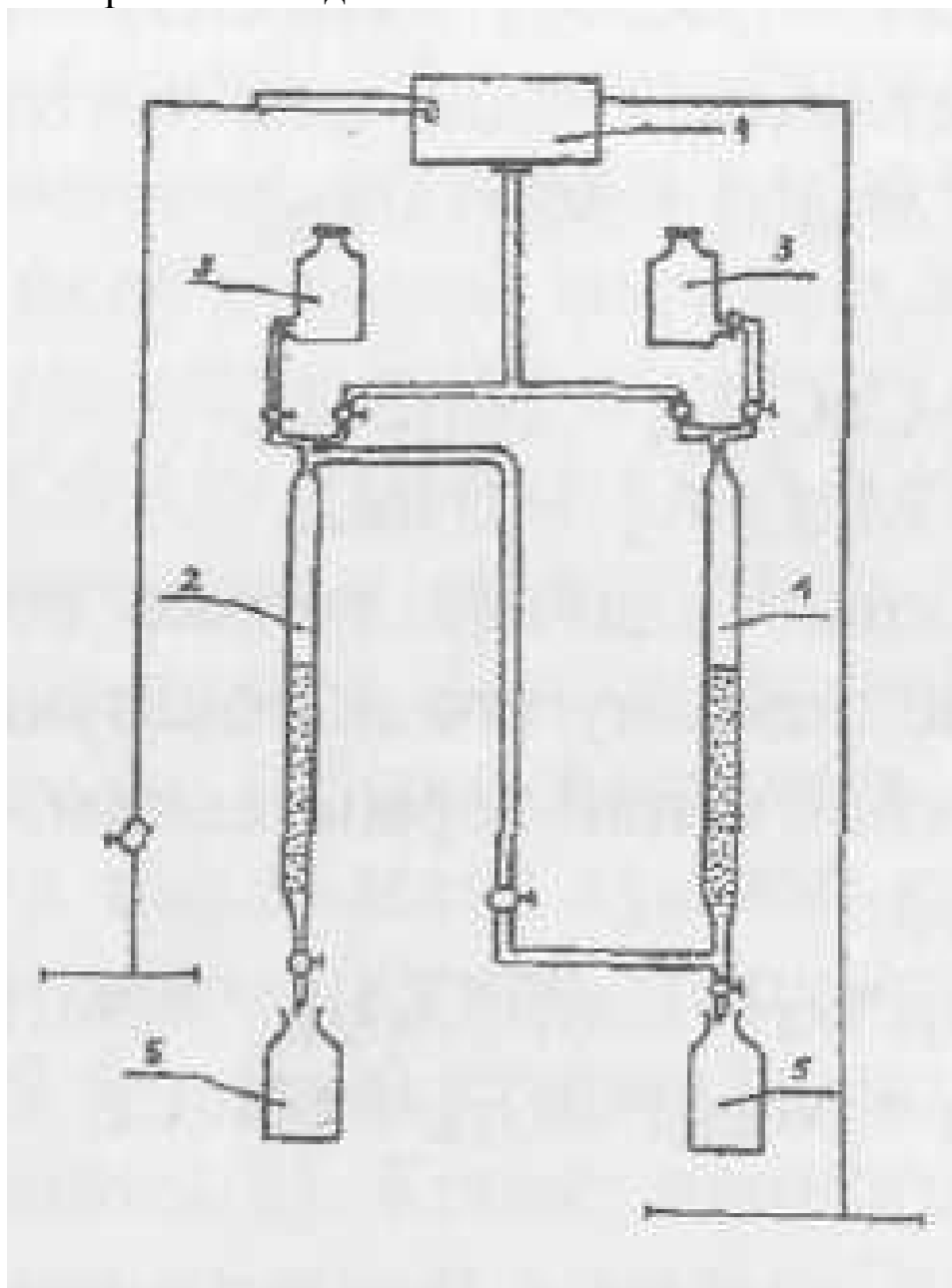


Рис. 1. Схема ионообменной установки для очистки воды:

1 – колонка с катионитом; 2 – колонка с анионитом;

3 – склянка с регенерирующим раствором;

4 – напорный бачок; 5 – приемник воды

Ионообменная лабораторная установка состоит из двух стеклянных трубок, одна из них заполнена зернистым катиони-

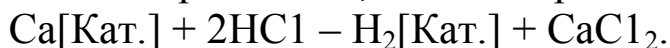
том (1), вторая – анионитом (2). Вода, предназначенная для очистки, подается из водопровода.

Регулирование скорости подачи воды осуществляется при помощи вентиля на водопроводной линии и зажимов на резиновых трубах. Во избежание срыва шлангов в начале работы зажимы открывать в первую очередь, а вентиль – в последнюю, в конце работы в первую очередь закрыть вентиль. Установка снабжена склянками для регенерирующих растворов (3), напорным бачком (4) и бутылками для замера объема очищенной воды (5).

Порядок выполнения работы на ионообменной установке

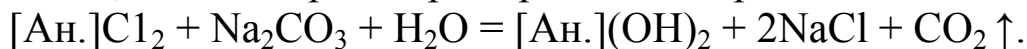
1. Регенерация ионитов.

Регенерация истощенного H^+ -катионита осуществляется пропуском через него 0,5 л 2%-го раствора соляной кислоты:



Выделившиеся соли вымываются из катионита пропуском 0,3 л водопроводной воды.

Регенерация OH^- -анионита осуществляется пропуском через него 0,5 л 2%-го раствора карбоната натрия:



После регенерации анионит промывают 0,3 л водопроводной воды.

2. Обессоливание воды.

Предварительно определить жесткость воды и наличие в ней ионов Cl^- и SO_4^{2-} .

Установить скорость пропускания водопроводной воды последовательно через катионит и анионит 200 мл/мин., пользуясь мерным цилиндром и часами. Установить требуемый расход воды, отобрать в мерный цилиндр пробу обессоленной воды (400 мл), определить ее жесткость и наличие в ней Cl^- и SO_4^{2-} – ионов. Далее анализы воды после обессоливания проводить через 15 минут. Предельно допустимая жесткость обессоленной воды 01 – 0,2 мг-экв/л. С момента ее возрастания (более 0,2 мг-экв/л) и появления в обессоленной воде Cl^- и SO_4^{2-} ионов наступает истощение катионита и анионита. Требуется повторная их регенерация. Результаты анализов обессоленной воды необходимо представить в таблице:

№ п/п	Время отбо- ра пробы, мин.	Количество пропущен- ной воды, л	Жесткость обессоленной воды, мг-экв/л	Наличие анионов в обессоленной воде	
				SO ₄ ²⁻	Cl ⁻

Основной технологической характеристикой ионообменного процесса является обменная емкость ионитов (емкость поглощения). Например, для катионита обменная емкость рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{(G_1 - G_2) \cdot Q \cdot 1000}{V}$$

где E – обменная емкость катионита, мг-экв/л;

G₁ – жесткость водопроводной воды (исходной), мг-экв/л;

G₂ – жесткость умягченной воды, мг-экв/л;

Q – общее количество воды, пропущенной через катионит до достижения предельно допустимой жесткости, л;

V – объем катионита, мл (V = 100 мл).

Методики анализов

Определение жесткости воды трилонометрическим методом. Этот метод основан на способности растворов комплексон-ов, в частности трилона Б (двунатриевая соль этиленаминоуксусной кислоты), образовывать с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения. При титровании раствором трилона Б используют металлоиндикаторы, которые с ионами металлов образуют окрашенные соединения, но менее прочные, чем с трилоном Б. При достижении эквивалентной точки происходит изменение окраски, так как все ионы Ca²⁺ и Mg²⁺ будут связаны с комплексом. Используют хромоген черный или хром темно-синий кислотный. Они чувствительны и к некоторым другим металлам (Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺). Последние мешают определению ионов кальция и магния, поэтому их необходимо устранить.

Исследуемую воду объемом менее 100 мл следует довести до этого объема дистиллированной водой.

Если в исследуемой воде присутствуют ионы меди, цинка и марганца, для их устранения к отобранной пробе прибавляют 1 мл раствора сульфида натрия и 5 капель солянокислого гидроксиламина. Затем вносят 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и 6 капель индикатора – хрома темно-синего кислотного. После этого пробу титруют 0.1 моль-экв/л раствором трилона Б до получения синей окраски от одной прибавленной капли.

Жесткость исследуемой воды (X, мг-экв/л):

$$X = \frac{v \cdot 0.1 \cdot K \cdot 1000}{V}$$

где V – объем трилона Б, пошедшей на титрование, мл; 0,1 – концентрация раствора трилона Б, моль-экв/л; K – поправка на нормальность раствора трилона Б (K = 1); 1000 – пересчет на 1 л; V – объем пробы исследуемой воды, мл.

Качественное определение Cl^- и SO_4^{2-} ионов. В пробирки отобрать пробы воды (водопроводной и обессоленной) и определить в них наличие Cl^- и SO_4^{2-} ионов, используя в качестве реагентов растворы AgNO_3 и BaCl_2 соответственно.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткое описание теории процесса обессоливания воды с помощью ионообменников, а также методов ее умягчения.
3. Схема установки с обозначениями.
4. Описание порядка выполнения работы, методов контроля, ее результаты.
5. Выводы по работе, содержащие оценку эффективности обессоливания воды с помощью ионообменных процессов.

Правила безопасного ведения работы. Необходимо осторожно обращаться с оборудованием из стекла (колбы, бюретки, пипетки и т.д.). Нельзя допускать срыва шланга на водопроводной линии.

10. Определение биохимического показателя сточных вод

Органические вещества, содержащиеся в сточных водах, подвергаются биодеструкции микроорганизмами. При этом часть органических веществ минерализуется до углекислого газа и воды, другая часть обуславливает прирост биомассы микроорганизмов. Некоторые вещества не подвергаются биохимическому окислению или скорость их окисления очень мала. Их называют «биохимически жесткими». К таким веществам относят тимол, гидрохинон, сульфанол, неионогенные ПАВ, сульфитно-целлюлозные щелока и др. Легко окисляются глюкоза, алифатические спирты, фенол и другие «биохимически мягкие» органические вещества. Скорость окисления зависит от того, в какой мере присутствующая микрофлора адаптировалась к веществам – компонентам сточных вод. Биоразлагаемость сточных вод оценивается биохимическим показателем:

$$B = \text{БПК}_{\text{полн.}} / \text{ХПК}_{\text{нач.}},$$

где БПК_{полн.} – биохимическое потребление кислорода за 30 суток; ХПК_{нач.} – химическое потребление кислорода.

Определение биохимического потребления кислорода (БПК)

Оборудование и реактивы. Инкубационные склянки с притертыми пробками, термостат с водяным охлаждением. Оборудование и реактивы для определения растворенного кислорода по Винклеру.

Вода для разбавления готовится из дистиллированной, насыщенной кислородом воздуха воды, на 1 л которой добавляют по 1 мл из четырех указанных растворов: фосфатный буферный раствор (растворяют 8,5 г KH_2PO_4 ; 33,4 г Na_2HPO_4 ; 1,7 г NH_4Cl и 21,75 г K_2HPO_4 в дистиллированной воде и доводят до 1 л), раствор сульфата магния (растворяют 22,5 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде и доводят до 1 л), раствор хлорида кальция (растворяют 27,5 г CaCl_2 в дистиллированной воде и доводят до 1 л), раствор хлорида железа (III) (растворяют 0,25 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды).

0,05%-й раствор этилентииомочевины. 500 мг этилентииомочевины растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Биохимическое потребление кислорода определяется содержанием кислорода в воде (мг O_2 /л), который требуется для дыхания микроорганизмов, а также на окисление легко окисляющихся веществ до начала нитрификации при инкубации в темноте при температуре 20°C. БПК определяют по убыли растворенного в воде кислорода за любое число суток, но, как правило, за 5 (БПК₅), за 20 (БПК₂₀) или 30 суток (БПК_{полн}). Значение БПК зависит от процессов, протекающих в пробе в период между ее отбором и обработкой. Поэтому пробы необходимо обрабатывать немедленно. Перед анализом природная вода насыщается кислородом путем аэрации (содержание растворенного кислорода не ниже 8 мг O_2 /л при температуре 20°C). Потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50%, его остаточная концентрация после пятидневной инкубации – не менее 3 мг O_2 /л. Определение проводят в натуральной или разбавленной пробе. Для ее разбавления применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду, которая содержит минеральные питательные вещества.

Ход определения (без разбавления)

Исследуемую воду наливают в бутыл (2/3 объема), устанавливают температуру воды 20°C, вносят 0,25 мл этилентииомочевины на каждые 200 мл исследуемой воды, сильно встряхивают в течение 1 минуты для насыщения её кислородом. Затем сифоном отбирают пробы в четыре инкубационные склянки. В двух из них сразу определяют концентрацию растворенного в воде кислорода, две другие ставят в термостат (20°C) на 30 суток и по истечении этого срока определяют содержание оставшегося в воде кислорода. Определение растворенного в воде кислорода ведут по методу Винклера:

Величина БПК_{полн}.

$$\text{БПК}_{\text{полн}} = C_1 - C_2, \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где C_1 – содержание растворенного в воде кислорода до инкубации, мг O_2 /л;

C_2 – то же после инкубации, мг O_2 /л.

При определении БПК с **разбавлением** ее величина определяется по формуле:

$$\chi = \frac{(C_1 - C_2) - (c_1 - c_2) \cdot 1000}{V},$$

где C_1 – содержание растворенного в воде кислорода до инкубации, мг O_2 /л;

C_2 – то же после инкубации, мг O_2 /л;

c_1 – содержание растворенного в воде кислорода в разбавляющей воде до инкубации, мг O_2 /л;

c_2 – то же после инкубации, мг O_2 /л;

V – объем воды, содержащейся в 1 л пробы после разбавления, мл.

Определение бихроматной окисляемости

Компоненты сточных вод, особенно промышленных, плохо окисляются перманганатом калия даже при кипячении. Значительно улучшает окисление бихромат калия, а саму окисляемость называют химическим потреблением кислорода. Определению мешают хлориды. Для полноты процесса сульфат серебра добавляют в качестве катализатора, одновременно связываются хлорид-ионы.

Значение ХПК для городских сточных вод колеблется в пределах 200–700 для неочищенных и 20–250 мг/л для очищенных вод. После очистки и хлорирования ХПК воды составляет, как правило, 20–40 мг/л. Обычно для городских стоков БПК равно 80% ХПК.

Оборудование и реактивы

Прибор для определения ХПК, состоящий из конической колбы емкостью 200–250 мл, обратного шарикового холодильника; песчаная баня.

Концентрированная серная кислота (плотность 1,84).

Кристаллический сульфат серебра (Ag_2SO_4).

Бихромат калия 0,25 мг-экв/л. 12,25 г $K_2Cr_2O_7$ растворяют в дистиллированной воде и полученный объем доводят до 1 л.

Соль Мора. 0,25 мг-экв/л. 98,25 г $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде, добавляют 40 мл концентрированной серной кислоты, полученный объем доводят до 1 л.

Индикатор ферроин. В бидистилляте растворяют 1,485 г 1,10-фенантролина и 0,695 г сульфата железа (II) ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) и объем доводят до 100 мл.

N-фенилантраниловая кислота, индикатор. 0,25 г растворяют в 12 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль-экв/л и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

Ход определения

20 мл пробы помещают в коническую колбу прибора, добавляют 10 мл раствора бихромата калия 0,25 мг-экв/л и 0,4 г сульфата серебра, кусочки пемзы или фарфора. Смесь перемешивают, осторожно приливая 30 мл концентрированной серной кислоты и кипятят 2 ч на песчаной бане с обратным холодильником. Необходимо, чтобы при кипячении сохранялся золотисто-желтый цвет жидкости, в противном случае необходимо уменьшить количество анализируемой воды. После охлаждения раствор переносят в колбу Эрленмейра емкостью 500 мл количественно, смывая продукты реакции из холодильника и реакционной колбы. Объем полученного раствора – 250 мл. Добавляют 7–8 капель раствора ферроина *или* 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты, титруют раствором соли Мора 0,25 мг-экв/л до перехода окраски из травянисто-зеленой в изумрудно-зеленую от одной капли.

При проведении холостого опыта берут дистиллированную воду.

Бихроматная окисляемость, мг O_2 /л:

$$X = \frac{(a - b) \cdot C \cdot 8 \cdot 1000 \cdot K}{V},$$

где а – объем соли Мора, пошедшей на титрование холостой пробы, мл;

б – объем соли Мора, пошедшей на титрование пробы, мл;

С – концентрация соли Мора (0,25 мг-экв/л);

8 – количество кислорода, соответствующее 1 мл бихромата калия, мг;

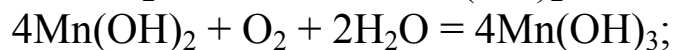
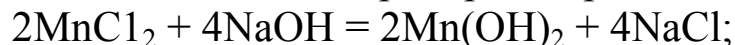
К – поправочный коэффициент для соли Мора;

V – объем пробы для анализа.

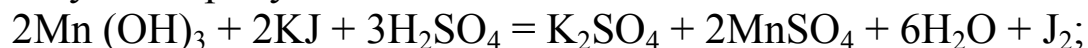
Определение растворенного в воде кислорода по Винклеру

Принцип метода. Основан на проведении трех последовательных окислительно-восстановительных реакций:

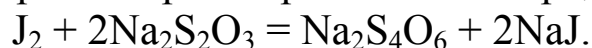
– связывается кислород, растворенный в воде (фиксация)



– освобождается свободный йод в эквивалентном зафиксированному кислороду количестве



– оттитровывается свободный йод раствором тиосульфата натрия и по его объему, пошедшему на титрование, вычисляется содержание растворенного кислорода



Оборудование и реактивы. Склянки с безупречно отшлифованными пробками, которые принято называть пикнометрами. Перед определением калибруют пикнометр – определяют его точный объем. Сухой пикнометр с пробкой взвешивают, наполняют дистиллированной водой так, чтобы под пробкой не осталось пузырьков воздуха, и взвешивание повторяют. Масса воды в пикнометре вычисляется по разнице. Пикнометр и вода должны иметь температуру 20°C (плотность воды при этой температуре 1.0027). Объем пикнометра –

$$V = m/1.0027.$$

Если температура иная, то при расчете объема берется соответствующая плотность воды из справочника.

Пипетки 1 мл – 5 шт., 3 мл – 1 шт., 20 мл – 1 шт.; конические колбы ($V = 250$ мл); бюретка ($V = 25$ мл).

32%-й раствор хлорида марганца (II). Растворяют 32 г соли в 68 мл дистиллированной воды.

32%-й раствор гидроксида натрия + 10%-й раствор йодида калия. Готовят отдельно: 32 г NaOH растворяют в 68 мл дистиллированной воды и 10 г KJ растворяют в 90 мл дистиллированной воды, затем соединяют в равных объемах.

Серная кислота, разбавленная 1:1, или концентрированная фосфорная (85%-я).

0,2%-й раствор крахмала (свежеприготовленный): 0,2 г крахмала растворяют в 100 мл теплой дистиллированной воды и доводят до кипения.

Тиосульфат натрия 0,01 моль-экв/л: 2,48 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ растворяют в колбе на 1 л, доливая кипяченной дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в плотно закрытой темной склянке.

Дихромат калия 0,01 моль-экв/л: 0,4903 г очень мелкого кристаллического $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в мерной колбе на 1 л, доливая дистиллированной водой до метки.

15%-й раствор йодида калия: 15 г КJ белого цвета растворяют в 85 мл дистиллированной воды.

25%-я серная кислота по объему. Один объем серной кислоты (98%) вносят в три объема дистиллированной воды.

Определение поправки на молярную концентрацию эквивалента тиосульфата

В колбу последовательно наливают 20 мл дихромата калия 0,01 моль-экв/л, 3 мл 25%-й серной кислоты и 1 мл 15%-го йодида калия. Выделяющийся в результате химической реакции йод окрашивает раствор в желто-коричневый цвет. Колбу закрывают часовым стеклом, чтобы не улетучился йод, и оставляют стоять 3 мин. После этого содержимое колбы титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски (добавляют в конце титрования).

$$K = 20 / V,$$

где 20 – объем 0,01 моль-экв/л раствора дихромата калия, мл;
V – объем тиосульфата, пошедшего на титрование, мл.

Ход определения. В пикнометры при помощи сифона осторожно наливают исследуемую воду. Сифон опускают на дно пикнометра и заполняют его водой. Вода медленно поднимается и вытесняет верхние слои воды. Примерно 1/3 объема должна вытечь. Пикнометр закрывают пробкой, устанавливая точный объем исследуемой воды. После этого, осторожно открыв, прибавляют реактивы Винклера: 1 мл раствора гидроксида натрия с йодидом калия и 1 мл хлорида марганца (II). Конец пипетки с реактивом погружают на 1/3 высоты склянки и, медленно вынимая пипетку, приливают раствор. Затем склянку осторожно закрывают

так, чтобы не осталось пузырьков воздуха. При этом выливается 2 мл анализируемой воды (объем прибавленных реактивов), что учитывается в расчетной формуле. Тщательно перемешивают содержимое и пробу с зафиксированным кислородом ставят в темное место на 40 – 60 мин. По истечении этого времени пикнометры осторожно открывают, не допуская взбалтывания осадка, и прибавляют 1 мл концентрированной фосфорной или серной кислоты (1:1). Пипетку опускают на 1/4 высоты склянки. Кислоту выливают медленно, чтобы не допустить взбалтывания осадка. После перемешивания и полного растворения осадка содержимое пикнометра выливают в коническую колбу и титруют из бюретки тиосульфатом натрия до получения еле заметного желтого цвета. Потом прибавляют 0,5 мл 0,2%-го раствора крахмала и получившийся синеватого цвета раствор осторожно титруют до полного обесцвечивания. После этого часть бесцветного раствора переливают обратно в пикнометр. Раствор чуть синее. Пробу дотитровывают до полного обесцвечивания раствора.

Содержание растворенного кислорода, мг O_2 /л:

$$X = \frac{v \cdot 0,08 \cdot K \cdot 1000}{V_1 - V_2}$$

где v – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл;
 0,08 – масса кислорода, которая соответствует 1 мл 0,01 моль-экв/л раствора тиосульфата натрия, мг;

K – поправка на нормальность тиосульфата;

1000 – пересчет на 1 л;

V_1 – объем пикнометра, мл;

V_2 – объем прибавленных реактивов Винклера, мл.

11. Гидробиологический анализ активного ила

Данный вид анализа дополняет технологический контроль биологической очистки сточных вод и работы станций аэрации. Микроскопированием определяют наличие индикаторных мик-

роорганизмов, оценивают их количественное соотношение, физиологическое состояние особей. На основании полученных данных делают вывод о состоянии активного ила и его способности к переработке загрязнений.

Оборудование. Микроскоп, предметные стекла, покровные стекла, определитель гидробионтов.

Ход работы. На предметное стекло наносят каплю суспензии активного ила, накрывают покровным стеклом и производят микроскопирование. Отмечают качественный состав индикаторных микроорганизмов, их физиологическое состояние, оценивают встречаемость видов. Результаты представляют в виде таблицы:

Рисунок м/о, его родовая (если возможно, видовая принадлежность)	Физиологическое состояние м/о	Встречаемость (очень часто, часто, редко, очень редко)

Делают вывод о состоянии активного ила и его способности к переработке загрязнений.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткое описание методики выполнения работы.
3. Вывод по работе.

Правила безопасного ведения работы. Необходимо соблюдать осторожность при обращении с суспензией активного ила (содержит патогенные м/о). Для дезинфекции при попадании суспензии на кожные покровы применять обработку этиловым спиртом.

Литература

1. Кривошеин, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учеб. пособие / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин и др. – М.: Высшая школа, 2003. – 344 с.
2. Рублева, И.М. Основные понятия и термины гидрохимии: учеб. пособие / И.М. Рублева, Ю.М. Кострова, Г.А. Ефимова. – Ярославль, 1998. – 67 с.
3. Рублева, И.М. Методы очистки и анализ сточных вод: учеб. пособие / И.М. Рублева, Е.С. Ромадина. – Ярославль, 1998. – 84 с.
4. Федоров, Н.Ф. Канализация / Н.Ф. Федоров, С.М. Шифрин. – М.: Высшая школа, 1968. – 592 с.
5. Калицун, В.И. Основы гидравлики, водоснабжения и канализации / В.И. Калицун, В.С. Кедров, Ю.М. Ласков, П.В. Сафонов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 381 с.
6. Москвитин, Б.А. Оборудование водопроводных и канализационных сооружений / Б.А. Москвитин, Г.М. МIRONЧИК, А.С. Москвитин. – М.: Сройиздат, 1984. – 192 с.
7. Роговская, Ц.И. Биохимический метод очистки производственных сточных вод / Ц.И. Роговская. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. – 139 с.
8. Методика проведения технологического контроля работы очистных сооружений городских канализаций / под ред. О.Т. Болотиной. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 231 с.
9. ГОСТ 18165 – 89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.

Оглавление

Физико-химическая характеристика природных вод.....	3
Химические ингредиенты природных вод и их значение для оценки качества воды	3
Требования, предъявляемые к воде хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения	6
Химические компоненты, влияющие на органолептические свойства воды.....	11
Общие аспекты современной технологии очистки сточных вод.....	21
Лабораторные работы.....	31
1. Коагулирование	31
2. Определение молярной концентрации эквивалента перманганата калия	39
3. Определение алюминия.....	41
4. Определение железа	43
5. Мутность	45
6. Запах и вкус.....	45
7. Иловый индекс	47
8. Определение дегидрогеназной активности (<i>ДАИ</i>) активного ила очистных сооружений.....	48
9. Обессоливание (деионирование) воды ионитами.....	51
10. Определение биохимического показателя сточных вод	57
11. Гидробиологический анализ активного ила	63
Литература.....	65

Учебное издание

**Методы анализа и очистки
природных и сточных вод**

Методические указания

Составители: **Орлова** Татьяна Николаевна,
Ганжа Валентин Владимирович

Редактор, корректор И.В. Бунакова
Компьютерная верстка Е.Л. Шелеховой

Подписано в печать 22.02.2008 г. Формат 60×84/16.
Бумага тип. Усл. печ. л. 3,95. Уч.-изд. л. 2,56.
Тираж 100 экз. Заказ .

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет.
150000 Ярославль, ул. Советская, 14.

**Методы анализа и очистки
природных и сточных вод**