Библиотека СОК

BE › THINK › INNOVATE ›

Быть ответственным – наш основной принцип
Думать о будущем – основа развития
Внедрять новое – путь к лидерству

Представительства ООО «Грундфос»

Москва
109544, г. Москва, ул. Школьная, 39-41. стр.1
Тел.: (495) 564-88-00, (495) 737-30-00
Факс: (495) 564-88-11
e-mail: grundfos.moscow@grundfos.com

Архангельск
163000, Архангельская область,
г. Архангельск, ул. Попова, д. 17, офис 321
Тел./факс: (8182) 65-06-41
e-mail: arkhangelsk@grundfos.com

Владивосток
690003, г. Владивосток,
ул. Верхнепортовая, 46, офис 510
Тел.: (4232) 61-36-72
e–mail: vladivostok@grundfos.com

Волгоград
400131, г. Волгоград, ул. Донецкая, 16, оф. 321
Тел.: (8442) 25-11-52, 25-11-53
e-mail: volgograd@grundfos.com

Екатеринбург
620014, г. Екатеринбург,
ул. Вайнера, 23, офис 201
Тел./факс: (343) 365-91-94, 365-87-53
e-mail: ekaterinburg@grundfos.com

Иркутск
664025, г. Иркутск, ул. Степана Разина, 27, оф. 3
Тел./факс: (3952) 21-17-42
e-mail: irkutsk@grundfos.com

Казань
420044. г. Казань, а/я 39 (для почты)
г. Казань, ул. Спартаковская, д. 2В, офис 215
Тел. (843) 291-75-26
Тел./факс: (843) 291-75-27
e-mail: kazan@grundfos.com

Кемерово
650099, г. Кемерово,
ул. Н. Островского, 32, офис 326
Тел./факс: (3842) 36-90-37
e-mail: kemerovo@grundfos.com

Краснодар
350058, г. Краснодар,
ул. Старокубанская, д. 118, корпус Б, офис 412
Тел.: (861) 279-24-93
Тел./факс: (861) 279-24-57
e-mail: krasnodar@grundfos.com

Красноярск
660017, г. Красноярск,
ул. Кирова, 19 офис 3-22
Тел./факс: (391) 212-05-78
e-mail: krasnoyarsk@grundfos.com

Курск
305004, г. Курск,
ул. Ленина, 77 Б, офис 4096
Тел./факс: (4712) 39-32-53
e-mail: kursk@grundfos.com

Нижний Новгород
603000, г. Нижний Новгород,
пер. Холодный, 10а, офис 1-4
Тел./факс: (831) 278-97-05, 278-97-06, 278-97-15
e-mail: novgorod@grundfos.com

Новосибирск
630099, г. Новосибирск,
пр-т Димитрова, 2, офис 902
Тел./факс: (383) 249-22-22, 249-22-23
e-mail: novosibirsk@grundfos.com

Омск
644099, г. Омск,
ул. Интернациональная, 14, офис 17
Тел./факс: (3812) 948-372
e-mail: omsk@grundfos.com

Пермь
614000, г. Пермь,
ул. Орджоникидзе, 61 офис 312
Тел./факс: (342) 217-95-95, 217-95-96
e-mail: perm@grundfos.com

Петрозаводск
185011, г. Петрозаводск,
ул. Ровио, д.3, офис 6
Тел./факс: (8142) 53-52-14
e-mail: petrozavodsk@grundfos.com

Ростов-на-Дону
344006, г. Ростов-на-Дону,
пр-т Соколова, 29, офис 7
Тел. (863) 248-60-99
Тел./факс: (863) 299-41-84
e-mail: rostov@grundfos.com

Самара
443099, г. Самара, пер. Репина 4-6 а
Тел./факс: (846) 977-00-01, 977-00-02, 332-94-65
e-mail: samara@grundfos.com

Санкт-Петербург
195027, г. Санкт-Петербург,
Свердловская наб, 44, б/ц "Бенуа", офис 826
Тел.: (812) 633-35-45
Факс: (812) 633-35-46
e-mail: peterburg@grundfos.com

Саратов
410005, г. Саратов,
ул. Большая Садовая, 239, офис 418
Тел./факс: (8452) 45-96-87, 45-96-58
e-mail: saratov@grundfos.com

Тюмень
625000, г. Тюмень,
ул. Хохрякова, д. 47, офис 607
Тел./факс: (3452) 45-25-28
e-mail: tyumen@grundfos.com

Уфа
Для почты: 450064, г. Уфа, а/я 69
Бизнес-центр, ул. Мира, 14, офис 801-802
Тел.: (3472) 79-97-70
Тел./факс: (3472) 79-97-71
e-mail: grundfos.ufa@grundfos.com

Хабаровск
680000, г. Хабаровск, ул. Фрунзе, д. 22, оф. 407
Тел.: (4212) 41-50-30
Тел./факс: (4212) 41-50-33
e-mail: khabarovsk@grundfos.com

Челябинск
454080 г. Челябинск, пр-т Ленина 83, офис 313
Тел.: (351) 265-55-19
e-mail: chelyabinsk@grundfos.com

Ярославль
150003, г. Ярославль,
ул. Республиканская, д.3, корп.1, офис 403
Тел./факс: (4852) 58-58-09
e-mail: yaroslavl@grundfos.com

Минск
220123, г. Минск,
ул. В. Хоружей, 22, офис 1105
Тел./факс: 8 10(375 17) 233-97-65, 233-97-69
e-mail: minsk@grundfos.com

70090218 /0211

www.grundfos.ru

GRUNDFOS

ВОДОПОДГОТОВКА И ОБОРУДОВАНИЕ GRUNDFOS

Основные понятия и определения
Дозирование и дезинфекция



BE › THINK › INNOVATE ›

GRUNDFOS

ВОДОПОДГОТОВКА И ОБОРУДОВАНИЕ GRUNDFOS

Основные понятия и определения
Дозирование и дезинфекция

Содержание

Предисловие **7**
1. Вода **8**
1.1. Физико-химические показатели качества воды **8**
1.1.1. Концентрация растворов **8**
1.1.1.1. Процентная концентрация 9
1.1.1.2. Молярная концентрация 10
1.1.1.3. Нормальная концентрация, или нормальность 10
1.1.1.4. Объёмная концентрация 11
1.1.1.5. Другие единицы измерения концентрации 12
1.1.2. Концентрация ионов водорода в растворах кислот и щелочей **12**
1.1.2.1. Водородный показатель (pH) 12
1.1.2.2. Гидролиз 14
1.1.2.3. Буферные растворы 14
1.1.2.4. Влияние pH на формы хлора 15
1.1.2.5. Влияние pH на формы CO_2 15
1.1.2.6. Влияние pH на формы существования фосфатов 15
1.1.3. Взвешенные вещества **16**
1.1.4. Мутность и прозрачность **17**
1.1.5. Запах **17**
1.1.6. Вкус и привкус **17**
1.1.7. Цветность **17**
1.1.8. Минерализация **17**
1.1.9. Электропроводимость **17**
1.1.9.1. Удельная электропроводность 18
1.1.9.2. Молярная электропроводность 18
1.1.9.3. Расчёт электропроводности 19
1.1.9.4. Кондуктометрия 20
1.1.10. Жесткость **20**
1.1.11. Щелочность воды **22**
1.1.12. Растворённый кислород **23**
1.1.13. Вредные вещества в воде водных объектов **23**
1.1.13.1. Железо 23
1.1.13.2. Марганец 24
1.1.13.3. Алюминий 24
1.1.13.4. Аммоний 24
1.1.13.5. Органические вещества 24
1.1.14. Окислительно-восстановительный потенциал **25**
1.1.15. Микробиологические показатели воды **26**
1.2. Нормативы качества воды **27**
1.3. Контроль качества воды **29**
1.3.1. Нормативные документы контроля качества воды **30**
1.3.2. Представление результатов испытания воды **30**
1.3.2.1. Протокол испытаний воды 30
1.3.2.2. Формула вещественного состава воды 32
1.3.3. Измерение водородного показателя (pH) **33**
1.3.3.1. Фотометрический анализ 33
1.3.3.2. Потенциометрический метод 33
1.3.4. Измерение содержания взвешенных веществ **36**
1.3.5. Определение мутности и прозрачности **36**
1.3.6. Определение запаха **37**
1.3.7. Органолептический метод определения вкуса **37**
1.3.8. Цветность. Фотометрический метод определения **38**
1.3.9. Определение минерализации **38**
1.3.10. Измерение электропроводимости **38**
1.3.10.1. Ячейка для кондуктометрических измерений электропроводности 38
1.3.10.2. Ячейка для индукционных измерений электропроводности 39
1.3.10.3. Области концентраций применения измерительных ячеек 39
1.3.10.4. Кондуктометрическое титрование 40

1.3.11. Определение жёсткости воды....40
1.3.12. Определение щелочности воды....41
1.3.13. Определение растворённого кислорода....42
1.3.14. Определение вредных веществ в воде водных объектов....42
1.3.14.1. Определение концентрации общего железа....42
1.3.14.2. Определение концентрации марганца....43
1.3.14.3. Определение концентрации алюминия....43
1.3.14.4. Определение концентрации ионов аммония....43
1.3.14.5. Определение концентрации органических веществ....43
1.3.14.5.1. Перманганатная окисляемость....43
1.3.14.5.2. Бихроматная окисляемость....43
1.3.14.5.3. Биохимическая потребность в кислороде....44
1.3.15. Измерение окислительно-восстановительного потенциала....44
1.3.16. Определение концентрации обеззараживающих веществ....44
1.3.17. Фотометрическое определение параметров качества воды. Фотометр DIT....44
1.3.18. Определение микробиологических параметров воды....47
1.3.18.1. Прямой метод микробиологических исследований....47
1.3.18.2. Метод косвенной индикации патогенов....47
1.3.18.3. Принципы санитарно-микробиологических исследований....48
1.3.19. Проверка правильности результатов анализа воды....48
1.3.20. Оценка результатов анализа и проведение дополнительных расчётов....49
2. Методы водоподготовки. Выбор методов водоподготовки....51
2.1. Физические методы водоподготовки....51
2.1.1. Отстаивание....51
2.1.2. Фильтрование через слои зернистого насыпного материала....51
2.1.3. Фильтрация через пористые перегородки....52
2.1.4. Обработка воды ультрафиолетом....53
2.2. Химические методы водоподготовки....54
2.2.1. Химическое осаждение....54
2.2.2. Коагуляция....55
2.2.2.1. Коагуляция с использованием солей железа....55
2.2.2.2. Коагуляция с использованием солей алюминия....56
2.2.2.3. Современные коагулянты....57
2.2.2.4. Проведение процесса коагуляции в бассейнах....57
2.2.2.5. Контактная коагуляция....58
2.2.3. Флокуляция....58
2.2.3.1. Полимерные флокулянты....59
2.2.3.2. Установки для приготовления растворов реагентов и полиэлектролитов....60
2.2.4. Процессы окисления....62
2.3. Физико-химические методы водоподготовки....62
2.3.1. Натрий-катионирование....62
2.3.2. Обезжелезивание воды....63
2.3.3. Стабилизационная обработка воды....63
3. Дезинфекция....65
3.1. Методы дезинфекции....65
3.2. Микроорганизмы....65
3.2.1. Санитарно-показательные микроорганизмы (СПМ)....66
3.2.1.1. Бактерии групп кишечной палочки (БГКП)....66
3.2.1.2. Энтерококки....66
3.2.1.3. Сульфитредуцирующие клостидии....66
3.2.1.4. Бактерии группы протея....66
3.2.1.5. Термофильные микроорганизмы....66
3.2.1.6. Кишечный и дизентерийный бактериофаги (колифаги)....66
3.2.1.7. Стафилококки....67
3.2.2. Микроорганизмы не относящиеся к СПМ....67
3.2.2.1. Молочнокислые бактерии....67
3.2.2.2. Дрожжи....67

3.2.2.3. Легионелла....68
3.2.2.4. Синегнойная палочка....69
3.2.2.5. Гельминты....69
3.2.2.6. Лямблия....69
3.3. Дезинфектанты....70
3.3.1. Озон....70
3.3.1.1. Получение озона в озонаторах....70
3.3.1.2. УФ метод получения озона....71
3.3.1.3. Введение озона в воду....71
3.3.1.4. Действие озона (озонирование воды)....71
3.3.1.5. Определение озона в воде....72
3.3.1.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов озона....72
3.3.1.7. Оказание первой помощи при поражении озоном....72
3.3.2. Перекись водорода....72
3.3.2.1. Физико-химические свойства....72
3.3.2.2. Получение и применение перекиси водорода....73
3.3.2.3. Противомикробное действие....73
3.3.2.4. Особенности использования перекиси водорода....73
3.3.2.5. Определение концентрации перекиси водорода....73
3.3.2.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов перекиси водорода....74
3.3.2.7. Оказание первой помощи при поражении перекисью водорода....74
3.3.3. Надуксусная кислота....74
3.3.3.1. Физико-химические свойства....74
3.3.3.2. Получение надуксусной кислоты....75
3.3.3.4. Применение надуксусной кислоты....75
3.3.3.5. Дезинфицирующее действие надуксусной кислоты....75
3.3.3.6. Особенности использования и дозирования надуксусной кислоты....76
3.3.3.7. Определение надуксусной кислоты....77
3.3.3.8. Характеристика опасных и вредных производственных факторов надуксусной кислоты....77
3.3.3.9. Оказание первой помощи при поражении надуксусной кислотой....77
3.3.4. Перманганат калия....77
3.3.4.1. Физико-химические свойства....77
3.3.4.2. Получение перманганата калия....78
3.3.4.3. Применение перманганата калия....78
3.3.4.4. Дезинфицирующее действие перманганата калия....78
3.3.4.5. Особенности использования и дозирования перманганата калия....78
3.3.4.6. Определение перманганата калия....78
3.3.4.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов перманганата калия....79
3.3.4.8. Оказание первой помощи при поражении перманганатом калия....79
3.3.5. Хлорсодержащие дезинфектанты. Хлор....79
3.3.5.1. Физико-химические свойства....79
3.3.5.2. Получение газообразного хлора....80
3.3.5.3. Дезинфицирующее действие хлора....80
3.3.5.4. Применение газообразного хлора....80
3.3.5.5. Особенности использования и дозирования хлора....80
3.3.5.5.1. Активный хлор....80
3.3.5.5.2. «Свободный» и «связанный» активный хлор....81
3.3.5.5.3. Определение необходимого количества активного хлора....81
3.3.5.5.4. Остаточный активный хлор....81
3.3.5.6. Системы, применяемые для дозирования хлора....81
3.3.5.7. Определение активного хлора в воде....81
3.3.5.8. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлора....82
3.3.5.9. Оказание первой помощи при поражении газообразным хлором....82
3.3.6. Гипохлорит натрия....82
3.3.6.1. Физико-химические свойства....83
3.3.6.2. Получение гипохлорита натрия....84
3.3.6.3. Применение гипохлорита натрия....85
3.3.6.4. Дезинфицирующее действие гипохлорита натрия....86

3.3.6.5. Особенности использования и дозирования гипохлорита натрия....86
3.3.6.6. Определение концентрации активного хлора в гипохлорите натрия....88
3.3.6.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гипохлорита натрия....88
3.3.6.8. Оказание первой помощи при поражении гипохлоритом натрия....88
3.3.7. Гипохлорит кальция и хлорная известь....88
3.3.7.1. Физико-химические свойства....89
3.3.7.2. Получение гипохлорита кальция....89
3.3.7.3. Применение гипохлорита кальция и хлорной извести....89
3.3.7.4. Дезинфицирующее действие гипохлорита кальция и хлорной извести....89
3.3.7.5. Особенности использования и дозирования гипохлорита кальция и хлорной извести....89
3.3.7.6. Определение концентрации активного хлора....89
3.3.7.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гипохлорита кальция....89
3.3.7.8. Оказание первой помощи при поражении гипохлорита кальция....90
3.3.8. Хлорамины....90
3.3.8.1. Физико-химические свойства....90
3.3.8.2. Получение хлораминов....90
3.3.8.3. Применение хлораминов....90
3.3.8.4. Дезинфицирующее действие хлораминов....90
3.3.8.5. Особенности хлорирования в присутствии аминов....90
3.3.8.6. Определение хлораминов....91
3.3.8.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлораминов....91
3.3.8.8. Оказание первой помощи при поражении хлораминами....91
3.3.9. Диоксид хлора....91
3.3.9.1. Физико-химические свойства....92
3.3.9.2. Получение диоксида хлора....92
3.3.9.3. Применение диоксида хлора....92
3.3.9.4. Дезинфицирующее действие диоксида хлора....93
3.3.9.5. Особенности использования и дозирования диоксида хлора. Система обеззаражива ния Oxiperm Pro....93
3.3.9.6. Определение концентрации диоксида хлора....95
3.3.9.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов диоксида хлора....95
3.3.9.8. Оказание первой помощи при поражении диоксидом хлора....95
3.3.10. Другие галогенсодержащие дезинфектанты: иодат и бромат натрия....95
3.3.11. Сернистый ангидрид....95
3.3.11.1. Физико-химические свойства сернистого ангидрида....95
3.3.11.2. Получение сернистого ангидрида....96
3.3.11.3. Применение сернистого ангидрида....96
3.3.11.4. Дезинфицирующее действие сернистого ангидрида....96
3.3.11.5. Системы, применяемые для дозирования диоксида серы....96
3.3.11.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов сернистого ангидрида....97
3.3.11.7. Оказание первой помощи при поражении сернистым ангидридом....97
3.3.12. Трихлоризоциануровая кислота....97
3.3.13. Сравнение основных методов обеззараживания воды....97
3.4. Другие реагенты, применяемые в процессах водоподготовки....98
3.4.1. Фтор (фториды)....98
3.4.1.1 Определение фтирид-ионов....99
3.4.2.Кислоты....99
3.4.2.1. Серная кислота. Физико-химические свойства....99
3.4.2.1.1. Особенности дозирования серной кислоты....100
3.4.2.1.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов серной кислоты....101
3.4.2.1.3. Оказание первой помощи при поражении серной кислотой....101
3.4.2.2. Соляная кислота. Физико-химические свойства....101
3.4.2.2.1. Особенности использования соляной кислоты....102
3.4.2.2.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов соляной кислоты....102
3.4.2.2.3. Оказание первой помощи при поражении соляной кислотой....102

3.4.3. Бисульфит натрия....102
3.4.3.1. Физико-химические свойства бисульфита натрия....102
3.4.3.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов бисульфита натрия....102
3.4.4. Натрий хлорид....103
3.4.4.1. Натрий хлорид. Физико-химические свойства....103
3.4.4.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлорида натрия....103
3.4.5. Натрий гидроксид....103
3.4.5.1. Физико-химические свойства гидроксида натрия....103
3.4.5.2. Особенности дозирования гидроксида натрия....103
3.4.5.3. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гидроксида натрия....104
3.4.6. Аммиак, аммиачная вода....104
3.4.6.1. Физико-химические свойства....104
3.4.6.2. Дозирование аммиачной воды....104
3.4.6.3. Характеристика опасных и вредных производственных факторов аммиачной воды....104
3.4.6.4. Оказание первой помощи при поражении аммиаком и аммиачной водой....104
3.5. Объекты дезинфекции....105
3.5.1. Водоканалы....105
3.5.1.1. Применение установок Selcoperm для электролитического получения гипохлорита натрия....107
3.5.1.1.1. Растворение хлорида натрия....108
3.5.1.1.2. Умягчение разбавляющей воды....108
3.5.1.1.3. Электролитическое получение раствора гипохлорита натрия....109
3.5.1.1.4. Производственный контроль и обслуживание установки....109
3.5.1.2. Дозирование раствора гипохлорита натрия....111
3.5.1.3. Применение и расчёт демпферов пульсаций....112
3.5.1.4. Измерение концентрации остаточного активного хлора....115
3.5.1.4.1. Измерение концентрации свободного остаточного активного хлора....115
3.5.1.4.2. Измерение концентрации общего остаточного активного хлора....116
3.5.2. Бассейны....118
3.5.2.1. Особенности эксплуатации бассейнов....118
3.5.2.2. Измерение концентрации остаточного свободного и общего активного хлора....119
3.5.2.3. Примеры использования разных схем подключения оборудования....121
3.5.2.3.1. Дозирование гипохлорита натрия и корректировка pH с использованием регулятора импульсной частоты....121
3.5.2.3.2. Дозирование гипохлорита натрия и корректировка pH с использованием комбинированного регулятора (непрерывное регулирование по аналоговому сигналу....122
3.5.2.3.3. Дозирование гипохлорита натрия с использованием межимпульсного регулятора (электропитание вкл/выкл)....123
3.5.2.3.4. Применение тройного анализатора DIP для обработки воды бассейна....124
3.5.3. Пивоварни и объекты пищевой промышленности....125
3.5.3.1. Микроорганизмы, инфицирующие сусло и пиво....125
3.5.3.2. Системы дезинфекции Oxiperm Pro компании Grundfos....127
3.5.3.3. Дополнительные принадлежности для систем Oxiperm Pro....129
3.5.3.3.1. Байпасный модуль смешивания....129
3.5.3.3.2. Измерительный модуль....130
3.5.3.3.3. Измерительные ячейки для систем Oxiperm Pro....130
3.5.3.4. Аппаратурно-технологические схемы компоновки систем дезинфекции Oxiperm Pro....131
4. Новое оборудование....135
4.1. Насосы-дозаторы DDA, DDC, DDE....135
4.2. Фотометры DIT-L, DIT-M и модуль DIT-IR....136

Приложения....138
Приложение 1. Свойства водного раствора хлорида натрия (NaCl) при 20°C....138
Приложение 2. Расчёт количества воды и концентрированного раствора соляной кислоты для получения необходимого количества 5-ти % раствора соляной кислоты....138
Приложение 3. Плотность водных растворов кислот и щелочей при 20°C....139
Литература....143

Предисловие



Уважаемые читатели!

В самом начале 2007 года в библиотеке ООО «Грундфос» появилась книга «Дезинфекция и водоподготовка» [1], а в 2008 «Системы дезинфекции воды» [2], и вот, спустя два года, снова появляется книга по этой тематике. Возникает резонный вопрос: почему возникла необходимость в создании этой книги?

Во-первых: за это время произошли некоторые изменения – появились новые модификации оборудования по дозированию и дезинфекции.

Во-вторых: накопился определённый опыт работы с оборудованием и необходимо им поделиться.

В-третьих: тематика дозирования и дезинфекции достаточно обширна и связана со многими разделами наук:

- общая химия – необходимы знания по химическим свойствам дозируемых веществ, коррозионным свойствам материалов из которых выполнено оборудование. Необходимо знать правила техники безопасности при работе с агрессивными веществами;

- физика – необходимы знания по физическим свойствам дозируемых веществ – растворимости, температурам кристаллизации, вязкости и плотности растворов, необходимы знания в области гидравлики;

- процессы и аппараты – междисциплинарный раздел технических наук: необходимы знания по таким процессам, как растворение, фильтрация, коагуляция (флокуляция), электролиз и др;

- теория управления и регулирования – необходимы знания о принципах и методах управления и регулирования различными системами и процессами;

- микробиология – необходимы знания закономерностей развития и жизнедеятельности микроорганизмов, чтобы вести процесс обеззараживания;

- дезинфекция (обеззараживание) – часть процесса водоподготовки. Необходимы знания о дезинфектантах, технологии, областях и эффективности их применения;

- необходимо также знания **нормативных документов**, которые устанавливают санитарно-эпидемиологические требования к объектам и режимам их эксплуатации.

Поэтому, целью этой работы являлось:

- объединение в одной – двух книгах необходимых разделов разных наук, используемых в процессах водоподготовки и дезинфекции;
- рассмотрение и описание особенностей эксплуатации оборудования на разных объектах и в разных условиях;
- и дать представление о новых образцах оборудования Grundfos.

Книга рассчитана, в первую очередь, на сервисных инженеров, может быть полезна при подборе оборудования и проектировании.

Медков Борис Константинович
Инженер Службы сервиса ООО "Грундфос"
Специалист по оборудованию для дозирования и дезинфекции

1. Вода

Природные воды всегда содержат примеси, поэтому, когда мы говорим о природной воде, мы говорим не о воде как таковой, а о водных растворах разных химических веществ и элементов. Одни из этих примесей находятся в растворённом виде, другие – во взвешенном состоянии. Получить химически чистую воду практически не возможно, т.к. при контакте воды со стенками любого сосуда в неё будут переходить химические соединения или элементы, из которых состоят стенки сосуда, а при контакте воды с атмосферой – в ней будут растворяться газы атмосферы.

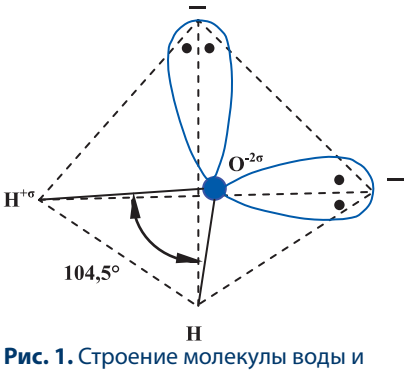


Рис. 1. Строение молекулы воды и распределение зарядов в ней

Вода состоит по весу из 11.11% водорода и 88.89% кислорода, что отвечает формуле H_2O. Оба атома водорода в молекуле воды расположены по одну сторону от атома кислорода [3], (Рис. 1).

Полярность связей O – H и их расположение определяют наличие у молекулы дипольного момента – полярность молекулы воды.

Каждая молекула воды способна образовывать до четырёх водородных связей – две связи за счёт атомов водорода и две связи за счёт двух неподелённых электронных пар атома кислорода.

Образование межмолекулярной водородной связи приводит к ассоциации молекул:

$$n \times H_2O \leftrightarrow (H_2O)n$$

Исходя из этого, можно сказать, что все молекулы воды связаны в одну пространственную структуру, и весь океан, это одна гигантская молекула, составные части которой находятся в постоянных изменениях в зависимости от внешних условий.

1.1. Физико-химические показатели качества воды

Под качеством воды в целом понимается характеристика состава и свойств воды, определяющая пригодность ее для конкретных видов водопользования (ГОСТ 17.1.1.01–77) см. п.3.

Поскольку в дальнейшем будут употребляться такие понятия как растворимость, концентрация, проценты (%), промилле (‰), то переходим к подразделу, посвящённому способам выражения концентраций.

1.1.1. Концентрация растворов

Раствором называется гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. Важнейшей характеристикой раствора является ***концентрация***, т.е. относительное содержание растворённого вещества. Наиболее употребляемыми способами выражения концентрации растворов являются:

- *процентная концентрации;*
- *объемная концентрация*
- *молярная концентрация;*
- *нормальная (эквивалентная).*

Концентрация ***насыщенного*** раствора численно определяет ***растворимость*** вещества при данных условиях, но до настоящего времени не существует научной теории, позволяющей вывести общие законы растворимости. Это в значительной степени обусловлено сильным различием и зависимостью растворимости веществ от температуры.

Растворимость газов в воде очень различна. Так при нормальных условиях (н.у.) один объём воды может растворить 0.02 объёма водорода или 400 объёмов хлористого водорода. При охлаждении растворимость газов, в отличии от других веществ (солей, кислот, оснований), как правило, увеличивается.

Исследование водных растворов различных солей позволило установить существование так называемых ***гидратов*** – представляющих собой соединения частиц растворённого вещества с молекулами воды. Гидратная вода иногда очень прочно связана с растворённым веществом и в процессе кристаллизации последнего может входить в состав его кристаллов. Так при растворении бесцветного безводного сульфата меди $CuSO_4$ в воде образуется раствор синего цвета, а при кристаллизации сульфата меди выпадает $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос) также имеющий синюю окраску. Такие кристаллические образования, содержащие в своём составе воду, называются ***кристаллогидратами.***

В процессах водоподготовки (коагуляция) очень часто используются кристаллогидраты:

- сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$;
- сульфат железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H2O$;
- сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, где n = 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12.

Некоторые вещества (кристаллогидраты) при нагревании способны плавится (растворяться) в своей кристаллизационной воде. С одной стороны, можно сказать, что вещество расплавилось и перешло в жидкое состояние, с другой – образовался раствор при определённой температуре.

Так, если $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ при нагревании перейдёт в жидкое состояние, то, можно сказать: образовался 51,35% раствор $Al_2(SO_4)_3$ (см. Пример № 2).

1.1.1.1. Процентная концентрация (P%) – это весовая концентрация, отношение массы растворённого вещества к массе всего раствора, выраженное в процентах, или количество граммов растворённого вещества в 100 г раствора.

$$P\% = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100\%$$

где: m_B – масса растворённого вещества B; m_A – масса растворителя A.

Пример 1: *Рассчитать % концентрацию раствора, если в 120 мл($см^3$) воды растворили 25 г поваренной соли.*
Решение: *Принимаем, что плотность воды = 1 г/$см^3$, тогда вес воды составит 120 • 1 = 120 г*

$$P\% = \frac{25}{120+25} \times 100\% = 17{,}24\%$$

Очень часто, особенно в справочной литературе, встречается выражение растворимости веществ в граммах безводного вещества на 100 г воды или другого растворителя при определённой температуре (в °C) и обозначается буквой «s». Например: $s_{FeCl3} = 536^{100}$. Это значит, что при 100°C в 100 г воды растворяется 536 г безводной соли $FeCl_3$. Чтобы перевести эту величину в проценты необходимо проделать следующие вычисления:

$$P\% = \frac{536}{100+536} \times 100\% = 84{,}27\%$$

Пример 2: *Рассчитать % концентрацию $Al_2(SO_4)_3$ в расплаве (растворе) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$.*
Решение: Находим молекулярную массу $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$
$M_{Al} = 27$ г; $M_S = 32$ г; $M_O = 16$ г; $M_H = 1$г.
$27 \cdot 2 + 32 \cdot 3 + 16 \cdot 12 + 18 \cdot (2 + 16) = 666$ г
В этом количестве находится $27 \cdot 2 + 32 \cdot 3 + 16 \cdot 12 = 342$ г безводного $Al_2(SO_4)_3$
Из пропорции находим:

666 г ----- 342 г $Al_2(SO_4)_3$
100 г ----- X X = 51.35%

Часто бывает необходимо приготовить раствор определённой концентрации с использованием более концентрированного раствора или смешением растворов с меньшей и большей концентрации. В этих случаях применяют «правило креста» или «правило смешения» [4].

Пример 3: *Приготовить 100 кг 12%-ного раствора хлорида натрия из 20%-ного (ρ = 1.148 г/$см^3$) и 8%-ного (ρ = 1.056 г/$см^3$) растворов этих солей.*
Решение: *Находим весовое соотношение этих солей по по «правилу креста»:*

20 % → *4 вес.части*
12%
8% → *8 вес. части*

Из схемы видно: если взять 4 кг 20%-ного и 8 кг 8%-ного растворов, то получим 12 кг 12%-ного раствора.
Составляем пропорцию:

на 12 кг 12%-ного раствора необходимо 4 кг 20%-ного и 8 кг 8%-ного,
а на 100 кг X кг Y кг

Отсюда: X = 100 • 4 /12 = 33.33 кг и Y = 100 • 8 /12 = 66,67 кг
Разделив массы растворов на их плотности, получаем:
Для приготовления 100 кг 12%-ного раствора хлорида натрия необходимо 29.03 л 20%-ного и 63.13 л 8%-ного растворов.

1.1.1.2. Молярная концентрация (М) – количество молей растворённого вещества в 1 л раствора.

$$M = \frac{m_в}{V \cdot M}$$

где: $m_в$ – масса растворённого вещества, г; **V** – объём раствора, л; **М** – молекулярная масса вещества, г.

Пример 4: *Рассчитать молярную концентрацию раствора, если в 240 мл раствора находится 25 г поваренной соли.*
Решение: *Поваренная соль – NaCl. В таблице Д.И. Менделеева находим атомный вес Na – 23 г, и Cl – 35.5 г. Значит М = 23 + 35.5 = 58.5 г*

$$M = \frac{25}{0{,}24 \cdot 58{,}5} = 1{,}78\ М/л$$

1.1.1.3. Нормальная концентрация, или нормальность (N) – количество граммэквивалентов растворённого вещества в 1 л раствора (г-экв/л).

$$N = \frac{m_в}{V\,Э}$$

где: $m_в$ – масса растворённого вещества, г; **V** – объём раствора, л; **Э** – эквивалент вещества, г.

Эквивалентом называется весовое количество элемента, соединяющееся с одной (точнее 1.008) весовой частью водорода или замещающее её в соединениях [4].

Так, эквивалент кислоты равен ее молекулярной массе, выраженной в граммах, деленной на количество ионов водорода (основность) участвующих в реакции. Для одноосновных кислот HCl, HNO_3, HF грамм-эквивалент будет равен (1 + 35.5)/1 = 36.5г; (1 + 14 + 3•16)/1 = 63г; (1 + 19)/1 = 20г соответственно.

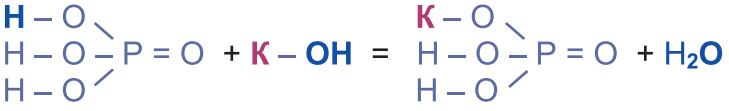
Для щелочей NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ эквивалент рассчитывается исходя из молекулярной массы и количества ионов гидроксила (OH-). Для данных соединений он составит (23 + 16 + 1)/1 = 40 г;
(39 + 16 + 1)/1 = 56 г; (40 + (16 + 1) • 2)/2 = 37 г. соответственно.

Для многоосновных кислот грамм-эквивалент зависит от реакции, в которой эта кислота участвует.

• Так в реакции образования дигидрофосфата калия:

$$H_3PO_4 + KOH = KH_2PO_4 + H_2O \qquad (1)$$

только один протон водорода [H^+] молекулы фосфорной кислоты участвует в реакции.



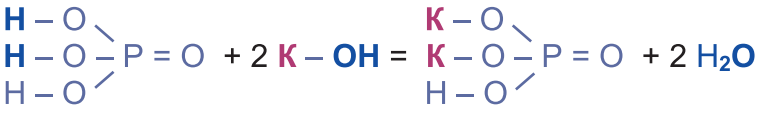
98 г 56 г 136 г
1 г-экв 1 г-экв 1 г-экв

Грамм-эквиваленты соединений рассчитываются следующим образом:
для H_3PO_4 (1• 3 + 31 + 16 • 4)/1 = 98 г.
для KOH (см. выше) = 56 г.
для KH_2PO_4: (39+1•2+31+16•4)/1= 136 г.

• В реакции образования гидрофосфата калия:

$$H_3PO_4 + 2\,KOH = K_2HPO_4 + 2\,H_2O \qquad (2)$$

два протона водорода [H^+] молекулы фосфорной кислоты участвует в реакции.



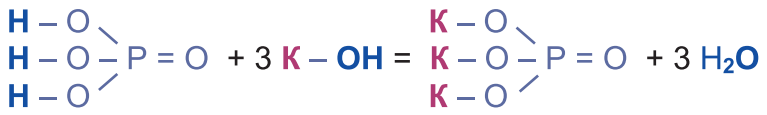
98 г 2 • 56 г 174 г
98:49=2 г-экв 112:56 =2 г-экв 174:87= 2 г-экв

Соответственно грамм-эквиваленты соединений в данной реакции будут:
для H_3PO_4 :(1• 3 + 31 + 16 • 4)/2 = 49 г.
для KOH (без изменения) = 56 г.
для K_2HPO_4: (2•39+1+31+16•4)/2= 87 г.

• И, наконец, в реакции образования трикалийфосфата:

$$H_3PO_4 + 3\,KOH = K_3PO_4 + 3\,H_2O \qquad (3)$$

три протона водорода [H^+] молекулы фосфорной кислоты участвует в реакции.



98 г 3 • 56 г 212 г
98:32,7=3 г-экв 168:56 = 3 г-экв 212:70,7= 3 г-экв

Грамм-эквиваленты соединений в данной реакции будут:
для H_3PO_4: (1•3+31+16•4)/3 = 32,7 г.
для KOH (без изменения) = 56 г.
для K_3PO_4: (3•39+31+16•4)/3 = 70,7 г.

Как видно из расчётов по реакциям 1, 2 и 3 вещества взаимодействуют ***в эквивалентных количествах.***

Взаимодействие химических веществ в эквивалентных количествах называется ***законом эквивалентов*** **– объёмы растворов прореагировавших веществ обратно пропорциональны их нормальностям:**

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{или } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 \qquad (4)$$

Произведение **VN** – общее количество грамм-эквивалентов растворённого вещества в объёме раствора **V.** Уравнение $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$ можно ещё назвать ***уравнением материального баланса,*** согласно которому количество, например, кислоты $V_н \cdot N_н$ (г-экв), участвующей в реакции нейтрализации, равно количеству щёлочи $V_{он} \cdot N_{он}$ (г-экв), пошедшей на нейтрализацию.

Закон эквивалентов часто используют в технологических расчётах при проведении:
- процессов нейтрализации (см. Пример 7);
- процессов ионного обмена (водоподготовка);
- титрования в аналитической практике (тот же процесс нейтрализации).

Примеры применения таких расчётов будут приведены ниже (см. пример 7).



ОАО НАК «Азот»
Россия, 301660, г. Новомосковск
Тульской обл., ул. Связи, 10
Факс (48762) 3-07-52

Дипломант (Марка «А»)

ПАСПОРТ
ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ
ГОСТ 11086-76 с изм. № 2
Классификационный шифр 8283 по ГОСТ 19433

Партия № 988 Цистерна № 8474 Дата изготовления 27.06.07
Накладная № Масса брутто т. Масса нетто т.

№№ п/п	Наименование показателя	Норма для марок А	Норма для марок Б	Результат анализа	Марка
1	Внешний вид	Жидкость зеленовато-желтого цвета		соот 1005	
2	Коэффициент светопропускания, %, не менее	20	20	85	
3	Массовая концентрация активного хлора, г/дм³, не менее	190	170	195	А
4	Массовая концентрация щелочи в пересчете на NaOH, г/дм³	10-20	40-60	12	
5	Массовая концентрация железа, г/дм³, не более	0,02	0,06	0,01	

ПРИМЕЧАНИЕ: Допускается потеря активного хлора по истечении 10 суток со дня отгрузки не более 30% первоначального содержания и изменение окраски до красновато-коричневого цвета.

Лаборант Захарова
Начальник лаборатории
ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Продукт соответствует ГОСТ 11086-76 с изменением № 2.
Начальник ЦОТК

8197-2006

Рис. 2. Паспорт «Гипохлорит натрия марки «А»

1.1.1.4. Объемная концентрация (С) – это массовое количество растворенного вещества в определенном объеме раствора (например: мг/л, г/л, кг/м³). Это наиболее часто употребляемое выражение концентрации растворов.

Для некоторых веществ, например, для гипохлорита натрия концентрацию, как правило, дают в г/л, но по «активному хлору», т.е. по хлору, который обладает окислительными свойствами (выделен в формуле Na**Cl**O), а не по всей соли.

Так в Паспорте «Гипохлорит натрия марки «А» (Рис. 2) концентрация «активного хлора» указана: «не менее 190 г/дм³». Это удобно для проведения процессов дезинфекции – сразу известна концентрация «активного вещества» и можно рассчитать дозу реагента на определённый объем или расход воды.

Однако для подбора условий правильной эксплуатации оборудования, например эксплуатация при пониженных температурах, необходимо знать концентрацию и растворимость самого гипохлорита натрия.

Если мы хотим пересчитать концентрацию на соль (NaClO), то для расчёта нам потребуется мольная масса вещества. В Периодической Системе Д.И. Менделеева узнаём массу элементов, из которых состоит вещество и просуммировав её:
M_{Na} = 23 г; M_{Cl} = 35,5 г; M_O = 16 г, получим: M_{NaClO} = 23 +35,5 + 16 = 74,5 г

35.5 г Cl (хлора) содержится в 74.5 г NaClO
а 190 г/дм³ хлора в X г/дм3 NaClO $X = 190 \cdot 74,5/35,5 = 398,7$ г/дм³

По справочнику находим растворимость гипохлорита натрия при разных температурах [5].

Таблица 1.

Температура °C	- 10	0	10	25	30
Растворимость NaClO в %	20.6	22.8	27.5	45	50

Очень часто при переходе от процентной ***(Р%)*** концентрации, например 45%, к объёмной ***(г/л)*** просто умножают 45% на 10 (переход от 100 г к 1000 мл) и получают 450 г/л. Это неправильно. В таких расчётах необходимо учитывать плотность раствора.

Формулы пересчёта представлены ниже:

$$P = C/10\rho = M \cdot Мв/10\rho = N \cdot Э/10\rho \qquad (5)$$

где: ***Мв*** – молекулярная масса растворенного вещества; ***Э*** – эквивалент растворенного вещества;
ρ – плотность раствора г/см^3.

Зная плотность раствора, мы всегда можем сделать расчёт и перейти от одной концентрации к другой.

Пример 5: *Растворимость гипохлорита натрия в воде при 25°С составляет 45%, рассчитать объёмную (С) и молярную (М) концентрации, если плотность раствора ρ =1.574 г/см^3 [5].*

Решение: *Воспользуемся формулой (5), тогда:*

С = Р • 10ρ = 45 •10 •1.574 = 708.3 г/л (сравните с 450 г/л)
М = Р • 10ρ/Мв = 708.3 : 74.5 = 9.5 моль/л

Зная температурные условия эксплуатации оборудования и растворимость вещества при этих условиях, можно с уверенностью сказать – будет или не будет происходить кристаллизация солей в трубопроводах, в дозирующей головке и в другом оборудовании. Это очень важно, т.к. выпадение кристаллов может повлечь за собой выход из строя дозирующей мембраны, шаровых клапанов, привести к забивке трубопроводов.

1.1.1.5. Другие единицы измерения концентрации

Единицей измерения концентрации в системе СИ является кг/м^3 (производные – г/дм^3 или г/л; мг/л, мкг/л).

В США и в некоторых других странах минерализацию выражают в относительных единицах (иногда в гранах на галлоны, gr/gal):

ppm (parts per million) – миллионная доля ($1 \cdot 10^{-6}$) единицы; иногда ppm (parts per mille) обозначают и тысячную долю ($1 \cdot 10^{-3}$) единицы;

ppb – (parts per billion) биллионная (миллиардная) доля ($1 \cdot 10^{-9}$) единицы;

ppt – (parts per trillion) триллионная доля ($1 \cdot 10^{-12}$) единицы;

‰ – промилле (применяется и в России) – тысячная доля ($1 \cdot 10^{-3}$) единицы.

Соотношение между единицами измерения концентрации:

1мг/л = 1ppm = $1 \cdot 10^3$ppb = $1 \cdot 10^6$ppt = $1 \cdot 10^{-3}$ ‰ = ≈ $1 \cdot 10^{-4}$%;

1 gr/gal = 17,1 ppm = 17,1 мг/л

(См. также разделы 1.1.8. Минерализация, 1.1.9. Электропроводность, 1.1.10. Жесткость и 1.1.11. Щелочность воды)

1.1.2. Концентрация ионов водорода в растворах кислот и щелочей

1.1.2.1. Водородный показатель (pH)

В воде есть и «собственные» примеси. При обычной температуре вода, хотя и в очень незначительной степени, диссоциирует по схеме: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ и образуется два иона – H^+ и OH^-. Ион H^+ немедленно присоединяется к молекуле воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ **[6].**

Константа диссоциации будет:

$$K = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O] \quad \text{или} \quad K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] \qquad (6)$$

Ввиду очень незначительной диссоциации воды концентрация $[H^+]$ и $[OH^-]$ очень мала.

При комнатной температуре в одном литре воды, который содержит *1000/18 = 55,5 моля* воды, ***диссоциирует*** только 10^{-7} моля (0,0000001) воды. Следовательно, концентрация недиссоциированных молекул равна:

55,5 - 0,0000001 = 55,4999999 моль

Как правило, величиной 0,0000001 пренебрегают и считают, что концентрация недиссоциированных молекул равна 55,5 моля.

При прибавлении к воде ионов $[H^+]$ (с кислотой) или ионов $[OH^-]$ (со щелочью)* концентрация диссоциированных молекул под влиянием одноимённого иона становится ещё меньше, чем 10^{-7}. Поэтому концентрация недиссоциированных молекул воды в кислом или щелочном растворах ещё с меньшей погрешностью может быть принята равной 55,5 моля.

Отсюда следует, что во всех водных растворах концентрацию недиссоциированных молекул воды нужно считать величиной постоянной.

Таким образом, левая часть уравнения $K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$, как произведение двух постоянных – также величина постоянная. Значит постоянная величина и правая часть уравнения.

Обозначив $K \cdot [H_2O]$ через K_{H2O} получим:

$$K_{H2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = \mathbf{10^{-14}} \quad \text{или} \quad [H^+] \cdot [OH^-] = \mathbf{10^{-14}} \qquad (7)$$

В строго нейтральном растворе и в чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л**.

Прибавленная к воде кислота вызывает увеличение концентрации ионов водорода и уменьшает концентрацию гидроксильных ионов, а ионное произведение воды остаётся постоянным. Прибавленная к воде щёлочь, наоборот, вызывает уменьшение концентрации ионов водорода.

Превращение $[H^+]$ или $[OH^-]$ в нуль переводит всё ионное произведение в нуль. Этого быть не может, поэтому нет водного раствора, в котором концентрация ионов водорода или гидроксила равнялась бы нулю. Таким образом, в любом водном растворе кислоты, основания или соли всегда присутствуют как ионы водорода, так и ионы гидроксила.

В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, в кислой - $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л, в щелочной - $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л.

Концентрацию водородных и гидроксильных ионов часто выражают через их отрицательные логарифмы и обозначают соответственно pH и pOH. Величину ***pH*** называют ***водородным показателем.***

$pH = - \lg [H^+]$ в нейтральной среде $pH = - \lg 10^{-7} = - (-7) \lg 10 = 7$

Логарифмируем уравнение (1), получаем:

$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = \lg 10^{-14} = - 14$

или $- \lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14$

т.к. $- \lg [H^+] = pH$,

а $- \lg [OH^-] = pOH$, то получаем: $pH + pOH = 14$

** Справка:* Кислоты и щёлочи в растворе диссоциируют с образованием ионов водорода $[H^+]$ и гидроксил-иона $[OH^-]$ соответственно.
Например, соляная кислота $HCl \leftrightarrow \mathbf{H^+} + \mathbf{Cl^-}$, гидроксид натрия – $NaOH \leftrightarrow \mathbf{Na^+} + \mathbf{OH^-}$
Сильные кислоты и основания диссоциируют практически полностью. Диссоциация слабых кислот и основании характеризуется силовым показателем кислоты (щёлочи) – отрицательный логарифм константы диссоциации pKкисл (pKщёл).

***Справка: Грамм-ион* — масса ионов, выраженная в граммах и численно равная формульной массе иона данного вида. Например, грамм-ион SO_4^{2-} равен 32,1 + 4•16,0 = 96,1 г.
Для ионов водорода $[\mathbf{H^+}]$ и гидроксил – ионов $[\mathbf{OH^-}]$ концентрация г-ион/л = г - экв/л.

При разбавлении водой растворов кислот и оснований уменьшается концентрация ионов $\mathbf{H^+}$ ($\mathbf{OH^-}$), а значит и pH раствора изменяется. Так при разбавлении 1 N раствора, например соляной кислоты, с кратностью равной 10 (см. табл. 2) вместе с изменением концентрации кислоты меняется и pH.

Таблица 2.

N г-экв/л [$\mathbf{H^+}$]	1	0.1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
Кратность разбавления	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}	10^{11}	10^{12}	10^{13}	10^{14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
N г-экв/л [$\mathbf{OH^-}$]	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0.1	1

На определении значения pH основан самый распространённый в химии метод - метод нейтрализации. По изменению pH раствора следят за наступлением момента эквивалентности при кислотно-основном ***титровании*.***

Реакциями нейтрализации в водных растворах являются все реакции между кислотами и основаниями. Одним из продуктов в этих реакциях является вода.

Простейшей реакцией нейтрализации является взаимодействие сильной кислоты и сильного основания (щёлочи). Сильные кислоты и основания в воде полностью диссоциированы, поэтому их взаимодействие записывается одним и тем же уравнением:

$\mathbf{H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\,H_2O}$ или сокращённо $\mathbf{H^+ + OH^-} \leftrightarrow H_2O$ (8)

Анионы кислоты и катионы щёлочи (в случае сильной кислоты и основания) практически не взаимодействуют с ионами воды $H_3O^+ + OH^-$. Поэтому в растворе после нейтрализации ионы $H^+ + OH^-$ содержатся в той же концентрации, что и в чистой воде $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-экв/л и pH = 7.

Пример 6: *Рассчитать концентрацию ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ при pH = 2.*
Решение: *Если pH = 2 то концентрация $[H^+] = 10^{-2}$ г-экв/л,*
соответственно концентрация pOH = 14 – pH = 14 – 2 = 12, значит, концентрация ионов $[OH^-] = 10^{-12}$ г-экв/л,
Пример 7: *Рассчитать объём 5 N раствора щёлочи для нейтрализации 10 м³ сточных вод с pH = 4.7 до pH = 7.*
Решение: *Т.к. вещества взаимодействуют в эквивалентных количествах, то количество г-экв щёлочи будет равно количеству г-экв кислоты, содержащихся в 10 м³ сточных вод.*

Если pH = 4.7, то $H^+ = 10^{-4,7} = 1.995 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л
Составляем уравнение баланса: $V_н \cdot N_н = V_{он} \cdot N_{он}$

или $10000 л \cdot 1.995 \cdot 10^{-5}$ г-экв/л $= V_{ОН} \cdot 5$ г-экв/л *отсюда:*

$V_{он} = 0.1995 : 5 = 0.04 л,$

Следовательно: для нейтрализации 10 м³ сточных вод с pH = 4.7 потребуется 40 мл 5 N раствора щёлочи.

** Титрование – добавление небольших порций одного из растворов с известной концентрацией к заранее известному объему другого раствора. В процессе титрования наступает момент эквивалентности (точка эквивалентности), когда количества реагирующих веществ в смеси становятся эквивалентными.*

1.1.2.2. Гидролиз

Водные растворы многих солей обнаруживают кислую или щелочную реакцию, что, как известно, зависит от избытка в водной среде ионов водорода или гидроксила. Наличие в растворе избытка ионов $[H^{+}]$ или $[OH^-]$ объясняется реакцией ионов соли с ионами воды.

Реакция взаимодействия ионов соли с ионами водорода и гидроксила воды называется гидролизом соли.

Гидролиз соли – реакция, противоположная нейтрализации

При гидролизе солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием в водном растворе находится сильно диссоциированная кислота и слабо диссоциированная щёлочь. Следовательно, ионов $[H^+]$ образуется больше чем $[OH^-]$ и раствор имеет кислую реакцию (pH < 7).

При гидролизе солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием в водном растворе будет находится сильно диссоциированная основание и слабо диссоциированная кислота. Следовательно, ионов $[H^+]$ образуется меньше чем $[OH^-]$ и раствор будет иметь щелочную реакцию (pH > 7).



Рис. 3. Буферные растворы Grundfos

1.1.2.3. Буферные растворы

Растворы, обладающие способностью сохранять постоянное значение pH при их разбавлении, либо при добавлении небольшого количества кислоты или щелочи, называются ***буферными растворами.***

Сильные кислоты и основания не являются буферными растворами т.к. при разбавлении их водой уменьшается концентрация ионов H^+ (OH^-), а значит и pH раствора изменяется (см. таблицу 2).

В качестве буферных растворов используют обычно растворы слабых кислот или слабых оснований в присутствии их солей. Например, ацетатный буферный раствор представляет собой раствор уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa, аммиачный буферный раствор - раствор гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl.

В качестве буферного раствора может также использоваться раствор двух кислых солей, соответствующих различным степеням нейтрализации многоосновной кислоты, например KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (см. п. 1.1.1.3.). В этом случае первая соль (KH_2PO_4) образует ион $H_2PO_4^-$, а вторая является соответствующей этому иону солью.

Набор оригинальных буферных растворов, выпускаемый фирмой Grundfos (рис. 3.) содержит три буфера по 100 мл каждого: pH = 4.01; 7.00 и 9.18.

Также в РФ выпускаются стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го разряда (объёмом 1000 мл) с pH = 1.65; 3.56; 4.01; 6.86; 9.18 и 12.43 по ГОСТ 8.135-2004. Данные значения pH буферных растворов соответствуют температуре 25 °C.

В таблице 3 приведены значения pH буферных растворов – рабочих эталонов pH в зависимости от температуры.

Таблица 3

Химический состав буферных растворов – рабочих эталонов pH	pH буферных растворов при температуре °C														
	0	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**	**37**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**	**90**	**100**
1. Калий тетраоксалат (0.05 моль/кг)	-	-	1.64	1.64	1.64	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.66	1.67	1.69	1.72	1.73
2. Калий гидротартрат (насыщенный раствор)	-	-	-	-	-	3.56	3.55	3.54	3.54	3.54	3.55	3.57	3.60	3.63	3.65
3. Калий гидрофталат (0.05 моль/кг)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.01	4.01	4.02	4.03	4.05	4.08	4.12	4.16	4.21	4.24
4. Калий дигидрофосфат (0.025 моль/кг) Натрий гидрофосфат (0.025 моль/кг)	6.96	6.94	6.91	6.89	6.87	6.86	6.84	6.83	6.82	6.81	6.82	6.83	6.85	6.90	6.92
5. Натрий тетраборат (0.01 моль/кг)	9.45	9.39	9.33	9.28	9.23	9.18	9.14	9.09	9.07	9.01	8.97	8.93	8.91	8.90	8.89
6. Кальций гирооксид (насыщенный раствор)	13.36	13.16	12.97	12.78	12.60	12.43	12.27	12.05	11.96	11.68	11.42	11.19	10.98	10.80	10.71

Буферные растворы играют большую роль в аналитической химии. Их способность сохранять постоянное значение pH при небольшом изменении состава анализируемой воды используется при калибровке электродов для измерения значения pH. С помощью буферных растворов создаётся определённая среда, необходимая для проведения анализа т.к. некоторые формы веществ существуют в воде только при определённом значении pH (см. п. 3.3.5.7. Определение активного хлора в воде).

1.1.2.4. Влияние pH на формы хлора

Влияние pH на формы существования хлора достаточно полно описаны в [1] (п. 1.3. ДЕЗИНФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ХЛОРА).

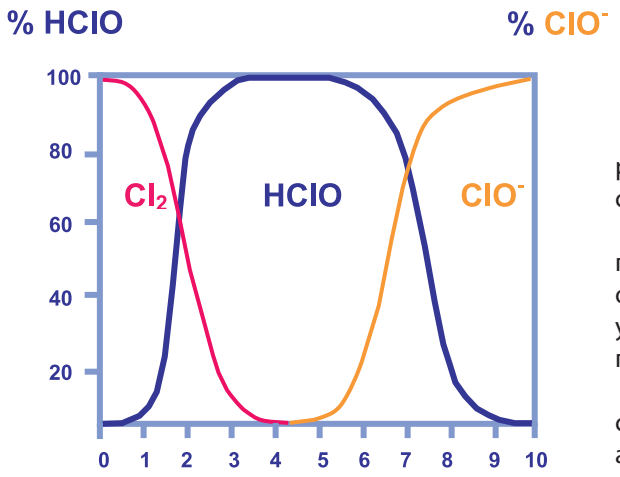


Рис. 4. Зависимость форм активного хлора от pH

В водном растворе хлора устанавливается равновесие:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HClO + Cl^- + H^+ \qquad (9)$$

При н.у. в насыщенном растворе гидролизуется около 30% растворённого хлора. Хлорноватистая кислота (HClO) относится к слабым кислотам $K_{дисс.} = 3 \cdot 10^{-8}$ при 25°C.

Гипохлоритион ClO- в значимых количествах образуется только при pH > 5.5. Т.к. гипохлорит-ион имеет отрицательный заряд, он окружен гидратной оболочкой, вследствие чего его радиус увеличивается и снижается способность к участию в окислении и проникновении сквозь стенки клеток.

Применяя буферный раствор с pH = 4.01, можно добиться существования в растворе практически только одной формы активного хлора в виде HClO (см. рис.4) , что существенно упрощает измерение его концентрации.

1.1.2.5. Влияние pH на формы CO_2

Значение pH оказывает влияние на формы существования в водных растворах большинства веществ, образующих многоосновные кислоты и основания. Так углекислый газ растворяясь в воде (1.75 г в 1 л воды при 25°C и нормальном давлении) образует слабую, двухосновную угольную кислоту;

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad (10)$$

которая диссоциирует в две ступени:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = 4.45 \cdot 10^{-7}$$

и

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = 4.69 \cdot 10^{-11}$$

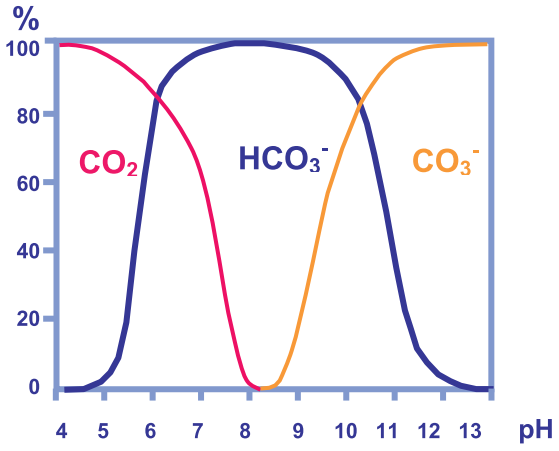


Рис. 5. Зависимость форм угольной кислоты от pH

Средние соли угольной кислоты называются карбонатами или углекислыми ($CaCO_3$ – карбонат кальция, углекислый кальций, тривиальное название - мел), кислые – гидрокарбонатами или бикарбонатами, или кислыми углекислыми ($Ca(HCO_3)2$ – гидрокарбонат кальция, бикарбонат кальция, кислый углекислый кальций).

Присутствие бикарбоната кальция в растворах, содержание тех или иных его форм (см. рис. 5), а также равновесие бикарбоната кальция с диоксидом углерода регулируется сложными законами, и нарушение равновесия может привести к растворению карбоната кальция или выпадению его в осадок.

Поддержка в растворе определённой концентрации бикарбоната кальция влияет на стабильность воды (см. п.2.3.3. Стабилизационная обработка воды).

Воду называют ***стабильной***, если она не вызывает коррозии поверхности металла, с которым она соприкасается, и не выделяет на поверхности металла осадков карбоната кальция.

В стабильной воде должно содержаться в растворенном состоянии соответствующее количество равновесного CO_2.

1.1.2.6. Влияние pH на формы существования фосфатов

Фосфорная или ортофосфорная кислота (трёхосновная) относится к сильным кислотам.

Константы диссоциации:

$K_1 = 7.52 \cdot 10^{-3}$

$K_2 = 6.31 \cdot 10^{-8}$

$K_3 = 1.26 \cdot 10^{-12}$

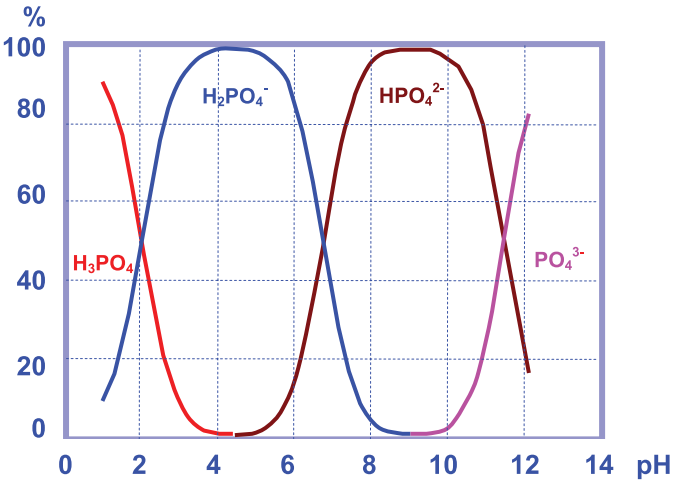


Рис. 6. Зависимость форм фосфорной кислоты от pH

Как видно из рисунка 6, при pH < 4 фосфорная кислота в значимых количествах существует в недиссоциированной форме, в виде H_3PO_4. Добавление к фосфорной кислоте других более сильных кислот, например азотной, подавляет диссоциацию первой. Это необходимо учитывать при проведении измерений концентрации смеси таких кислот с помощью электродов измерения pH или кондуктометрических измерений.

1.1.3. Взвешенные вещества

В любой природной воде, промышленных или бытовых сточных водах содержится некоторое количество примесей в нерастворенном виде. Нерастворимые в воде частицы подразделяют на ***взвеси*** и ***коллоиды***. ***Взвеси*** - присутствующие в воде вещества, размер частиц которых позволяет им оседать под действием силы тяжести. Такие примеси удаляются в процессе фильтрации, центрифугирования или отстаивания.

Коллоиды. Размер коллоидных частиц дисперсной фазы составляет 10^{-9}–10^{-7} м, т.е. лежит в интервале от нанометров до долей микрометров. Эта область превосходит размер типичной малой молекулы, но меньше размера объекта, видимого в обычном оптическом микроскопе. То есть такие загрязнения невозможно удалить методом обычной фильтрации [7].

В таблице 4 приведены различные типы коллоидных систем.

Таблица 4

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Наименование	Примеры
Жидкость	Газ	Жидкие аэрозоли	Туман
Твердое тело	Газ	Твердые аэрозоли	Дым, пыль
Газ	Жидкость	Пены	Мыльные пены
Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Молоко (М/В), масло (В/М)
Твердое тело	Жидкость	Золи	Жидкая глина, зубная паста
Газ	Твердое тело	Твердые пены	Пенополистирол
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Опал, жемчуг
Твердое тело	Твердое тело	Твердые суспензии	Окрашенные пластмассы

Взвешенные вещества имеют различный гранулометрический состав, который характеризуется их крупностью, выражаемой как скорость осаждения при определённой температуре (Таблица 5).

Таблица 5

Размер взвешенных веществ, мм	Гидравлическая крупность, мм/с	Время осаждения частиц на глубину 1 м
$2•10^{-4}$ - $1•10^{-6}$	$7•10^{-6}$	4 года
$1•10^{-3}$ - $5•10^{-4}$	$1.7•10^{-4}$ - $7•10^{-4}$	0.5 - 2 месяца
$27•10^{-4}$	$5•10^{-3}$	2 суток
$5•10^{-2}$ - $27•10^{-3}$	1.7 - 0.5	10 - 30 минут
0.1	7	2.5 минуты
0.5	50	20 с
1.0	100	10 с

При содержании в воде взвешенных веществ с условным диаметр частиц меньше $1 • 10^{-4}$ мм и концентрацией 2 – 3 мг/л, определение загрязненности воды производят по мутности воды.

1.1.4. Мутность и прозрачность

Мутность воды обуславливается присутствием тонкодисперсных взвешенных веществ. Наименьшая мутность воды водоемов наблюдается зимой, наибольшая - весной в период паводков, и летом, в период дождей, а также в результате развития мельчайших живых организмов и водорослей.

Мутность не просто отрицательно влияет на внешний вид воды. Высокая мутность, рассеивая свет, защищает микроорганизмы при ультрафиолетовом обеззараживании и стимулирует рост бактерий. Поэтому во всех случаях, когда производится дезинфекция воды с использованием УФ обработки, мутность должна быть минимальной.

В России мутность воды определяют фотометрическим методом (стандарт ISO 7027), сравнивая пробы исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результат измерений выражают в мг/дм^3 при использовании основной стандартной суспензии каолина или в ЕМ/дм^3 (единицы мутности на дм^3) при использовании основной стандартной суспензии формазина. Последнюю единицу измерения называют также Единица Мутности по Формазину (ЕМФ) или в западной терминологии FTU (formazine Turbidity Unit). 1FTU=1ЕМФ=1ЕМ/дм^3.

1.1.5. Запах

Характер и интенсивность запаха природной воды определяют органолептически. По характеру запахи делят на две группы:

- естественного происхождения (живущие и отмершие в воде организмы, загнивающие растительные остатки и др;
- искусственного происхождения (примеси промышленных и сельскохозяйственных сточных вод).

Интенсивность запаха оценивают по шестибалльной шкале. Запахи второй группы (искусственного происхождения) называют по определяющим запах веществам: хлорный, бензиновый и т.д.

1.1.6. Вкус и привкус

Характер и интенсивность вкуса и привкуса определяют органолептическим методом. Различают: солёный, кислый, сладкий и горький виды вкуса. Все остальные виды вкусовых ощущений называются привкусами. Интенсивность вкуса и привкуса определяют по пятибалльной системе.

1.1.7. Цветность

Цветность - показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды. Цветность обусловлена содержанием окрашенных соединений и выражается в градусах платинокобальтовой шкалы и определяется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами.

Также цветность определяется фотометрически - путём сравнения проб анализируемой воды с растворами, имитирующими цвет природной воды.

1.1.8. Минерализация

Минерализация (общая минерализация) – суммарное содержание (концентрация) всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ, которые определяют удельную электропроводность природной воды. Этот параметр также называют содержанием растворимых веществ или общим солесодержанием, так как растворенные в воде вещества, как правило, находятся именно в виде солей. К числу наиболее распространенных относятся неорганические соли (в основном бикарбонаты, хлориды и сульфаты кальция, магния, калия и натрия) и небольшое количество органических веществ, растворимых в воде.

Минерализация является одним из основных показателей качества воды.

В аналитической химии минерализация соответствует анализу «общая минерализация» (ПНДФ 14.1.2.114-97) или определение «сухого остатка» и измеряется в мг/дм^3 (см. п. 1.3.8).

Минерализация природных вод изменяется в широких пределах. Минерализация большинства рек имеет сезонный характер и меняется от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/л до сотен г/л (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Минерализация атмосферных осадков составляет от 3 до 60 мг/л.

Согласно ГОСТ 17403 - 72 природные воды по минерализации разделены на 4 группы:

- Пресные (до 1 г/кг *);
- Солоноватые (от 1 до 25 г/кг)
- Соленые (от 25 до 50 г/кг)
- Рассолы (более 50 г/кг)

Предел минерализации пресных вод – 1 г/кг – обусловлен тем, что более этого значения воды приобретают соленый или горько-соленый вкус.

Соленые воды отличаются от солоноватых тем, что при минерализации около 25 г/кг температура замерзания воды и температура наибольшей плотности морской воды совпадают, некоторые свойства воды при этом меняются.

Соленость более 50 г/кг характерна только для солёных озер и некоторых подземных вод.

1.1.9. Электропроводимость

Электропроводимость (электропроводность электролитов) – это способность электролитов проводить электрический ток при приложении электрического напряжения. В данном случае мы будем рассматривать водные растворы электролитов, к которым относятся растворы солей, кислот и оснований. В этих растворах в заметной концентрации присутствуют ионы: положительно заряженные - катионы и отрицательно заряженные – анионы, которые образуются вследствие электролитической диссоциации**. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью и являются проводниками второго рода, т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле, в отличие от электронной проводимости проводников первого рода.

Любой проводник, по которому течет электрический ток, обладает определённым сопротивлением R, которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S. Коэффициентом пропорциональности является удельное сопротивление материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см^2:

$$R = \frac{\rho l}{S} \text{ Ом} \qquad (11)$$

Единицей измерения электропроводности в системе СИ является сименс (siemens), обозначающийся - См (S), Математическое выражение $Ом^{-1} = кг^{-1} \cdot м-2 \cdot с^3 А^2$.

Различают **удельную электропроводность** (K - каппа) и **молярную (эквивалентную) электропроводность** (Λ - лямбда).***

** Здесь концентрации даны в граммах растворённой соли на кг раствора (рассола).*

*** **Электролитическая диссоциация** – полный или частичный распад молекул растворённого вещества на катионы и анионы [5].*

**** Согласно инструкции по электрохимической номенклатуре употребление термина «эквивалентная электропроводность» не рекомендуется и принимается «**молярная электропроводность**» (Λ - лямбда).*

1.1.9.1. Удельная электропроводность

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно **удельную электропроводность** – величину, обратную удельному сопротивлению, т.е. величину, обратную сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см^2, находящимися на расстоянии 1 см:

$$K = \frac{1}{\rho} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \qquad (12)$$

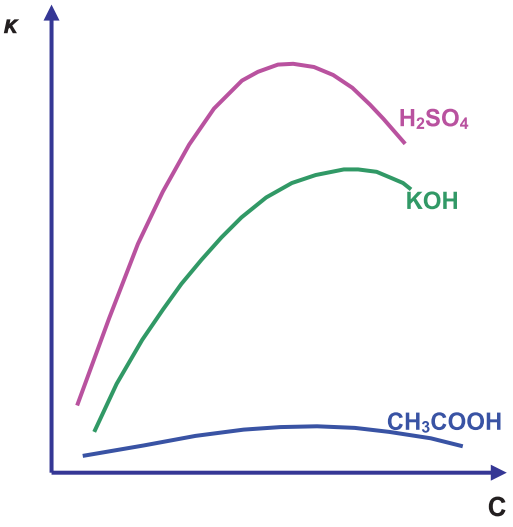


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации

Величина удельной электропроводности электролита зависит от природы электролита, температуры и концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников первого рода) с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.

На рис. 7. представлены зависимости удельной электропроводности от концентрации раствора.

Единицей измерения удельной электропроводности является сименс на метр (См/м), но чаще используются производные этой величины (мкСм/см). 1 См/м = 1 $Ом^{-1}м^{-1}$.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень чётко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов. С ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения.

Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие **молярной электропроводности раствора**.

1.1.9.2. Молярная электропроводность

Молярная электропроводность (эквивалентная электропроводность*) раствора Λ есть величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. С удельной электропроводностью «K» и молярной концентрацией раствора M молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\Lambda = \frac{1000\,K}{M} \text{ } Ом^{-1}см^{-2}моль^{-1} \qquad (13)$$

** **Эквивалентной электропроводностью** называется удельная электропроводность 1N раствора электролита: $\Lambda = 1000K / N$, где N - концентрация электролита в г-экв/л. Согласно инструкции по электрохимической номенклатуре Комиссии по электрохимии Международного союза чистой и прикладной химии – (IUPAC – ИЮПАК), употребление термина «эквивалентная электропроводность» не рекомендуется.*

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. с увеличением разведения раствора V = 1/M), достигая некоторого предельного значения Λ_0, называемого ***молярной электропроводностью при бесконечном разведении.***

Для слабого электролита такая зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора (см. рис.8)

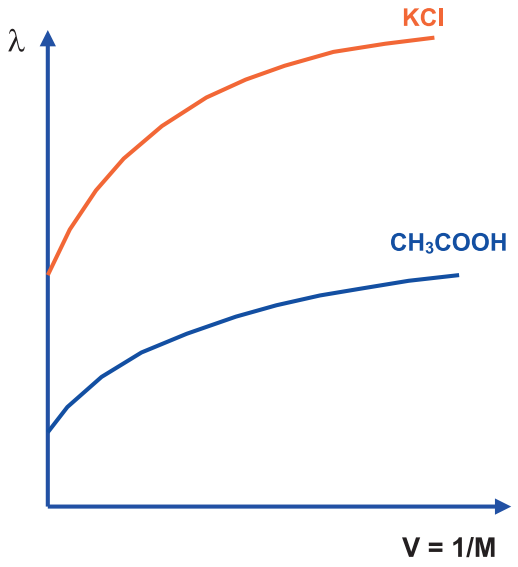


Рис. 8. Зависимость молярной электропроводности от разведения

Ф. Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов (предельное разбавление) каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и λ_0 является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона $K_0^+ + K_0^-$ (предельная ионная электропроводность) и сформулировал ***закон независимости движения ионов:***

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\Lambda_0 = K_0^+ + K_0^- \qquad (14)$$

1.1.9.3. Расчёт электропроводности

Используя формулу (13 и 14) и зная ионные электропроводности K ионов можно рассчитать электропроводности (K и Λ) любого раствора:

$$K = (K^+ + K^-)\, M /1000 \qquad (15)$$

Ионные электропроводности K и предельные ионные электропроводности наиболее часто встречающихся ионов в разбавленных растворах при 18°C представлены в таблице 6.

Таблица 6

Ион	Ионная электропроводность K $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ при концентрациях (моль/л)				Предельная ионная электропроводность K_0 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$
	0.0005	0.005	0.05	0.1	при бесконечном разбавлении при 25°C
½ Ca^{2+}	49.0	44.2	35.2	32.0	59.5
H^+	312	309	301	294	349.8
K^+	63.7	61.8	57.2	55.1	73.55
½ Mg^{2+}	43	39	31	28	53.05
Na^+	42.8	41.3	37.0	36.4	50.14
Cl^-	64.4	62.5	57.9	55.8	76.30
½ CO_3^{2-}	-	60	43	38	69.3
F^-	45.8	44.2	40	38	55.4
NO_3^-	60.8	58.8	53.3	50.8	71.46
OH^-	171	168	161	157	198.3
½ SO_4^{2-}	65.0	58.7	45	40	80.02
CH_3COO^-	-	-	-	-	40.9

Пример 8: Рассчитать удельную электропроводность (K) 0,0005 M раствора хлористого калия (KCl).

Решение: В водных растворах KCl диссоциирует на ионы K^+ и Cl^-. По справочнику [7] или по таблице 6 находим ионные электропроводности в разбавленных растворах при 18°C для:

0,0005 M концентрации ионов K^+ ; λ = 63.7 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$;

и 0,0005 M концентрации ионов Cl^- ; λ = 64.4 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$

Воспользуемся формулой (13), отсюда: $\kappa = (\lambda^K + \lambda^{Cl})\, M /1000 = (63.7 + 64.4) \cdot 0.0005/1000 =$

$6.405 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ (См/см) или 64.05 мкСм/см.

Формула расчёта удельной электропроводности раствора, состоящего из смеси различных ионов запишется следующим образом:

$$k = \Sigma \lambda i\, Mi /1000 \qquad (16)$$

Приведенный выше расчет верен только для растворов сильных электролитов. Для слабых электролитов необходимы дополнительные расчеты, связанные с константами диссоциаций и вычислением концентраций свободных ионов. Так, например, молярная электропроводность 0,001 М раствора уксусной кислоты $\Lambda = 41$ Ом$^{-1}$•см^2•моль$^{-1}$ (18 °С) [7], но по формуле (14) получим величину ≈ 351.9 Ом$^{-1}$•см^2•моль$^{-1}$.

Пример 9: Рассчитать удельную электропроводность (k) 0,001 М раствора уксусной кислоты (CH_3COOH).
Решение: В водных растворах слабая уксусная кислота диссоциирует на ионы H+ и CH_3COO-,

$CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$; константа диссоциации $K_{CH3COOH} = [H^+] \cdot [CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$

Для одноосновной кислоты $[H^+] = [CH_3COO^-] = x$. В растворах слабой кислоты концентрация диссоциированных молекул слишком мала по сравнению с общей её концентрацией, поэтому концентрацию $[CH_3COOH]$ принимаем равной М (М = 0.001моль/л).
Получаем: $KCH_3COOH = x^2 / M$,
$K_{CH3COOH} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ [7], концентрация кислоты по условию 0.001 М (или 0.001 г-экв/л). Находим концентрацию ионов:

$$x = [H^+] = [CH_3COO^-] = \sqrt{K_{CH3COOH} \cdot M} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.001} = 1.34 \cdot 10^{-4}$$

Зная концентрации ионов H^+ и CH_3COO^- и их ионные электропроводности $\lambda^{H+}0.001 = 311$ Ом$^{-1}$• см^2 • моль$^{-1}$ и $\lambda^{CH3COO-}0.001 \approx 40.9$ Ом$^{-1}$• см^2 • моль$^{-1}$, находим удельную электропроводность «k».

$k = (311 + 40.9) \cdot 0.001/1000 = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (См/см) или 352 мкСм/см.

Электропроводность воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Минеральную часть природных вод, как правило, составляют катионы: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и анионы: Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-.
Присутствие других ионов, например Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, NO^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, не сильно влияет на электропроводность, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах. По значениям электропроводности можно приближенно судить о минерализации воды. Так удельная электропроводность природных вод - варьирует от 30 до 1500 мкСм/см (минерализация от ≈ 10 до нескольких сотен мг/л.), а удельная электропроводимость атмосферных осадков с минерализацией от 3 до 60 мг/л составляет 10–120 мкСм/см.
Изучением электропроводности растворов занимается ***кондуктометрия.***

1.1.9.4. Кондуктометрия (от англ, conductivity - электропроводность и греч. metreo - измеряю) - совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности жидких электролитов, которая пропорциональна их концентрации. Достоинствами кондуктометрии являются:
- высокая чувствительность (нижняя граница определяемых концентраций ~10^{-4}-10^{-5} М);
- достаточно высокая точность (относительная погрешность определения 0,1-2%);
- простота методик измерения;
- доступность аппаратуры;
- возможность исследования окрашенных и мутных растворов;
- возможность автоматизации анализа.

Для измерения электропроводности водных растворов, коллоидных и некоторых других систем используется специальный прибор – **кондуктометр**.
Кондуктометр не относят к таким сложным приборам, при выборе которых надо учитывать множество параметров. Выбирая кондуктометр, следует учитывать только наличие термической компенсации и чувствительность измерений. Качественный прибор должен иметь дискретность (чувствительность) измерений в +/-0,1 мкСм/см. Кондуктометр может считаться универсальным, если имеет именно такую чувствительность. Это позволяет проводить прямой кондуктометрический анализ и применять кондуктометр для ***кондуктометрического титрования*** (см. п. 1.3.10.4).

1.1.10. Жесткость

Наличие в природной воде солей двухвалентных металлов, содержащих такие ионы как кальций - (Ca^{2+}), магний - (Mg^{2+}), стронций - (Sr^{2+}), барий - (Ba^{2+}), железо - (Fe^{2+} и Fe^{3+}), марганец - (Mn^{2+}) обуславливают её ***жёсткость***. Общее содержание в природных водах ионов кальция и магния несравнимо больше содержания всех других перечисленных ионов – и даже их суммы. Поэтому под ***общей жёсткостью*** понимают сумму количеств ионов кальция и магния. Различают жёсткость ***временную*** и ***постоянную***. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов кальция
($Ca(HCO_3)_2$) и, в меньшей степени магния ($Mg(HCO_3)_2$) и иногда $Fe(HCO_3)_2$. Временной она называется потому, что может быть устранена кипячением воды. Бикарбонаты при этом разрушаются и превращаются в нерастворимые карбонаты, которые оседают на стенках сосуда с образованием накипи.

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (17)$$

Постоянная жёсткость воды обусловлена наличием в ней карбонатов, сульфатов, хлоридов, реже наличием силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов.

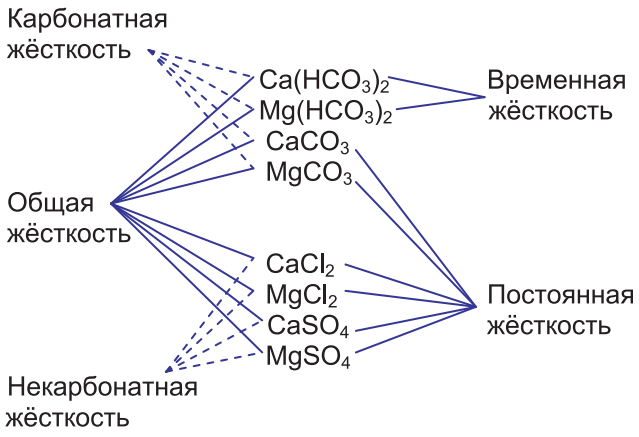


Рис. 9. Структура общей жёсткости воды

Помимо временной и постоянной жёсткости различают ещё ***карбонатную*** и ***некарбонатную*** жесткости, которую формируют только соли кальция и магния (рис. 9).

В РФ жесткость воды выражают суммой миллимолей ионов кальция и магния, содержащихся в одном литре воды (ммоль/л). ***1 ммоль/л*** равен молекулярной массе вещества выраженной в ***мг/л*** и разделенной на валентность. Проведя расчет, получим, что 1 ммоль/л отвечает содержанию в одном литре воды 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,1 мг/л Mg^{2+}. Полученные величины соответствуют отмененным единицам измерения жесткости воды: г-экв/л, мг-экв/л, мкг-экв/л, которыми, тем не менее, продолжают использоваться в России и странах СНГ*.

* Международная организация стандартов (ISO – ИСО) и Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC – ИЮПАК) соответственно в 1973 и в 1975 г. не включают в свои издания единицу измерения «грамм-эквивалент».

Градусы жесткости и ранее отсутствовали в рекомендациях этих организаций. И ИСО, и ИЮПАК, и Научный совет по аналитической химии АН СССР («Журнал аналитической химии», т. XXXXVII, вып. 5, с. 946–961) установили: ммоль – это количество вещества – в данном контексте – в растворе, которое содержит такое же количество структурных единиц, какое содержится в 12 г углерода12 (C_{12}). Принято: количество всех единиц (и реальных, и условных) измеряется в молях. Структурные реальные единицы: атомы, ионы, радикалы, электроны, молекулы, комплексы. Структурные условные единицы: эквиваленты веществ, например 1/2 Ca^{2+}, 1/2 SO_4^{2-} и т.д. Следовательно, численно «моль» равен «г-экв».

ГОСТ 6055-86 «Вода. Единицы жесткости» также однозначно устанавливает: единица жесткости – моль/м^3. Общая жесткость – сумма молярных концентраций эквивалентов ионов Ca (1/2 Ca^{2+}) и Mg (1/2 Mg^{2+}).

С 1 января 2005 г. действует ГОСТ Р 52029-2003 «Вода. Единица жесткости». ГОСТ распространяется на природную и питьевую воду. Этот ГОСТ определяет Жесткость воды как совокупность свойств, обусловленных концентрацией в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}), и в противоречие с правилами ИСО вводит новую единицу измерения жесткости воды – российский градус жесткости – °Ж, определяемый как концентрация щелочноземельного элемента численно равная ½ его моля в мг/дм^3 (г/м^3). При раздельном количественном определении ионов щелочноземельных элементов Жесткость воды Ж, °Ж, вычисляют по формуле

$$Ж = \Sigma(C_i/C_{iэ}),$$

где C_i - концентрация щелочноземельного элемента в пробе воды, мг/дм^3 (г/м^3);
$C_{iэ}$ - концентрация щелочноземельного элемента, численно равная 1/2 его моля, выраженная в мг/дм^3 (г/м^3).

По общей жёсткости природные воды классифицируют следующим образом:

- мягкие воды - жесткостью 0,5 - 1,0 ммол/л;
- умеренной жесткости - 1,0 - 4,0 ммол/л;
- жесткие воды - свыше 4,0 ммол/л.

Международные своды нормативов качества воды не нормируют жесткость воды – только отдельное содержание в воде ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

Соотношения национальных единиц жесткости воды, принятых в других странах, приведены в таблице 7.

Таблица 7

Страна	Обозначение единицы жесткости воды	Россия	Германия	Велико-британия	Франция	США
Россия	ммоль/л (°Ж)	1	2,80	3,51	5,00	50,04
Германия	°DH	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Велико-британия	°Clark	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франция	°F	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm	0,02	0,056	0,070	0,10	1

Примечание:
°Ж = 20,04 мг Ca^{2+} или 12,15 Mg^{2+} в 1 дм^3 воды; °DH = 10 мг CaO в 1 дм^3 воды; °F = 10 мг $CaCO_3$ в 1 дм^3 воды; ppm = 1 мг $CaCO_3$ в 1 дм^3 воды; °Clark = 10 мг $CaCO_3$ в 0,7 дм^3 воды.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах и в одной и той же реке может изменяться в течение года. Минимальная жесткость речной воды бывает во время паводка. Жесткость воды (одновременный забор воды) некоторых рек РФ составляет: р. Волга (в районе Саратова) - 5,9 ммоль/л, р. Дон - 5,6 ммоль/л, р. Енисей (г. Красноярск) - 1,3 ммоль/л, р. Нева (СПБ) - 0,5 ммоль/л.

Жесткость морской воды значительно выше, чем жесткость воды рек и озер. Так, например, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 ммоль/л, а среднее значение жесткости воды Мирового океана составляет 130,5 ммоль/л, в том числе на Ca^{2+} приходится 22,5 ммоль/л, на Mg^{2+} - 108 ммоль/л.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Накипь, даже при толщине слоя в 1 мм значительно снижает передачу теплоты стенками котла и ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она служит причиной образования вздутий и трещин в кипятильных трубах и на стенках самого котла. Жесткая вода не дает пены с мылом, затрудняет стирку, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот - пальмитиновой и стеариновой - переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот. Жёсткая вода также затрудняет варку пищевых продуктов.

В процессах электролитического получения гипохлорита натрия жёсткая вода способствует образованию отложений карбоната кальция на пластинах электролизёра, снижая срок его службы и увеличивая расход электроэнергии (см. п. 3.5.1.1.3.).

В системах измерения (измерительные ячейки типа AQC) значения pH, активного хлора и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) высокое содержание солей жёсткости в анализируемой воде также может быть причиной образования осадков на измерительном электроде и, как следствие, выхода его из строя (см. п. 2.3.3.).

Осаждение карбонатов кальция и магния в системах очистки воды также является серьезной причиной возникновения неисправностей данных систем. Осаждение и растворимость карбонатов является сложным процессом, зависящим от многих факторов: значения pH воды, содержания растворенного углекислого газа, концентрации карбонат-анионов, концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, присутствия других солей и температуры. Для защиты водопроводных труб и оборудования от коррозии и образования отложений следует предусматривать стабилизационную обработку воды, необходимость проведения которой устанавливается оценкой стабильности воды (см. п. 2.3.3. Стабилизационная обработка воды). Оценку стабильности воды надлежит производить на основании технологического анализа по методу «карбонатных испытаний». При отсутствии данных технологических исследований стабильность для оценки качества воды допускается определять по специальным методикам. Существует несколько методов определения стабильности воды: Тильманса, Ланжелье (диаграмма Гувера), Галлопэ, Франкуина и Мареко, Леграна и Пуарье и др. Из них наиболее широкое распространение получил метод Ланжелье. Метод Ланжелье регламентирован для применения СНиП 2.04.02-84 – в отсутствие экспериментально определенной стабильности воды по ГОСТ 3313-86.

Важным показателем при определении стабильности воды является ***щёлочность.***

1.1.11. Щёлочность воды

Щелочность воды – это суммарная концентрация содержащихся в воде анионов слабых кислот и гидроксильных ионов. Различают бикарбонатную (гидрокарбонатная) щелочность воды, карбонатную, гидратную, фосфатную, силикатную и др. – в зависимости от анионов слабых кислот, которыми обусловливается щелочность.

Щелочность природных вод, pH которых обычно < 8,5, обуславливается присутствием в воде бикарбонатов и карбонатов (см. рис. 6), иногда *гуматов**. Щелочность других форм появляется в процессах обработки воды.

Щёлочность определяется титрованием воды сильной кислотой (соляной, реже азотной кислотами) с известной концентрацией и выражается в ммоль/л (г-экв/л) (см.п. 1.1.1.3. и п. 1.3.11.).

Карбонат-ион (CO_3^{2-}) представляет собой слабое двухкислотное основание и может последовательно присоединять два иона водорода (H+):

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + H_2O \qquad (18)$$

$$HCO_3^- + H+ \leftrightarrow H_2CO_3 + H_2O \qquad (19)$$

Точке эквивалентности реакции (18) соответствует pH = 8.34. При этом получается раствор гидрокарбоната. Если в растворе одновременно присутствует и щёлочь в виде гидрат-ионов (OH-), то при pH = 8.34 они также практически полностью вступает в реакцию.

$$OH^- + H^+ = H_2O \qquad (20)$$

Таким образом, титруя исходный раствор кислотой до pH = 8.34, одновременно нейтрализуются гидрат-ионы и карбонат-ионы, переходя в гидрокарбонат-ионы. Индикатором в этом титровании служит фенолфталеин. Дальнейшее добавление кислоты приводит к превращению гидрокарбоната в свободную угольную кислоту (реакция 19). Точке эквивалентности соответствует pH = 4. Титрование в этом случае ведут с индикатором метиловым оранжевым.

На щёлочность воды оказывают влияние многие технологические процессы. Так для вод, подвергаемых обработке минеральными коагулянтами (сернокислым алюминием – $Al_2(SO_4)_3$, хлорным железом – $FeCl_3$ и т.п., следует учитывать снижение pH и щелочности воды вследствие гидролиза.

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3\,H_2SO_4 \qquad (21)$$

** Гуматы – соли гуминовой кислоты. Гуминовые кислоты - органические вещества, извлекаемые из природных продуктов, в основном торфа и представляющие собой сложную смесь соединений разного состава, свойств и строения. Гуминовые кислоты влияют на органолептические свойства воды (запах, цвет), ускоряют коррозию металла, оказывают отрицательное влияние на развитие водных микроорганизмов, влияют на химический состав воды, снижают содержание кислорода, влияют на ионные и фазовые равновесия.*

Как побочный продукт процесса коагуляции, в результате гидролиза сульфата алюминия, образуется серная кислота, которая приводит к переходу карбонатной жесткости в некарбонатную ($CaSO_4$):

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2\,H_2O + CO_2\uparrow \qquad (22)$$

Кислота должна присутствовать в стехиометрическом количестве. Недостаток её способствует выпадению осадка, а избыток – коррозии оборудования.

При подкислении в дополнение к разрушению потенциального накипеобразователя $Ca(HCO_3)_2$ выделяется CO_2, который стабилизирует оставшуюся часть гидрокарбоната кальция. Процесс подкисления нежелателен при большой щелочности воды, так как при этом значительно повышается концентрация сульфатов и возникает опасность образования отложений сульфатов ($CaSO_4$).

Избыток кислоты влияет на органолептические свойства воды (запах, цвет), ускоряет коррозию оборудования, оказывают отрицательное влияние на развитие водных микроорганизмов, влияют на химический состав воды, снижают содержание кислорода.

1.1.12. Растворённый кислород

Поступление кислорода в водоемы происходит вследствие растворения его при контакте с воздухом (абсорбции), а также в результате фотосинтеза водными растениями. Содержание растворенного кислорода в воде зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, минерализации воды и пр. В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/л. В артезианской воде кислород практически отсутствует.

1.1.13. Вредные вещества в воде водных объектов

Основным источником загрязнения водоёмов являются бытовые сточные воды и стоки промышленных предприятий. По СНиП 4630-88 водоёмы считаются загрязнёнными, если показатели состава и свойств воды в них изменились под прямым или косвенным влиянием производственной деятельности и бытового использования населением. Критерий загрязнённости воды – ухудшение качества вследствие изменения органолептических свойств и появления веществ, вредных для человека, животных, птиц рыб, кормовых и промысловых организмов, а также увеличение температуры воды, изменяющей условия для нормальной жизнедеятельности водных организмов.

Водопользование различают двух категорий:

первая категория – использование водного объекта в качестве источника централизованного или нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также водоснабжения предприятий пищевой промышленности;

вторая категория – использование водного объекта для купания, спорта и отдыха населения, а также использование водных объектов в черте населённых мест.

Основными элементами водно-санитарного законодательства являются гигиенические нормативы или **ПДК - предельно допустимые концентрации**, при которых вещества не оказывают прямого или опосредованного влияния (при воздействии на организм в течение всей жизни) и не ухудшают гигиенические условия водопользования.

Лимитирующий признак вредности учитывается при одновременном содержании нескольких вредных веществ. В случае присутствия в воде нескольких веществ I и II классов опасности сумма отношений их концентраций (C_1, C_2 …. C_n) каждого из веществ в водном объекте к соответствующим ПДК не должна превышать единицы:

$$C_1/ПДК_1 + C_2/ПДК_2 + C_n/ПДК_n \leq 1$$

Состав и свойства воды водных объектов не должны превышать соответствующих нормативов.

Как уже было сказано выше минеральный состав природной воды обуславливается наличием солей двухвалентных металлов, содержащих, в основном, такие ионы как кальций - (Ca^{2+}), магний - (Mg^{2+}), стронций - (Sr^{2+}), железо - (Fe^{2+} и Fe^{3+}), марганец - (Mn^{2+}).

1.1.13.1. Железо

Вода с высоким содержанием железа обладает неприятным вкусом и желтоватым оттенком. Использование такой воды в производственных процессах (текстильная промышленность, производство бумаги и т.д.) недопустимо, так как приводит к появлению ржавых пятен и разводов на готовой продукции. Ионы железа и марганца загрязняют ионообменные смолы в процессе умягчения воды для тепло-энергетического оборудования, поэтому проведению большинства ионообменных процессов должна предшествовать стадия обработки воды для их удаления.

Также железо является источником образования железосодержащих накипных отложений на поверхностях нагрева. В воде, поступающей на обработку в электродиализные, магнитные аппараты – всегда лимитируется содержание железа.

Очистка воды от соединений железа в ряде случаев довольно сложная задача, которая может быть решена только комплексно. Это обстоятельство в первую очередь связано с многообразием форм существования железа в природных водах. Для определения наиболее эффективного и экономически целесообразного способа, как правило, проводят технологические изыскания по удалению железа.

В соответствии с требованиями СНиП 2.04.02-84 метод обезжелезивания воды, расчетные параметры и дозы реагентов следует принимать на основе результатов технологических изысканий, выполненных непосредственно у источника водоснабжения.

1.1.13.2. Марганец

Марганец относится к весьма распространённым в природе элементам (содержание в земной коре 0.03%) [4] и обычно встречается вместе с железом. Содержание марганца в подземных и поверхностных водах, бедных кислородом, достигает нескольких мг/л.

1.1.13.3. Алюминий

Алюминий привносится в воду в процессе коагуляции в виде сульфата или оксихлорида алюминия. При неправильно организованном процессе, алюминий остаётся в воде и отрицательно влияет на дальнейший процесс водоподготовки или очистки, в частности на ионообменные процессы.

1.1.13.4. Аммоний

Иногда ионы аммония специально вводят в воду перед её обработкой хлорсодержащим реагентом. Этот технологический приём называется хлораммонизацией воды.

Обеззараживающим агентом в этом случае являются образующиеся в воде моно- и дихлорамины (неорганический связанный хлор):

$$NH_4^+ + ClO^- \rightarrow NH_2Cl + H_2O \qquad (23)$$

$$NH_2Cl + ClO^- \rightarrow NHCl_2 + OH^- \qquad (24)$$

Это делается для предотвращения образования хлорфенолов, которые могут образовываться при взаимодействии свободного хлора с органическими веществами класса фенолов содержащимся в воде, и обеспечения продолжительного обеззараживающего действия агента для предотвращения вторичного загрязнения воды по микробиологическим показателям при ее транспортировке по городским водопроводным сетям.

При увеличенном количестве аммиака в паре и в присутствии кислорода усиливается коррозия медесодержащих сплавов конструкций теплообменников.

ПДК некоторых веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения а также их класс опасности представлены в таблице 8 [8].

Таблица 8

Наименование вещества	ПДК мг/л	Класс опасности	Наименование вещества	ПДК мг/л	Класс опасности
Алюминий	0.5	2	Сульфиды	отсутствие	3
Алюминия оксихлорид	1.5	3	Нитраты (по NO_3^-)	45.0	3
Аммиак (по азоту)	2.0	3	Нитриты (по NO_2^-)	3.3	2
Железо	0.3	3	Фтор	1.5	2
Железо хлорное	0.9	4	Сульфаты (по SO_4^{2-})	500	4
Марганец	0.1	3	Хлориды (по Cl^-)	350.0	4
Медь	1.0	3			
Натрий	200.0	2	Хлор активный (с учётом хлоропоглощаемости воды водоёмов)	отсутствие	3
Стронций (стабильный)	7.0	2			

1.1.13.5. Органические вещества

К органическим примесям воды относятся:

• **растворенные примеси:** гуминовые кислоты и их соли, примеси промышленного происхождения, аминокислоты и белки;

• **нерастворенные примеси:** гуматы кальция, магния, железа, жиры различного происхождения, микроорганизмы.

Как правило, содержание органических веществ в воде определяется по окисляемости воды, содержания органического углерода и биохимической потребности в кислороде.

Окисляемостью называется величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей. Окисляемость пересчитывается в миллиграммы кислорода и выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 $дм^3$ воды (мгО/л).

Существует несколько методик определения окисляемости воды: перманганатная ($KMnO_4$), бихроматная ($K_2Cr_2O_7$), иодатная (KIO_3) , броматная ($KBrO_3$), но как правило, применяются две первые методики.

Вышеуказанные окислители действуют не только на органические примеси воды, но и на неорганические, такие как ионы Fe^{2+}, S^{2-}, NO^{-2}. В поверхностных водах преобладают органические примеси, а в подземных водах (артезианских) их практически нет. Для поверхностных малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость, в более загрязненных водах определяют, как правило, бихроматную окисляемость (ХПК) - химическое потребление кислорода. Показатель ХПК даёт более правильное представление о содержании в воде органических веществ, так как при определении ХПК окисляется около 90% органических примесей, а при определении перманганатной окисляемости – 30–50%.

В англоязычной литературе ХПК обозначают термином COD (Chemical Oxygen Demand), в немецкой литературе – CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf). При анализе на ХПК наиболее надежные результаты получаются при ХПК = 300–600 мгО/л.

1.1.14. Окислительно-восстановительный потенциал

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) E, называемый также редокс-потенциал (от английского RedOx - Reduction/Oxidation), характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, т.е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов*.

Чем больше величина ОВП, тем окислительные свойства вещества выражены сильнее и наоборот. Различают ***окислительную, переходную окислительно-восстановительную*** и ***восстановительную*** среды.

Подземные воды классифицируются:

ОВП > +(0,1–1,15) В – окислительная среда. В воде присутствует растворенный кислород, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Mo^{2+} и др.

ОВП – 0,0 до +0,1 В – переходная окислительно-восстановительная среда, характеризуется неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием кислорода и сероводорода, а также слабым окислением и слабым восстановлением разных металлов;

ОВП < 0,0 – восстановительная среда; в воде присутствуют сероводород и металлы Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{2+} и др.

* Рассмотрим несколько реакций:

Реакция нейтрализации щёлочи кислотой ($Na^+(OH)^- + H^+Cl^- = Na^+Cl^- + H^+(OH)^-$) не является окислительно-восстановительной реакцией, так как ни один из ионов, участвующих в этой реакции, не поменял своего заряда, а значит не принял или не передал ни одного электрона.

Процесс ржавления железа при воздействии кислорода воздуха и воды суммарно запишется следующим образом:

$4\,Fe^0 + 3\,O_2^0 + 2\,H_2O = 2\,(Fe_2^{3+}O_3^{2-} \cdot H_2O)$

$3 \mid O_2 + 4\bar{e} = 2\,O^{2-}$

$4 \mid Fe^0 - 3\bar{e} = Fe^{3+}$

Здесь железо и кислород изменили свои заряды.

Соединение, содержащее элемент, способный приобретать электроны и, следовательно, уменьшать свою положительную валентность, называется **окислителем**. В нашем случае это кислород, он принимает 4ē.

Соединение, содержащее элемент, способный терять электроны, т.е. увеличивать свою положительную валентность и терять отрицательную валентность, называется **восстановителем**. Железо теряет 3ē и увеличивает свой положительный заряд.

Если соединение или элемент одновременно и приобретает и теряет электроны, то такая реакция называется реакцией диспропорционирования.

Рассмотрим реакцию растворения газообразного хлора в воде:

$Cl_2^0 + H^+(OH)^- = H^+Cl^- + H^+(ClO)^-$,

здесь нейтральная молекула хлора диспропорционирует с образованием отрицательно заряженного иона Cl^-, при этом один атом хлора принимает один электрон: $Cl^0 + 1\bar{e} = Cl^-$, а второй атом хлора отдаёт один электрон: $Cl^0 - 1\bar{e} + H_2O = ClO^- + 2H^+$ с образованием гипохлорит-иона, атом хлора в котором имеет заряд +1: $(Cl+O^{2-})^-$.

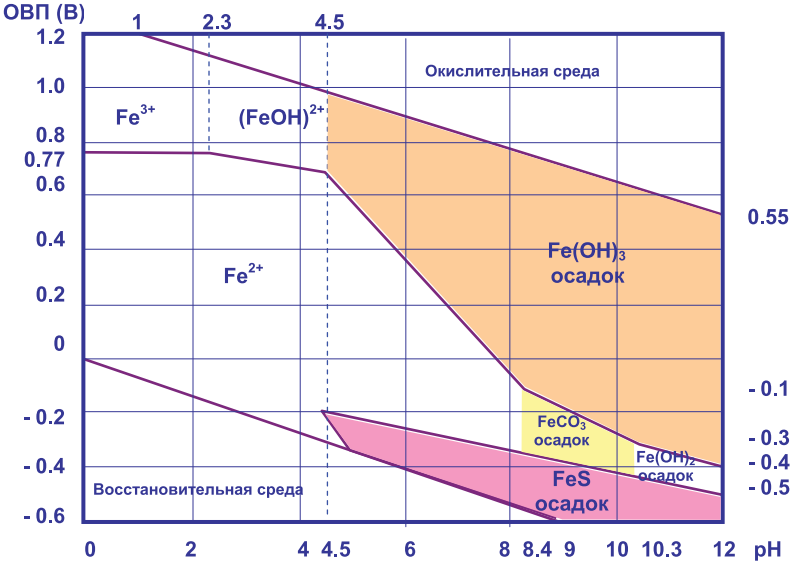


Рис. 10. Диаграмма Пурбэ состояния железа в подземных водах

ОВП вместе с pH, температурой и содержанием солей в воде характеризует состояние стабильности воды. В частности этот потенциал необходимо учитывать при определении стабильности железа в воде. Зная значения pH и ОВП, можно по диаграмме Пурбэ (рис. 10) установить формы существования соединений и элементов Fe^{2+}, Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeCO_3$, FeS, $(FeOH)^{2+}$.

При обработке дезинфектантами воды бассейнов ОВП является одним из основных параметров контроля качества воды. В частности потому, что позволяет оценить эффективность обеззараживания воды. В таблице 9 приведены продолжительности жизни типичных микроорганизмов от величины ОВП.

Таблица 9

ОВП, мВ	450 - 500	500 - 550	550 - 600	700 - 750	750 - 800
Время жизни E-Coli, мин.	167	6	1,7	0,2	0.05

ОВП зависит от процесса, в котором участвует вещество, являясь окислителем или восстановителем, а процесс, в свою очередь, зависит от pH среды, в которой он протекает. В таблице 10 приведены стандартные электродные потенциалы (E°,B) электродных процессов в водных растворах [9] наиболее часто употребляемых дезинфектантов. В отличии от ОВП значения стандартных электродных потенциалов измеряются при 25°C, нормальном атмосферном давлении (101.325 кПа) и отнесены к потенциалу стандартного водородного электрода.

Так довольно сильный окислитель, как перманганат калия ($KMnO_4$) в нейтральной среде имеет потенциал *E°= 600 мВ* ,а в кислой *E°= 1690 мВ* .

Таблица 10

Дезинфектант	Среда	Электродный процесс	E°, В
Озон	нейтральная	$O_3 + H_2O + 3\bar{e} = O_2 + 2OH^-$	1.24
	кислая	$O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = O_2 + H_2O$	2.07
	сильно кислая	$O_3 + 6H^+ + 6\bar{e} = 3H_2O$	1.51
Перекись водорода	кислая	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O$	1.78
Кислород	нейтральная	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$	0.40
	сильно кислая	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	1.23
Перманганат калия	нейтральная	$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$	0.60
	кислая	$MnO_4^- + 4H^+ + 3\bar{e} = MnO_2 + 2H_2O$	1.69
Диоксид хлора	нейтральная	$ClO_2 + 2H_2O + 5\bar{e} = Cl^- + 4OH^-$	0.85
	кислая	$ClO_2 + 5H^+ + 5\bar{e} = HCl + 2H_2O$	1.44
	кислая	$ClO_2 + 4H^+ + 5\bar{e} = Cl^- + 2H_2O$	1.51
	сильно кислая	$ClO_2 + 8H^+ + 8\bar{e} = Cl_2 + 4H_2O$	1.55
Хлор	слабо кислая	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,36
Гипохлорит-ион	нейтральная	$2ClO^- + 2H_2O + 2\bar{e} = Cl_2 + 4OH^-$	0.4
	нейтральная	$ClO^- + H_2O + 2\bar{e} = Cl^- + 2OH^-$	0.88
Хлорноватистая кислота	кислая	$HClO + H^+ + 2\bar{e} = Cl^- + H_2O$	1.49
	сильно кислая	$2HClO + 2H^+ + 2\bar{e} = Cl_2 + H_2O$	1,63

1.1.15. Микробиологические показатели воды

Микробиологическими показателями загрязнения воды являются микроорганизмы, которые делятся на катаробов и сапробов. ***Катаробы*** – это микроорганизмы, населяющие чистые ключевые воды. ***Сапробы*** – микроорганизмы, населяющие все остальные пресные воды. Комплекс физиологических свойств данного организма, обусловливающий его способность развиваться в воде, загрязненной органическими веществами называется ***сапробностью***. Величину (индекс) сапробности рассчитывают исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов микроорганизмов населяющих данный водный объект (см. п. 1.3.17. (титр и индекс)).

Уровень загрязненности и класс чистоты водных объектов в зависимости от микробиологических показателей представлены в таблице 11.

Таблица 11

Класс чистоты	Характеристика класса	Общее число бактерий, 10^6 клеток	Число спрофильных бактерий, 1000 клеток/мл	Отношение общего числа бактерий к числу сапрофильных бактерий
1	Очень чистая	< 0,5	< 0,5	≤ 1000
2	Чистая	от 0,5 до 1,0	от 0,5 до 5,0	> 1000
3	Умеренно загрязненная	> 1,0 до 3,1	> 5,1 до 10,0	> 1000 до 100
4	Умеренно загрязненная	> 3,1 до 5,0	> 10,0 до 50,0	< 100
5	Грязная	> 5,0 до 10,0	> 50,0 до 1000	< 100
6	Очень грязная	> 10,0	> 1000	< 100

Знание микробиологических показателей загрязнения воды весьма актуально для многих отраслей промышленности. Требования к воде в различных организациях существенно отличаются. Они регламентируются соответствующими ГОСТами, техническими условиями (ТУ) и другими нормативными документами. Так при эксплуатации бассейнов разрабатывается программа производственного контроля, которая согласовывается с главным врачом центра Госсанэпиднадзора, в соответствующей административной территории и утверждается руководителем организации, эксплуатирующей плавательный бассейн. Помимо физико-химических показателей воды пресную или морскую воду, находящуюся в ванне, анализируют согласно **СанПиН 2.1.2.1188-03** на микробиологические и паразитологические показатели (см. табл. 12)

Таблица 12

Наименование микробиологических показателей	Норматив
Основные:	
Общие колиформные бактерии в 100 мл	Не более 1
Термотолерантные колиформные бактерии в 100 мл	отсутствие
Колифаги в 100 мл	отсутствие
Золотистый стафилококк (Staphylococcus aureus) в 100 мл	отсутствие
Дополнительные:	
Возбудители кишечных инфекций	отсутствие
Синегнойная палочка (Pseudomonas aeruginosa) в 100 мл	отсутствие
Паразитологические показатели:	
Цисты лямблий (Giardia intestinalis) в 50 л	отсутствие
Яйца и личинки гельминтов в 50 л	отсутствие

Питьевая вода должна по своим микробиологическим и паразитологическим показателям соответствовать требованиям **СанПиН 2.1.4.10749 – 01**, представленным в таблице 13.

Таблица 13

Показатели	Единицы измерения	Норматив
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общее микробное число (ОМЧ)	Число образующих колоний бактерий в 1 мл	Не более 50
Колифаги	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфитредуцирующих клостидий	Число спор в 20 мл	Отсутствие
Цисты лямблии	Число цист в 50 мл	Отсутствие

1.2. Нормативы качества воды

Нормирование качества воды (не только питьевой) не стоит на месте и с годами включает всё новые и новые показатели. Если число нормируемых химических веществ и показателей в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения было 6 в 1954 г; 420 в 1973-м; 951 в 1982 г; 1345 в 1988-м г., то в настоящее время – согласно ГН 2.1.5.1315-03 и ГН 2.1.5. 1316-03 – в питьевой воде оно составило около 1500 веществ. Развитие аналитической химии, внедрение новых и усовершенствование старых методов анализа ведёт, с одной стороны, к увеличению количества нормируемых показателей, с другой, к ужесточению норм и снижению ПДК.

Так как к разработке нормативов качества воды по одному и тому же объекту нормирования привлекались разные ведомства, то зачастую возникают противоречия, когда пользователь выбирает более «мягкую» для себя норму, а контролирующие службы действуют в рамках более «жёстких» норм. Нормы часто, корректируются, заменяются новыми, причём не всегда удачно.

В таблице 14 приведен перечень стандартов качества природной воды и воды для коммунально-бытовых и разных производственных потребителей наиболее часто применяемый в процессах дозирования и дезинфекции.

Таблица 14

Статус и номер документа	Наименование	Субъект утверждения норматива, год утверждения, время начала действия норматива
N 74-ФЗ от 03.06.2006	“ВОДНЫЙ КОДЕКС РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ”	Принят ГД ФС РФ 12.04.2006
N 7-ФЗ от 10.01.2002	ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН “ОБ ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ”	Принят ГД ФС РФ 20.12.2001
ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85)	“Качество вод. Термины и определения”	Введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 29 октября 1986 г. N 3306

ГОСТ 25150-82	КАНАЛИЗАЦИЯ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	Утверждён и введён в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 февраля 1982 г. № 805 срок введения установлен с 01.07.83
ГОСТ 25151-82 (СТ СЭВ 2084-80)	“Водоснабжение. Термины и определения”	Утверждён и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 25 февраля 1982 г. N 830
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ ГОСТ 30813-2002	ВОДА И ВОДОПОДГОТОВКА Термины и определения	ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)
САНПИН 2.1.4.1175-02	ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ВОДЫ НЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ. САНИТАРНАЯ ОХРАНА ИСТОЧНИКОВ	Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 25 ноября 2002 г. N 40
СанПиН 2.1.4.1175-02	“О введении в действие санитарных правил “Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников.СанПиН 2.1.4.1175-02”	Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 25 ноября 2002 г. N 40; с 1 марта 2003 г.
ГОСТ 2761-84	“Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора”	Утверждён и введен в действие постановлением Госстандарта СССР от 27 ноября 1984 г. N 4013
ГОСТ 2874-82*	Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством	
СанПиН 2.1.4.1074-01	“Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества”	Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26 сентября 2001 г. N 24
ГН 2.1.5.1315-03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	Начало действия: 15.06.2003 Утверждён: 27.04.2003 Главный государственный санитарный врач РФ
МДС 40-3.2000	Методические рекомендации по обеспечению выполнения требований санитарных правил и норм СанПиН 2.1.4.559-96 “Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества” на водопроводных станциях при очистке природных вод	Начало действия: 31.03.2000 Утверждён: 31.03.2000 Постановление 24
СанПиН 2.1.2.1331-03	“Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды аквапарков”	Утверждён постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28 мая 2003 г. Дата введения 30 июня 2003 г
Методические указания МУ 2.1.2.694-98	“Использование ультрафиолетового излучения при обеззараживании воды плавательных бассейнов”	Утверждён Главным государственным санитарным врачом РФ 2 апреля 1998 г. Дата введения: с 02.06.98.
ГОСТ 13273-88	Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Технические условия	Начало действия: с 01.01.89

СНиП 2.04.02-84	«СТАБИЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ВОДЫ И ОБРАБОТКА ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛЬНЫХ И ЧУГУННЫХ ТРУБ»	
СанПиН 2.1.2.1188-03	«Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества от 1 мая 2003 г.	
СанПиН 2.1.4.544-96	Требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников Санитарные правила и нормы	
МУК 4.2.1018-2001 (вместо МУК 4.2.671-97)	Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания	Минздрав России. 2001 г.
МУК 4.2.964-2000 (вместо МУК 4.2.668-97)	Санитарно-паразитологическое исследование воды хозяйственного и питьевого использования. Методические указания	Минздрав России. 2000 г.
МУ 2.1.4.1057-2001	Организация внутреннего контроля качества санитарно-микробиологических исследований	Минздрав России 2001 г.
ГОСТ 18963-73* (вместо ГОСТов 5215-50 и 5216-50)	Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа	Госстандарт СССР. 1973, 1982, 1985 гг. С 01.01.1974 г.
ГОСТ 24849-81	Вода питьевая. Полевые методы санитарно-микробиологического анализа	Госстандарт СССР. 1981 г. С 01.07.1982 г.
МУ 2.1.4.1057-2001	Организация внутреннего контроля качества санитарно-микробиологических исследований воды. Методические указания	Минздрав России. 2001 г.
МУК 4.2.1018-2001 (вместо МУК 4.2.671-97)	Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды. Методические указания	Минздрав России. 2001 г.
МУК 4.2.796-99	Методы санитарно-паразитологических исследований воды. Методические указания	Минздрав России. 1999 г.

В работе [10] представлен практически исчерпывающий перечень нормативных документов а также информация об организации нормирования качества воды и противоречиях в нормах.

Знание и соблюдение нормативных документов позволит выявить и устранить ошибки, допущенные при проектировании и монтаже оборудования, поможет избежать несоответствующей эксплуатации оборудования, выявить и устранить технологические недостатки, что, в конечном счёте, положительно скажется на работе всего комплекса.

1.3. Контроль качества воды

Развитие промышленного производства в целом, получение новых видов материалов и веществ, в том числе и для обработки воды, увеличение потребления воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения требует усиления контроля качества воды. Исследованием химического состава веществ занимается аналитическая химия. Анализ веществ разделяется на: ***качественный анализ*** - определение присутствия тех или иных элементов в соединениях или соединений в смесях, и, ***количественный анализ*** – определение относительных количеств элементов в соединениях и химических соединений в смесях.

Типичным примером качественного анализа является определение присутствия ионов H^+ или OH^- (кислота или щёлочь) в растворе с использованием индикатора – спиртового раствора фенолфталеина. В кислой среде бесцветный раствор фенолфталеина остаётся без изменения, а в разбавленных растворах щелочей он приобретает пурпурную окраску. С увеличением концентрации щёлочи окраска раствора исчезает.

Самым простым примером количественного анализа может служить определение pH с использованием универсальной индикаторной бумаги, позволяющей определить концентрацию ионов H^+ или OH^- с точностью до единиц pH.

Знание принципов контроля качества воды, нормативных документов, а также основных методик выполнения измерений поможет грамотно провести настройку и калибровку оборудования, выявить и устранить технологические недостатки, найти понимание и общаться «на равных» с представителями аналитической лаборатории или ЦЗЛ Заказчика.

1.3.1. Нормативные документы контроля качества воды

Существует большое количество нормативных документов с методиками анализа воды разработанных и составленных разными организациями. Просмотр этих документов, методик анализов дает основание утверждать, что многие методики дублируют друг друга [10].

К нормативным документам относятся ГОСТы (Государственные стандарты), ПНД Ф (Природоохранные нормативные документы федеративные), МВИ (Методика выполнения измерений), РД (Руководящий документ), МУ (Методические указания) и т.п. По мере развития российских аналитических лабораторий, приобретения ими современного оборудования, ускоряется и переход к использованию единых методик, рекомендуемых ИСО*.

* Система стандартов менеджмента качества разработана Техническим комитетом ТК 176 Международной Организацией по Стандартизации (ISO, International Organization for Standardization).

В России новые стандарты ISO 9001:2000 утверждены в качестве Национальных стандартов (ГОСТ) с 15 августа 2001 г. Поэтому в настоящее время в Российской Федерации действует абсолютно идентичная международным стандартам серии ISO 9001 версии 2000 года серия стандартов ГОСТ Р ИСО 9000 версии 2001 года.

Последняя версия стандарта ГОСТ Р ИСО 9001 - **ГОСТ Р ИСО 9001-2008** - официально вступила в силу 13 ноября 2009 года.

Стандарты ИСО с 1 ноября 2002 г. действуют в России. Введены:

- ГОСТ Р 5725-1-2002 – Р 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».
- ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Часть 1. Основные положения и определения;
- ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений;
- ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений;
- ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений;
- ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений;
- ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Часть 6. Использование значений точности на практике.

Стандарты ИСО методов анализа воды можно непосредственно применять в лабораториях России («Питьевая вода», 2003, № 1, с. 2–4).

Ниже приведен, наиболее часто применяемый в процессах водоподготовки и дезинфекции, перечень стандартов (ГОСТов) на питьевую воду, устанавливающих методы определения тех или иных параметров, содержания веществ, порядок и перечень проводимых операций.

- ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка.
- ГОСТ 18165-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.
- ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора.
- ГОСТ 18293-72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра.
- ГОСТ 18301-72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного озона.
- ГОСТ 18309-72 Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.
- ГОСТ 18826-73 Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов.
- ГОСТ 18963-73* Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа.
- ГОСТ 19355-85 Вода питьевая. Методы определения полиакриламида.
- ГОСТ 23950-88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
- ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб.
- ГОСТ 3351-74* Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
- ГОСТ 4011-72* Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
- ГОСТ 4151-72* Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.
- ГОСТ 4152-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка.
- ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.
- ГОСТ 4245-72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
- ГОСТ 4388-72* Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.
- ГОСТ 4389-72 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
- ГОСТ 4974-72 Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.
- ГОСТ 8.450-81 Шкала окислительных потенциалов водных растворов.

1.3.2. Представление результатов испытания воды

1.3.2.1. Протокол испытаний воды

В протоколе испытаний воды указывается тип источника водоснабжения: поверхностный (река, озеро, море, водохранилище, пруд, включаются также безнапорные скважины, колодцы, ключи и т.п.), напорный артезианский и тип системы оборотного водоснабжения. Из подземных источников водоснабжения пробы должны отбираться в течение 1 года в характерный в данном климатическом районе период по две пробы. Интервал отбора проб – не менее 24 ч.

Если вода поверхностная, то в каждой пробе необходимо 12 анализов. Пробы отбираются ежемесячно, за год, предшествующий году проектирования. Для каждого анализа также должны отбираться две пробы с интервалом отбора не менее 24 ч.

Пример представления результатов испытаний проб воды для бассейна представлен на рисунке 11.

ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

_____
(наименование лаборатории)

Юридический адрес _____
Фактический адрес_____
Аккредитована_____
№ аккредитации_____

Срок действия до XX.XX.2010 г.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель
_____XXXXXX
«___»_____2010 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № XXXXX

«___»_____2010 г.

Объект испытаний вода чаши бассейна
Проба отобрана Заказчиком/Исполнителем, др.
Заявитель _____
Место отбора проб город XXXXXXX, ООО «XXXXXX»
Дата отбора проб XX.XX.2010 г.
Дата поступления на испытание XX.XX.2010 г.
Срок проведения испытания с XX.XX. по XX.XX. 2010 г.

Результаты испытаний:

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя		НД на метод испытаний
			Норматив*	Полученное после испытания	
1	2	3	4	5	6
1	Водородный показатель	ед. pH	6.5 – 9.0	7.32	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97
2	Общая минерализация	мг/дм^3	1000	334	ПНД Ф 14.1:2.114-97
3	Жёсткость общая	°Ж	7	6.34	ГОСТ Р 52407-2005
4	Запах	балл	не более 3	3	ГОСТ 3351-74
5	Мутность	мг/дм^3	не более 2	< 0.25	ГОСТ 3351-74
6	Цветность	град.цв.	не более 20	1	ГОСТ 52769-2007
7	Перманганатная окисляемость	мг O_2/дм^3	5.0	0.64	ПНД Ф 14.2:4.154-99
8	Железо общее	мг/дм^3	0.3	0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
9	Железо растворённое	мг/дм^3	-	0.01	ПНД Ф 14.1:2.50-96
10	Марганец	мг/дм^3	0.1	< 0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
11	Медь	мг/дм^3	0.1	< 0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
12	Сульфаты	мг/дм^3	≤ 500	155.2	РД 52.24.405-95
13	Хлориды	мг/дм^3	≤ 700	24.9	ПНД Ф 14.1:2.96-97
14	Ионы аммония	мг/дм^3	2.6	0.04	ПНД 10.1:2.84-03
15	Щёлочность	мг-экв/дм^3	не норм.	2.6	ПНД Ф 14.1:2.99-97
16	Гидрокарбонаты	мг/дм^3	не норм.	158.6	ПНД Ф 14.1:2.99-97
17	Нитраты	мг/дм^3	45	35.6	РД 52.24.367-95
18	Нитриты	мг/дм^3	3.0	< 0.02	ПНД Ф 14.1:2.3-95
19	Фториды	мг/дм^3	1.5	0.26	ГНМЦ «ВНИИФТРИ» №001-66-97
20	Кремний	мг/дм^3	10.0	7.91	РД 52.24.432-95
21	Хлор остаточный свободный	мг/дм^3	0.3 – 0.5	0.05	ГОСТ 18190-72
22	Хлор остаточный связанный	мг/дм^3	≤ 1.2	0.10	ГОСТ 18190-72

*«Плавательные бассейны. Гигиенические требования к устройству, эксплуатации и качеству воды. Контроль качества»

Ответственный исполнитель _____ XXXXXXX

Рис. 11. Протокол испытаний проб воды для бассейна

1.3.2.2. Формула вещественного состава воды

Иногда вместо привычного представления результатов испытаний воды (например, $[Cl^-]$ = 25 мг/л) даётся ***формула вещественного состава воды.***

$$M_{34.2}\ \frac{Cl_{91.4}\ SO^4_{8.1}\ HCO^3_{0.5}}{Na_{75.1}\ Mg_{22.4} Ca_{2.5}} \qquad (25)$$

Это значит, что:

Общая минерализация воды (M) составляет: 34.2 г/л или 34200 мг/л

Анионный состав:

Эквивалентный процент хлор-иона (Cl^-) 91.4 %-экв

Эквивалентный процент сульфат-иона (SO_4^{2-}) 8.1 %-экв

Эквивалентный процент бикарбонат-иона (HCO^{3-}) 0.5 %-экв

Суммарный эквивалентный процент анионного состава равен 100%.

Катионный состав:

Эквивалентный процент иона Na^+ 75.1 %-экв

Эквивалентный процент иона Mg^{2+} 22.4 %-экв

Эквивалентный процент иона Ca^{2+} 2.5 %-экв

Суммарный эквивалентный процент катионного состава также равен 100%.

Эквивалентный процент концентрации конкретного иона рассчитывается, как и любой процент от какого-либо числа, т.е. всё число или сумма чисел – это 100 %, а часть или конкретное число – это X.

В нашем случае сумма ($\Sigma_{экв}$) всех анионов (или катионов), выраженная в мг-экв равна 100%, а X это концентрация конкретного иона, выраженная в мг-экв/л (N) (см. п. 1.1.1.3.).

Для хлор-иона получаем пропорцию:

$\Sigma_{экв}$ - 100%

N - $Cl_{91.4}$ (26)

отсюда находим ***N:*** $N = \Sigma_{экв} \cdot Cl_{91.4} / 100$, но ***N*** это концентрация ионов $[Cl^-]$ мг/л, делённая на эквивалент хлор-иона $Э_{Cl}$ (мг-экв), $Э_{Cl}$ - грамм эквивалент иона хлора, равен отношению атомного веса иона хлора (атомный вес находим в таблице Д.И. Менделеева) к его валентности т.е. 35.5 : 1 = 35.5 г.

Соответственно 1 мг-экв хлора равен 35.5 г : 1000 = 0.0355 г или 35.5 мг

$$N = [Cl^-] / 35.5 \qquad (27)$$

Из уравнений 25 и 26 находим концентрацию хлор-иона $[Cl^-]$;

$$[Cl^-] = \frac{\Sigma_{экв} \cdot Cl_{91.4}}{100} \cdot Э_{Cl} = \frac{\Sigma_{экв} \cdot 91.4}{100} \cdot 35.5 = \Sigma_{экв} \cdot 32.45 \qquad (28)$$

Аналогично можно выразить концентрации и для других анионов и катионов: сульфат-иона (SO_4^{2-}), карбонат-иона (HCO^{3-}), ионов Na^+, Mg^{2+} и Ca^{2+} в мг/л, предварительно рассчитав их эквиваленты.

для (SO_4^{2-}), $Э_{SO4} = (32 + 16 \cdot 4) / 2 = 48$

- (HCO_3-), $Э_{HCO3} = (1 + 12 + 16 \cdot 3) / 1 = 61$

- Na^+, $Э_{Na} = 23 : 1 = 23$

- Mg^{2+}, $Э_{Mg} = 24.3 : 2 = 12.15$

- Ca^{2+}, $Э_{Ca} = 40.08 : 2 = 20.04$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{\Sigma_{экв} \cdot SO^4_{8.1}}{100} \cdot Э_{SO4} = \frac{\Sigma_{экв} \cdot 8.1}{100} \cdot 48 = \Sigma_{экв} \cdot 3.89 \qquad (29)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\Sigma_{экв} \cdot HCO^3_{0.5}}{100} \cdot Э_{HCO3} = \frac{\Sigma_{экв} \cdot 0.5}{100} \cdot 61 = \Sigma_{экв} \cdot 0.31 \qquad (30)$$

$$[Na^+] = \frac{\Sigma_{экв} \cdot Na_{75.1}}{100} \cdot Э_{Na} = \frac{\Sigma_{экв} \cdot 75.1}{100} \cdot 23 = \Sigma_{экв} \cdot 17.27 \qquad (31)$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{\Sigma_{Экв} \cdot Mg_{22.4}}{100} \cdot Э_{Mg} = \frac{\Sigma_{Экв} \cdot 22.4}{100} \cdot 12.15 = \Sigma_{Экв} \cdot 2.72 \quad (32)$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{\Sigma_{Экв} \cdot Ca_{2.5}}{100} \cdot Э_{Ca} = \frac{\Sigma_{Экв} \cdot 2.5}{100} \cdot 20.04 = \Sigma_{Экв} \cdot 0.50 \quad (33)$$

Но общая минерализация должна ровняться сумме концентраций веществ, растворённых в воде, значит $M_{34.2} = 34200$
$= \Sigma_{Экв} \cdot 32.45 + \Sigma_{Экв} \cdot 3.89 + \Sigma_{Экв} \cdot 0.31 + \Sigma_{Экв} \cdot 17.27 + \Sigma_{Экв} \cdot 2.72 + \Sigma_{Экв} \cdot 0.5 =$
$= \Sigma_{Экв} \cdot (32.45 + 3.89 + 0.31 + 17.27 + 2.72 + 0.5) = \Sigma_{Экв} \cdot 57.14$

Отсюда находим $\Sigma_{Экв}$.
$\Sigma_{Экв} = 598{,}53$. Теперь по формулам 28 – 33 находим концентрации всех ионов в мг/л.
Концентрации:
$[Cl^-]$ = 19422.29 мг/л;
$[SO_4^{2-}]$ = 2328.28 мг/л;
$[HCO_3^-]$ = 185.54 мг/л;
$[Na^+]$ = 10336.61 мг/л;
$[Mg^{2+}]$ = 1628.00 мг/л;
$[Ca^{2+}]$ = 299.26 мг/л;

1.3.3. Измерение водородного показателя (pH)

Как было показано выше, водородный показатель pH играет большое значение в протекании большинства химических процессов: определяет в какой форме находятся некоторые ионы (п. 1.1.2.), влияет на потенциал окислительно-восстановительных реакций (1.1.14.), является одним из основных показателей качества и стабильности воды, влияет на протекание многих технологических процессов, о которых будет сказано ниже.

Для определения величины pH существуют два основных метода (анализа): ***фотометрический*** и ***потенциометрический***.

1.3.3.1. Фотометрический анализ

Фотометрический анализ - совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединений с подходящим реагентом. Концентрацию определяемого компонента устанавливают по закону Бугера - Ламберта - Бера.

Фотометрический анализ включает визуальную фотометрию или ***колориметрический анализ, спектрофотометрию*** и ***фотоколориметрию***. Фотоколориметрия отличается от спектрофотометрии тем, что поглощение света измеряют, главным образом, в видимой области спектра, реже - в ближних УФ и ИК областях (т.е. в интервале длин волн от ~ 315 до ~ 980 нм), а также тем, что для выделения нужного участка спектра (шириной 10-100 нм) используют не моно-хроматоры, а узкополосные свето-фильтры.



Рис. 12. Универсальные индикаторные бумаги pH 0 - 12

Колориметрический метод определения pH основан на изменении окраски индикатора в зависимости от величины pH раствора. Этот метод недостаточно точен.

Типичным примером колориметрического метода измерения показателя pH является, как уже упоминалось, использование универсальной индикаторной бумаги (рис. 12).

Фотоколориметрический метод – инструментальный метод измерения pH. Приборами для фотоколориметрии
лориметрии служат фотоэлектроколориметры (ФЭК) или фотометры. Точность данного метода и диапазон измерения pH во многом зависит от применяемых реагентов. Также определённые ограничения на применение данного метода накладывают сами водные объекты. Более подробно о фотометрическом измерении pH будет сказано в разделе 7.1.1 (Фотометрическое определение значения pH).

1.3.3.2. Потенциометрический метод

Изучением проблем измерения pH занимается ***pH-МЕТРИЯ*** - совокупность потенциометрических методов определения водородного показателя pH. Эти методы основаны на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из индикаторного (измерительного) электрода, обратимо реагирующего на изменение активности ионов водорода, и электрода сравнения (каломельного или хлорсеребряного).

В идеальном случае измерительный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенный ион или группу ионов (в нашем случае это ион $[H^+]$), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста.

$E = E_0 + S \lg \alpha$ (34)

где: α - активность анализируемых ионов в растворе;
S - крутизна электродной функции (2.3 RT/nF).

Потенциометрический метод намного точнее и универсальнее колориметрического и фотометрического, но требует специального оборудования - pH-метров.

В качестве измерительного электрода применяется стеклянный измерительного электрод (Рис. 13.), который может работать в широком диапазоне значений pH, в присутствии окислителей и восстановителей, в цветных растворах, в суспензиях, в растворах содержащих органические вещества и в неводных растворах. Стеклянный электрод [11,12,13] изготовляется из специальный сортов стекла, обладающих электропроводностью, достаточной, чтобы тонкую пленку из такого стекла можно было бы включить в качестве составляющей электрической цепи. Для измерения pH используется специальное стекло, электропроводность которого обусловлена перемещением в стекле ионов [H^+], в отличие от обычного, электропроводность которого обусловлена способностью к перемещению катионов относительно неподвижного остова – поли-аниона полимерной кремниевой кислоты.

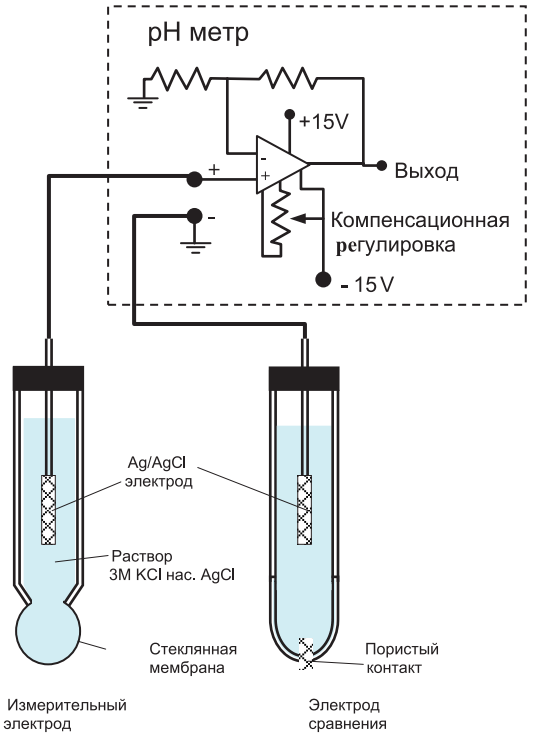


Рис. 13. Схема измерения pH

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с выдутым на ее конце шариком с очень тонкой стенкой, в которую залита суспензия AgCl в растворе HCl и погружена серебряная проволока. Таким образом, внутри трубки с шариком находится хлорсеребряный электрод. Для измерения pH стеклянный электрод погружают в испытуемый раствор (тем самым не внося в него никаких посторонних веществ). В этот же раствор напрямую или через электролитический ключ погружают электрод сравнения *.

Таким образом, образуется гальванический элемент, состоящий из хлорсеребрянного электрода и электрода сравнения, но внутренняя электролитическая цепь этого элемента включает электропроводную стеклянную пленку, а также исследуемый раствор.

* Абсолютную величину потенциала измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого не зависит от состава раствора и условно принимается равным нулю. Такой электрод называется **электродом сравнения**. Поэтому, измерения всегда проводятся при помощи двух электродов: измерительного электрода и электрода сравнения. Датчик (электрод), объединяющий в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения, называется **комбинированным** электродом.

В полученной системе перенос электронов от хлорсеребрянного электрода к электроду сравнения, происходящий под действием непосредственно измеряемой разности потенциалов, сопровождается переносом эквивалентного количества протонов из внутренней части стеклянного электрода в испытуемый мый раствор. Если считать концентрацию ионов [H^+] внутри стеклянного электрода постоянной, то измеряемая ЭДС является функцией только активности ионов водорода, т.е. значения pH исследуемого раствора.

Электрод сравнения создаёт стабильный опорный потенциала и представляет собой ионоселективный электрод, погруженный в электролит постоянного состава. Контакт с анализируемым раствором осуществляется через специальное устройство (пористый контакт, Рис. 13), как правило, неорганическое волокно, пористая керамика и т.п., которое препятствует смешиванию этих двух жидкостей. Электроды сравнения заполняются строго определенными электролитами, которые должны содержать, во-первых, ионы необходимые для работы потенциалопределяющего полуэлемента (для хлорсеребряных электродов это ионы Cl^-), а во-вторых, он должен быть «равнопереносящим». Это означает, что ионы, входящие в состав электролита, должны иметь равные (близкие) подвижности. Если это требование не выполняется, то в месте контакта двух жидкостей различного состава возникает скачок потенциала, называемый диффузионным потенциалом, который приводит к ошибке измерений. Строго говоря, диффузионный потенциал возникает всегда, но при использовании равнопереносящих электролитов он незначителен и практически постоянен. Снижению величины диффузионного потенциала также способствует медленное (0,05 - 0,5 мл/сут) истечение электролита из электрода сравнения через пористый контакт. К равнопереносящим электролитам относятся следующие: растворы KCl, KNO_3, NH_4NO_3, NH_4Cl и некоторые другие. Чаще всего для заполнения электродов сравнения используют растворы KCl различной концентрации.

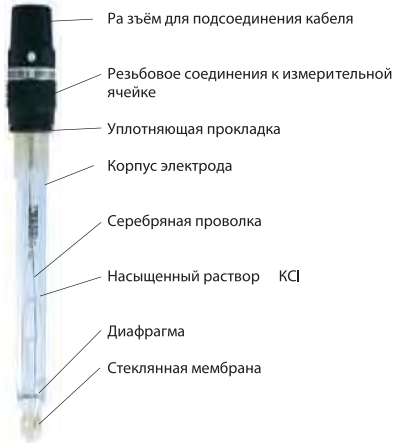


Рис. 14. GrundfosAlldos pH электрод 312-100

Современные pH-электроды (рис. 14), как правило, комбинированные. Помимо удобства в работе, это обеспечивает более быстрый отклик и снижает суммарную ошибку.

pH-электроды - это не идеальные системы. Они могут иметь различную длину, несовершенную геометрическую форму, нарушения в составе внутреннего электролита и т.д. Все это влияет на их характеристики и, в тоже время, это вполне нормально, так как в любом производстве существуют определенные допуски. Поэтому каждый pH - метр (анализатор или измерительная система) нуждается в калибровке, которая помогает прибору установить соотношение между сигналом от электрода и значением pH в растворе.

Калибровка

При калибровке надо учитывать тот факт, что невозможно вести измерения pH с точностью большей, чем используемые стандарты – буферные растворы. Например, если необходимо работать с точностью 0.01 pH, то суммарная погрешность pH-метра и электрода не должна превышать 0.005 pH и проводить калибровку следует на специальных высокоточных буферных растворах. Приобрести такие буферные растворы нельзя, т.к. они не хранятся. Их необходимо готовить самостоятельно, с использованием особо чистых реактивов и воды.

Отклонение значений pH от номинального для буферных растворов, приготовленных из стандарт-титров по ГОСТ 8.135-2004, составляет ± 0.01 единиц pH.



Рис. 15 Калибровка pH электродов в измерительной ячейке AQC D2

При калибровке погрешность электрода, связанная с его изготовлением и особенностями эксплуатации юстируется на определенное значение.

При этом возможны две ошибки, которые необходимо рассмотреть:

первая - отклонение нулевой точки;

вторая - «крутизна» погрешности.

Общая ошибка измерения складывается из этих двух ошибок. Следовательно, чтобы обе ошибки измерения были исправлены, калибровка должна проводиться **по двум точкам.**

Электрод сначала вводится в **первый** калибровочный раствор. При этом важно, чтобы в раствор были погружены стеклянная мембрана и диафрагма. Изоэлектрическая точка, для современных pH - электродов, находится на pH = 7 (0 мВ). Поэтому, в первую очередь, прибор следует калибровать по буферу с нейтральным значением pH (например, 6.86 или 7.00). Вторую точку (второй калибровочный раствор) следует выбирать, учитывая pH среды, с которой Вы работаете, и диапазон измерений. Если это щелочные растворы, то необходимо воспользоваться буфером с pH = 9.18 или 12.43, если кислые, то с pH = 4.01, 3.56 или 1.65. Это связанно с некоторой разницей в наклонах калибровочных прямых в кислой и щелочной области.

На простых моделях pH - метров для калибровки предусмотрены два юстирующих винта: один для настройки изоэлектрической точки при pH = 7.0 (6.86), другой для настройки наклона при pH = 4.01 или 9.18. Очень часто при использовании их путают, и возникает ситуация, когда взаимное положение винтов не позволяет провести калибровку.

На анализаторах с меняющимся сопротивлением измеряемая величина юстируется на правильное значение или это, как при калибровке электродов с контроллером Conex, происходит автоматически.

Погрешность изоэлектрической (нулевой) точки

На рисунке 16 представлена эталонная кривая (1) и кривая измерения (2), которая отклоняется от эталонной кривой при pH = 7.

При pH = 7 мы фиксируем очевидную погрешность нулевой точки, которая должна устраняться. В нашем примере измеряемая величина лежит выше необходимой, следовательно, отклоняется от номинальной. На потенциометре анализатора Conex с меняющимся сопротивлением измеряемая величина юстируется на правильное значение. При этом вся кривая (2) параллельно смещается на погрешность нулевой точки так, чтобы она точно проходила через нейтральную точку (кривая 3).

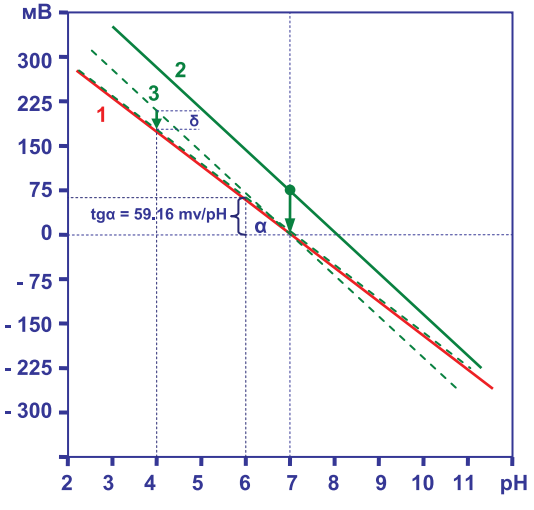


Рис. 16 Калибровка pH электродов по двум буферным растворам

Погрешность крутизны

После калибровки нулевой точки измеряемая величина все еще имеет значительную ошибку (δ), так как еще не определена точка **крутизны**. Теперь выбирается **второй** калибровочный раствор, например pH = 4.01, процедура калибровки повторяется, в результате чего определяется вторая точка.

В интервале между двумя полученными значениями график имеет линейную зависимость.

Наиболее совершенные модели pH - метров имеют т.н. поддержку GLP, которая помимо даты последней калибровки позволяет оценить состояние электрода на основании данных об отношении наклона калибровочной кривой к теоретическому значению (59.16 mv/pH при 25 °C) в %. Если у прибора нет поддержки GLP, но имеется режим измерения мВ, то наклон можно рассчитать самостоятельно, измерив значение потенциала (мВ) в буферном растворе с pH=7.0 и pH=4.01.

Для анализаторов Conex калибровка может быть прервана в следующих случаях:

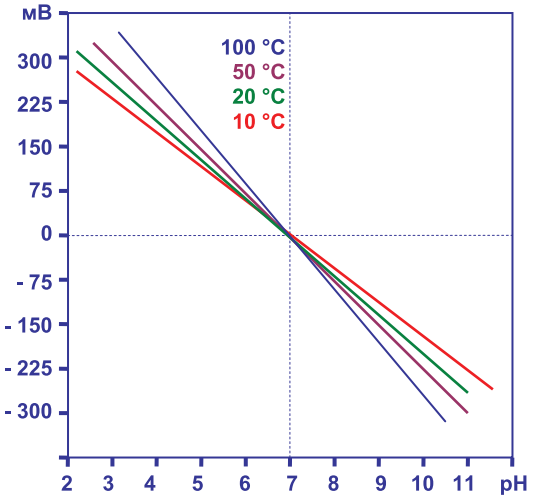
- Повреждение электрода pH («ошибка электрода»);
- Использование некачественного или неправильного буферного раствора («ошибка буфера»);
- Если потенциал электрода не достигает стабильности сигнала за 120 секунд («Время калибровки превышено»).
- Если результаты калибровки pH не соответствуют диапазону точности от –50 до –62 мВ/pH (*«нев.крутиз.хар.»*).
- Отклонение вверх или вниз от диапазона точности/чувствительности от –60 до +60 мВ (*«неверн. потенциал асим-и»)*.

В этих ситуациях процесс калибровки будет прерван.

Компенсация изменения температуры

Проблема компенсации изменений температуры одна из самых важных и самых трудно решаемых в pH-метрии. Погрешность в измерениях возникает по трем причинам:

- В уравнение Нернста (34) входит температура;
- Равновесные концентрации ионов водорода в буфере и образцах меняются в зависимости от температуры (см. 1.1.2.3. Буферные растворы, таблица 3);
- Характеристики pH-электрода зависят от температуры.



На рисунке 17 представлены кривые калибровки при различных температурах.

Рис. 17 Изотермы кривых калибровки

1.3.4. Измерение содержания взвешенных веществ

Как правило, содержание взвешенных веществ определяется весовым способом с предварительным фильтрованием. При содержании взвешенных примесей менее 5–10 мг/л необходимо профильтровать большое количество анализируемой воды.

Анализ проводят в соответствии с ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности» по **ПНД Ф 14.1:2.110-97 «Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом»**. Гравиметрический метод определения взвешенных веществ основан на выделении их из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм или бумажный фильтр "синяя лента" и взвешивании осадка на фильтре после высушивания его до постоянной массы при 105 °С.

При содержании в воде взвешенных веществ менее 2–3 мг/л определение загрязненности воды производят косвенно по мутности воды (см. п 1.3.5).

1.3.5. Определение мутности и прозрачности

Определение мутности воды проводят в соответствии с ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности». Существует несколько способов определения:

- по формазину;
- нефелометрически;
- по Джексону.

Все три метода, по сути, являются нефелометрическими: измеряется ослабление (рассеяние или поглощение) светового потока при прохождении его через слой исследуемой мутной воды в кювете.

Если мощность (степень) рассеяния света измеряют в направлении, перпендикулярном направлению прохождения светового потока, то такой метод называют собственно нефелометрическим. Если измеряют мощность света, выходящего из кюветы в направлении исходного светового потока, метод называют турбидиметрическим.

При нефелометрическом определении сравнивают светорассеяние с образцами, замутненными измельченным кремнеземом – 100% SiO_2. Результаты выражают в мг/л (мкг/л), при этом понимается, что количество мг – это масса каолина $Al_4[Si_4O_{10}] (OH)_8$ или SiO_2.

Если вода имеет незначительные окраску и мутность, и их определение затруднительно, пользуются показателем ***«прозрачность»***.

Мера прозрачности – высота столба воды, при которой можно наблюдать опускаемую в воду белую пластину определенных размеров (диск Секки) или различать на белой бумаге шрифт определенного размера и типа (шрифт Снеллена). Результаты выражаются в сантиметрах.

В промышленности для измерения мутности используются проточные анализаторы мутности различной точности.

Например, проточный байпас датчик ULTRATURBplus (рис. 18) является высокоточным промышленным анализатором (HACH-Lange), предназначенным для анализа мутности, как в сверхчистых водах, так и в воде со средним уровнем мутности [13].



Рис. 18 Проточный анализатор мутности фирмы HACH-Lange

Анализаторы мутности и взвешенных веществ с нефелометрическими датчиками мутности имеют обширную область применения благодаря большому количеству их модификаций. Использование универсальных промышленных контроллеров позволяет производить измерения как в единицах мутности: FNU, ЕМФ (ЕМ/дм³ или ЕМ/л), ЕВС (единицы мутности пива), так в единицах концентрации (TS): % (проценты), г/дм³ (г/л), мг/дм³ (мг/л) с возможностью калибровки по произвольным стандартам (включая каолин).

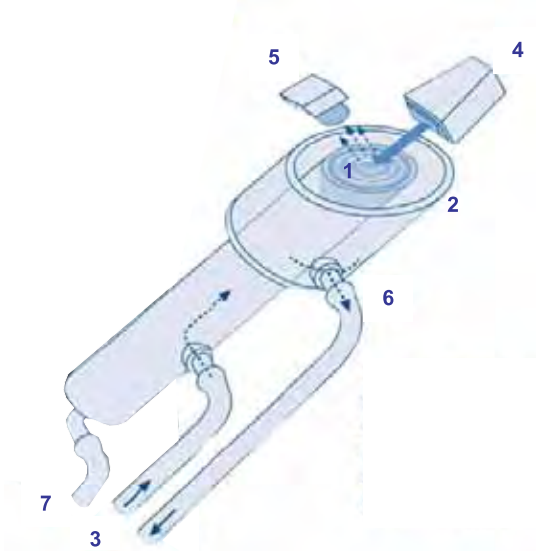


Рис. 19 Датчик бесконтактного измерения мутности SS7sc

В основу работы прибора положен принцип бесконтактного измерения мутности (Рис. 19). Анализируемая жидкость (1) поступает снизу в измерительную переливную камеру (2) через подводящий трубопровод (3). На поверхности переливной камеры формируется ровная поверхность жидкости, которую освещает лампа с высокоинтенсивным излучением (4). Детектор (5), расположен под углом 90° к падающим лучам, регистрирует отражённый рассеянный свет, интенсивность которого пропорциональна концентрации взвешенных веществ в анализируемой жидкости. Слив анализируемой жидкости осуществляется через трубопровод (6), а опорожнение прибора через слив (7).

Проточные анализаторы мутности, имеющие аналоговый выход, могут использоваться в процессе водоподготовки бассейнов для управления процессом дозирования коагулянта в рециркуляционную воду. Как правило, в бассейнах дозирование коагулянта осуществляется по сигналу датчика расхода воды, а это не учитывает качество обрабатываемой воды и может привести к перерасходу реагента или его недостатку.

1.3.6. Определение запаха

Характер и интенсивность запаха определяют органолептическим методом ощущением воспринимаемого запаха (землистый, хлорный, нефтепродуктов и др.) по ГОСТ 3351-74. Запах определяют при 20 и при 60 °С по пятибалльной системе (таблица 15).

Таблица 15

Запах	Характер проявления запаха	Интенсивность в баллах
Отсутствует	Запах не ощущается	0
Очень слабый	Запах не ощущается, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабый	Запах обнаруживается, если на него обратить внимание потребителя	2
Заметный	Легко замечаемый запах, вызывающий неодобрительный отзыв о воде	3
Отчётливый	Обращающий на себя внимание и заставляющий воздержаться от питья	4
Очень сильный	Сильный запах, делающий воду непригодной для употребления	5

Для этого в колбу вместимостью 250 – 350 мл с притёртой пробкой приливают 100 см³ испытуемой воды с температурой 20 (60) °С. Колбу закрывают пробкой и содержимое перемешивают вращательными движениями. После этого колбу открывают и определяют характер и интенсивность запаха.

1.3.7. Органолептический метод определения вкуса

Органолептическим методом определяют характер и интенсивность вкуса и привкуса по **ГОСТ 3351-74** при 20°С. Для этого испытуемую воду набирают в рот малыми порциями и задерживают на 3 – 5 секунд. Интенсивность вкуса и привкуса оценивают по пятибалльной системе (таблица 16).

Таблица 16

Интенсивность вкуса и привкуса	Характер проявления вкуса и привкуса	Интенсивность в баллах
Отсутствует	Вкус и привкус не ощущается	0
Очень слабая	Вкус и привкус не ощущается, но обнаруживается при лабораторном исследовании	1
Слабая	Вкус и привкус обнаруживается, если на него обратить внимание потребителя	2
Заметная	Легко замечаемый вкус и привкус, вызывающий неодобрительный отзыв о воде	3
Отчётливая	Вкус и привкус обращает на себя внимание и заставляет воздержаться от питья	4
Очень сильная	Вкус и привкус сильный, делающий воду непригодной для употребления	5

1.3.8. Цветность. Фотометрический метод определения.

Цветность определяется также по **ГОСТ 3351-74** фотометрическим методом, путём сравнения проб испытуемой воды с растворами, имитирующими цвет природной воды. Для этого готовят основной стандартный раствор №1 из бихромата калия и сернокислого кобальта, соответствующего цветности 500° и раствор №2 – разбавленный раствор серной кислоты. Из растворов №1 и №2, смешивая их в соотношениях, указанных в таблице 17, готовят шкалу цветности.

Таблица 17

Раствор №1 см^3	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14
Раствор №2 см^3	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86
Градусы цветности	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

Шкалу цветности хранят в течении 2 – 3 месяцев в тёмном месте, по истечении данного срока её заменяют.
По шкале цветности строят градуировочный график. Значения оптической плотности, измеренные с помощью электрофотоколориметра и соответствующие им градусы цветности, наносят на график.

1.3.9. Определение минерализации

В аналитической химии минерализация соответствует анализу «общая минерализация» (ПНДФ 14.1.2.114-97) или определение «сухого остатка» и измеряется в мг/дм^3.

Также под минерализацией понимают содержание ***твердых веществ*** *(плотный остаток)* или ***общее солесодержание***. Растворенные газы при определении общей минерализации не учитываются.

Сухой остаток характеризует содержание в воде нелетучих растворенных веществ (минеральных и органических), температура кипения которых превышает 105–110°С. Сухой остаток определяют, в основном, ***гравиметрическим*** (весовым) методом. Перед определением сухого остатка пробу необходимо фильтровать или отстаивать для отделения от ***взвешенных веществ***. Гравиметрический метод основан на определении веса высушенного остатка, полученного после выпаривания известного объёма пробы. При анализе сначала проводят выпаривание основной массы пробы, которая может составлять 250–500 мл. Далее оставшуюся часть пробы высушивают во взвешенной и доведенной до постоянной массы чашке (стакане, тигле) в сушильном шкафу в стандартных условиях в два этапа. На первом этапе высушивание проводят при температуре 103–105°С в течение 1–2 часов. При этом удаляются влага и все летучие органические вещества. Кристаллизационная вода солей (кристаллогидратная вода) - сохраняется. На втором этапе высушивание проводят при температуре 178–182°С также в течение 1–2 часов. В этих условиях разлагаются кристаллогидраты, более полно испаряются и разлагаются органические вещества, разлагаются также некоторые соли, например, гидрокарбонаты до карбонатов и далее, частично или полностью, до оксидов. Величину сухого остатка определяют по разности масс веса чашки с остатком после высушивания и пустой чашки. Взвешивание выполняют на аналитических весах с погрешностью не более ± 0,1 мг.

Для питьевой и большинства природных вод величина сухого остатка практически равна минерализации - т.е. сумме массовых концентраций анионов (карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов) и катионов (кальция, магния, натрия и калия). Величина сухого остатка для поверхностных вод водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должна превышать 1000 мг/л (в отдельных случаях допускается до 1500 мг/л).

1.3.10. Измерение электропроводимости

В разделе 1.1.9.4. (Кондуктометрия) было сказано, что для измерения электропроводности водных растворов и некоторых других систем используется специальные приборы – **кондуктометры.**

Кондуктометры используются для контроля удельной электропроводности, температуры и солесодержания в технологических жидкостях на предприятиях тепловой и атомной энергетики, в пищевой, фармацевтической, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, в агропромышленном и военно-промышленном комплексах, в ЖКХ, на станциях биологической очистки сточных вод, а также в организациях ГОСКОМПРИРОДЫ и ГОССАНЭПИДНАДЗОРА РФ при решении задач охраны окружающей среды.

На ТЭЦ, АЭС и в теплосетях кондуктометры применяются для непрерывного контроля и автоматического управления процессами химической водоподготовки, в том числе глубокого химического обессоливания, а также для оценки качества работы теплотехнического и технологического оборудования.



Рис. 20 Общий вид и принцип дей-ствия ячейки для кондуктометричес-ких измерений
d - расстояние между электродами; A - площадь электродов;
U - приложенное напряжение;
I - произведенный ток.

По своему функциональному назначению кондуктометры можно разделить на:

- миниатюрные (карманные) кондуктометры, с диапазоном измерения от 0 до 2000 мг/л;
- портативные кондуктометры, с несколькими диапазонами измерения (0,0 – 200 мг/л; 0.0 – 2000 мг/л; 0.0 – 20 г/л) и автотермокомпенсацией;
- стационарные или промышленные кондуктометры, предназначенные для анализа питьевой, природной и сточной воды.

Фирмой Grundfos выпускаются: кондуктометр Conex DIS-C, предназначенный для непрерывного измерения удельной электрической проводимости водных растворов и два вида ячеек для измерения электропроводности - ячейка для кондуктометрических измерений и ячейка для индукционных измерений.

1.3.10.1. Ячейка для кондуктометрических измерений электропроводности

В измерительной ячейке, общий вид и принцип действия которой представлены на рис. 20, находятся два открытых электрода, к которым подводится переменное напряжение. Между электродами находится среда с определенной электрической проводимостью 1/R. Измерительная ячейка имеет константу (c), которая определяется расстоянием между электродами d и площадью поверхности A электродов c = d/A. В зависимости от сопротивления среды и приложенным напряжением U, возникает определенный ток I. Электропроводность среды рассчитывается следующим образом:

Электропроводность = c • 1/R = d/A • I/U

Технические данные ячейки представлены в таблице 17.

1.3.10.2. Ячейка для индукционных измерений электропроводности

Измерительная ячейка для измерения индуктивной электропроводности (рис. 21) состоит из двух катушек в цилиндрическом корпусе. Жидкость обтекает корпус внутри и снаружи. Переменное напряжение (U1) в первой катушке, индуцирует ток (I) в жидкости, в результате чего образуется напряжение (U2) во второй катушке в зависимости от сопротивления жидкости. Проводимость жидкости определяют, измеряя напряжение (U2) и зная константу ячейки.

Технические данные ячейки представлены в таблице 18.

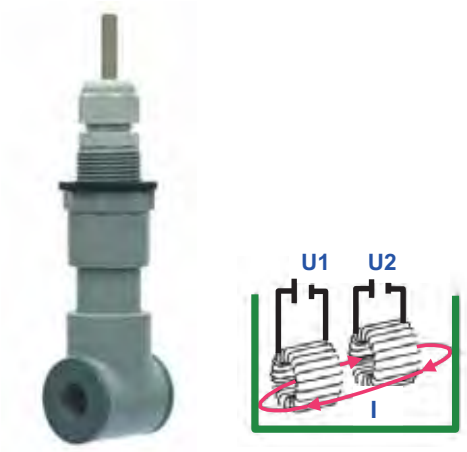


Рис. 21 Общий вид и принцип действия ячейки для индукционных измерений

Таблица 17

Рабочий диапазон температуры	от 0 до 135°C	
Макс. Рабочее давление при 25°C	16 бар	
Макс. Рабочее давление при 60°C	9 бар	
Соединительный кабель 4x0.5 мм2 (экранированный), м	5 15 25 макс. 100	
Материал корпуса	PVC	
Материал электрода	Нерж. Сталь DIN 1.4571	
Датчик температуры	Pt 100	
Диапазон измерений мкСм/см	Постоянная ячейки (c)	Разрешение ячейки мкСм/см
0.05 – 200	0.05	0.01
1 – 2000	0.2	1.0
50 – 20000	1.0	10.0

Таблица 18

Максимальная температура, °C	до 90
Макс. рабочее давление при 20°C	6 бар
Точность %	± 2
Максимальная длина кабеля, м при 0 – 2.000 мСм/см	100 20
Материал корпуса	PVC-C
Материал электрода	Нерж. сталь DIN 1.4571
Датчик температуры	Pt 100
Диапазон измерений мСм/см	Постоянная ячейки (c)
0 – 2.000	3.45
0 – 20.00	
0 – 200.0	
0 – 2000	

1.3.10.3. Области концентраций применения измерительных ячеек

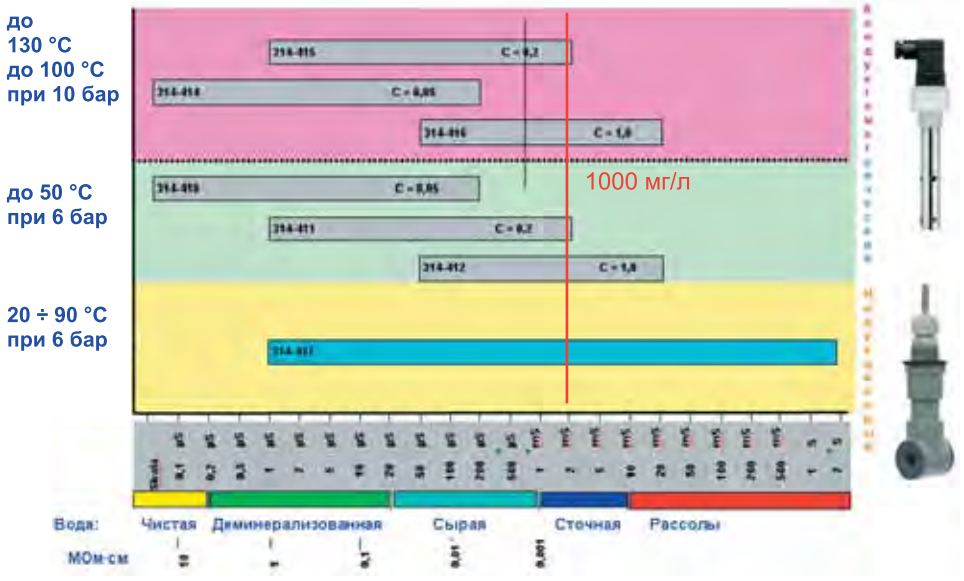


Рис. 22 Диапазоны применения ячеек для кондуктометрических и индукционных измерений электропроводности

Диапазоны применения ячеек для кондуктометрических и индукционных измерений электропроводности представлены на рисунке 22 [13].

Электропроводность не нормируется, но величина 2000 мкС/см примерно соответствует общей минерализации в 1000 мг/л.

С помощью ячеек для индукционных измерений электропроводности можно измерять достаточно высокие концентрации растворов агрессивных кислот и оснований (щелочей) в бинарных системах типа кислота – вода, щёлочь – вода.

Измерение концентрации кислоты или основания в таких системах методом потенциометрии, т.е. с помощью стеклянных электродов pH – проблематично т.к. диапазон измерений для стеклянных электродов составляет 0 – 14, т.е. не концентрированнее 1 г-экв/л по кислоте (pH = 0) или по щёлочи (pH = 14).

В таблице 19 представлены концентрации некоторых наиболее часто применяемых растворов кислот и щелочей соответствующие pH = 0 и pH = 14 соответственно.

Таблица 19

Расчётная концентрация кислоты в г/л при pH = 0		Расчётная концентрация щёлочи в г/л при pH = 14	
HNO_3	63	NH_4OH	35
H_2SO_4	49	NaOH	40
HCl	36.5	KOH	56

Содержание кислоты или щёлочи в более концентрированных растворах можно измерить с помощью ячейки для индукционных измерений электропроводности.

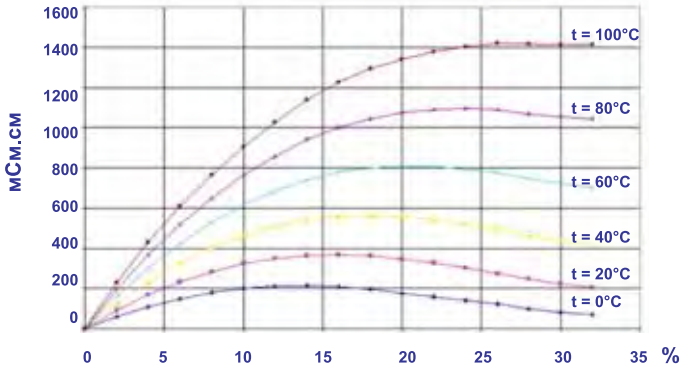


Рис. 23 Изотермы кривых калибровки

На рисунке 23 представлены изотермы зависимости электропроводности от концентрации гидроксида натрия (NaOH) [14].

Использование измерительных ячеек в совокупности с анализаторами позволяет проводить прямой кондуктометрический анализ различных жидкостей и применять кондуктометры для ***кондуктометрического титрования***.

1.3.10.4. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование (титрование см. п. 1.1.2) основано на изменении электропроводимости раствора при химических реакциях и связано с изменением концентрации ионов различной подвижности. Кондуктометрическое титрование можно проводить в водных, водно-органических и неводных средах. Кривые титрования представляют собой зависимость электропроводимости от количества прибавленного реагента (титранта) и имеют излом в точке эквивалентности. При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом.

Кондуктометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед потенциометрическим кислотно-основным титрованием, т.к. титрование со стеклянным [H^+] - селективным электродом занимает немало времени - приходится дожидаться установления стабильного значения потенциала после каждой порции реагента. Кондуктометрическое же титрование избавлено от этого недостатка, поскольку показания кондуктометра устанавливаются очень быстро.

Также метод кондуктометрического титрования используют для определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), позволяющего находить концентрацию, при которой истинно растворенный реагент переходит в коллоидное состояние. Критическая концентрация мицеллообразования находится в изломе кривой титрования.

1.3.11. Определение жёсткости воды

Определение жёсткости воды проводят по **ГОСТ 4151-72 «Вода питьевая. Метод определения общей жесткости»**. Этот стандарт распространяется на питьевую воду. Метод определения основан на образовании прочного комплексного соединения с комплексоном III – двунатриевой соли этилендиамин-тетрауксусной кислоты (трилон Б (В), ЭДТА) с ионами кальция и магния. Определение проводят титрованием пробы трилоном Б при pH = 10 в присутствии специального металлоиндикатора. Это сложные органические вещества, образующие окрашенные комплексы с ионами определяемых металлов. Например, индикатором на ионы магния служит эриохром чёрный Т. С ионом Mg^{2+} ион индикатора образует комплекс красного цвета.



Рис. 24 Тестовый комплект Grundfos

Если раствор содержит одновременно ионы Mg^{2+} и Ca^{2+}, то трилон Б сначала реагирует с Ca^{2+}, т.к. он образует более прочный комплекс, чем с Mg^{2+}. С эриохромом чёрным Т можно определить суммарное содержание Mg^{2+} и Ca^{2+} т.е. суммарную жёсткость.

Для раздельного определения ионов Ca^{2+}, что иногда требуется, например, для расчёта индекса стабильности воды, используется индикатор мурексид.

В процессах электролитического получения гипохлорита натрия, реализованного на установках типа Selcoperm, определение жёсткости воды, поступающей на установку после умягчителя, играет ключевую роль. Для определения параметров воды, установки Selcoperm комплектуются специальным набором для экспресс-анализа **(тестовый комплект Grundfos)**, представленным на рисунке 24.

Набор состоит из реактивов и устройств для экспресс-определения:

- температуры, °C;
- плотности солевого раствора, г/см^3;
- концентрации активного хлора, мг/л;
- пригодности воды для проведения процесса электролиза по содержанию солей жёсткости.

Методика определения пригодности воды для проведения процесса электролиза по содержанию солей жёсткости.

• возьмите пробу воды из крана отбора умягченной воды.
• заполните пластиковый контейнер (1) для проб до отметки 50 мл;
• добавьте 2 таблетки "Жесткая вода/нежесткая вода" (2) в пробу, закройте крышку и встряхивайте до тех пор, пока таблетки не растворятся.
• результат:
- образец становится **КРАСНЫМ** - умягчитель требует проведения регенерации или замены смолы;
- образец становится **ЗЕЛЕНЫМ** - умягчитель выдает умягченную воду.

1.3.12. Определение щелочности воды.

Как было уже сказано в п. 1.1.11 общей щёлочностью $Щ_0$ называется суммарная концентрация ***гидроксильных ионов (OH-)***, которые образуются в водном растворе в результате диссоциации оснований ($NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$) или гидролиза веществ образованных сильным основанием и слабой кислотой ($Na_2CO_3 + H_2O = NaOH + NaHCO_3$, в ионном виде $CO_3^{2-} + H_2O = OH^- + HCO^{3-}$), и ***анионов слабых кислот***. Все эти вещества могут реагировать с кислотой. Зная количество кислоты, пошедшей на титрование, можно определить общую щёлочность. Для фиксирования окончания процесса нейтрализации используются индикаторы – фенолфталеин (переход окраски при pH = 8.0 - 8.2) и метилоранж (***метиловый оранжевый****, переход окраски при pH = 4.1 - 4.4). Более точное титрование ведут, измеряя значение pH на pH-метре.

Используя эти два индикатора, удается наблюдать две точки эквивалентности: в первой точке (pH = 8,0–8,2) в присутствии фенолфталеина полностью завершается титрование гидроксильных и карбонатных ионов, этому соответствует объем кислоты равный $V_ф$ (рис.25),

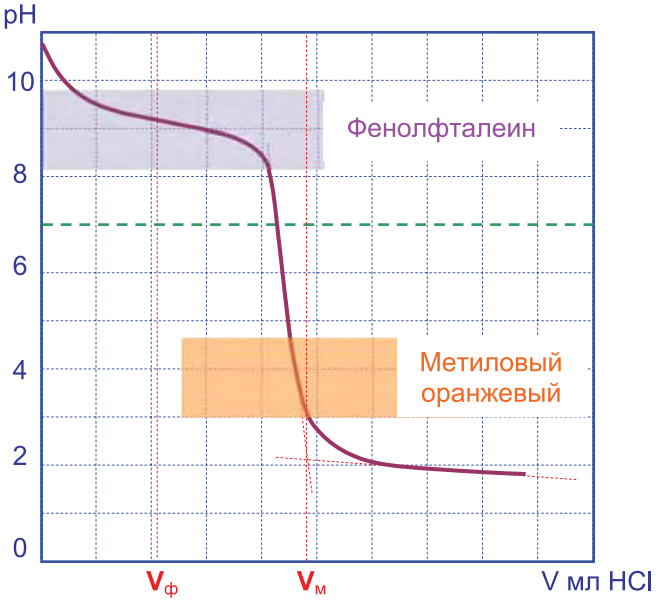


Рис. 25 Кривая титрования слабого основания сильной кислотой

$$OH^- + H^+ = H_2O \qquad (35)$$

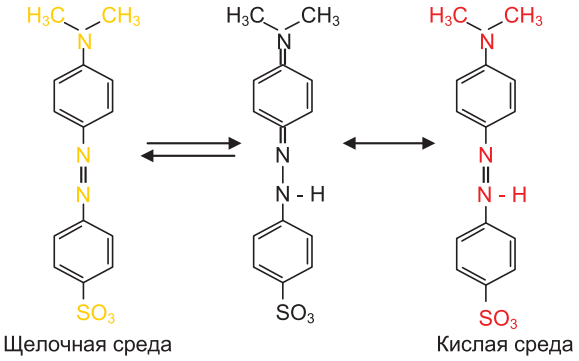
$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^- \qquad (36)$$

а во второй (pH 4,1– 4,4) – бикарбонатных ионов,

$$HCO_3^- + H^+ = CO_2\uparrow + H_2O \qquad (37)$$

этому соответствует объем кислоты равный $V_м$.

** Справка: **метиловый оранжевый** - натриевая соль 4'-диметиламиноазобензол – 4 - сульфо-кислоты, известен также под названиями метилоранж, гелиантин, гелиантин B, тропеолин D, оранжевый III, золотисто-оранжевый. (n-диметиламиноазобензол-2-карбоновая кислота) – кислотно-основный индикатор:*
Оранжево-жёлтый порошок или кристаллические чешуйки.
Растворим в воде и практически не растворим в спирте.
Имеет красную окраску в кислой среде и жёлтую в щелочной.



Изменение окраски в кислой среде связано с образованием катиона индикатора.
Интервал перехода метилового оранжевого находится в пределах pH 3,1(красный) до pH 4,4 (жёлтый).
Используется:
• в качестве индикатора в виде 0.04%-ного водного раствора в кислотно – основном титровании.
• в качестве титранта и индикатора в виде 0,005%-ного раствора для определения свободного остаточного хлора. Метод основан на окислении свободным хлором метилового оранжевого.

Рис.26. Метиловый оранжевый

Таким образом, при титровании пробы воды с фенолфталеином в реакции участвуют анионы OH^- и CO_3^{2-}, а при титровании с метиловым оранжевым – OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^-.

Результаты титрования по фенолфталеину и метилоранжу позволяют рассчитать показатель щелочности воды, который численно равен количеству эквивалентов кислоты, израсходованной на титрование пробы объемом 1 л. При этом потребление кислоты при титровании по фенолфталеину характеризует свободную щелочность, а по метилоранжу – общую щелочность, которая измеряется в ммоль/л (мг-экв/л).

Следует иметь в виду, что, при анализе сточных и загрязненных природных вод, получаемые результаты не всегда корректно отражают величины свободной и общей щелочности, т.к. в воде, кроме карбонатов и гидрокарбонатов, могут присутствовать соединения некоторых других групп. В таблице 20 представлены соотношения гидратной, карбонатной и бикарбонатной форм щёлочности от значений $V_ф$ и $V_м$.

Определение гидратной, карбонатной и бикарбонатной щёлочности

Таблица 20

Соотношение между $V_ф$ и $V_м$	Ионы, присутствующие в воде	Щёлочность		
		Гидратная	Карбонатная	Бикарбонатная
$V_ф = V_м$	OH^-	$V_ф$ или $V_м$	-	-
$2V_ф > V_м$	OH^- и CO_3^{2-}	$2V_ф - V_м$	$2(V_м - V_ф)$	-
$2V_ф = V_м$	CO_3^{2-}	-	$2V_ф$ или $V_м$	-
$2V_ф < V_м$	CO_3^{2-} и HCO_3^-	-	$2V_ф$	$V_м - 2V_ф$
$V_ф = 0$	HCO_3^-	-	-	$V_м$

Щёлочность воды является одним из основных параметров для оценки стабильности воды (см п. 2.3.3.), которую надлежит производить на основании технологического анализа по методу «карбонатных испытаний». Также щёлочность (кислотность) воды необходимо знать при проведении процесса нейтрализации промышленных стоков. Щёлочность (кислотность) городских сточных вод влияет на образование сероводорода (H_2S), который вызывает разрушение канализационных систем, ведёт к биохимической коррозии бетона и металла.

Определение щёлочности проводят по **ГОСТ Р 52963-2008 (ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994) «Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов»**. Стандарт распространяется на питьевую и природную воду, в том числе воду источников питьевого водоснабжения, а также на сточную воду, и устанавливает титриметрические методы определения щелочности, карбонатов и гидрокарбонатов с визуальным или потенциометрическим фиксированием конечной точки титрования:

- метод А - определение свободной и общей щелочности питьевой воды, в том числе расфасованной в емкости (кроме газированной), воды источников питьевого водоснабжения, природной и сточной воды титрованием до значений pH 8,3 и 4,5, с использованием полученных значений щелочности для расчетов массовых концентраций карбонатов и гидрокарбонатов;
- метод Б - определение карбонатной щелочности питьевой и природной воды, а также воды, контролируемой на стадиях технологических процессов водоподготовки и воды, используемой для технических целей, титрованием пробы до значения pH 5,4.



Рис. 27 Воздействие повышенного содержания железа в артезианской воде на состояние измерительной ячейки AQC D-1

1.3.13. Определение растворённого кислорода

Одним из основных методов определения концентрации растворенного кислорода в воде остается химический метод Винклера. Согласно этому методу растворенный кислород количественно реагирует со свежеосажденной гидроокисью марганца Mn(II). В кислой среде соединения марганца более высокой степени окисления высвобождает йод из раствора иодида в эквивалентных кислороду количествах. Высвобожденный йод далее определятся методом титрования раствором тиосульфата натрия с известной концентрацией с крахмалом, в качестве индикатора.

1.3.14. Определение вредных веществ в воде водных объектов

Перечень ГОСТов и методик по определению наиболее часто встречающихся вредных веществ в воде водных объектов, представлен в ***п. 1.3.1. Нормативные документы контроля качества воды.***

На некоторых из них остановимся более подробно.

1.3.14.1. Определение концентрации общего железа

По отношению к оборудованию Grundfos железо также может оказывать негативное воздействие, поэтому знание его концентрации – актуально. Повышенное содержание железа в артезианских и поверхностных водах, вызывает постепенное его отложение на внутренних поверхностях измерительных ячеек AQC (см. рис. 27), способствует «зажелезованию» ионообменной смолы (см. рис. 28) в системах умягчения (Selcoperm) и, как следствие, снижению её сорбционной способности и перерасходу реагентов на регенерацию.

Как правило, для технологических нужд достаточно знать общее содержание железа в воде, т.е. Fe^{2+} и Fe^{3+}. Определение проводят по ***ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа***. Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием комплексного соединения окрашенного в желтый цвет. Интенсивность окраски, которая пропорциональна концентрации железа, измеряют при длине волны 400-430 нм. Диапазон измерения концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10-2,00 мг/дм^3.

Иногда необходимо выяснить, чем вызвано, например, лёгкое пожелтение измерительной ячейки – присутствием в воде железа или по какой-либо другой причине? Присутствие в желтоватом налёте железа легко определить, проведя промывку ячейки раствором соляной кислоты (5 – 10%) согласно Руководству по монтажу и эксплуатации, собрав промывной раствор и проведя качественную реакцию с роданидом калия.



Рис. 28 Умягчитель установки Selcoperm 125 с новой смолой (1), и со смолой, загрязнённой железом (2)

Роданид калия (KSCN) или роданид аммония (NH_4SCN), взаимодействуя с ионами Fe^{3+}, вызывает кроваво-красное окрашиваниераствора [6] – образуется ряд окрашенных комплексных ионов. Эта реакция одна из характерных реакций на Fe^{3+}.

1.3.14.2. Определение концентрации марганца

Марганец, как и железо, ухудшает технологические свойства ионообменных смол.

Определение марганца проводят по ***ГОСТ 4974-72 (вместо ГОСТ 4974-49) Вода питьевая. Методы определения содержания марганца Госстандарт СССР.***

Данный стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает колориметрические методы определения содержания марганца. Методы основаны на окислении соединений марганца до иона MnO_4^-. Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония или калия в присутствии серебра в качестве катализатора, при этом появляется розовое окрашивание. Чувствительность метода составляет 10 мкг/л при объеме исследуемой воды 500 мл.

1.3.14.3. Определение концентрации алюминия

Наличие алюминия в воде также необходимо учитывать для работы ионитов, особенно, когда в качестве предварительной очистки воды предусматривается коагуляция солями алюминия. При нарушениях технологического режима коагуляции возможно попадание растворимых и нерастворимых соединений алюминия на иониты. Поэтому содержание алюминия в воде перед ионообменными фильтрами должно составлять не более 0,1 мг/л [10]. Также, при неправильном расчёте дозы коагулянта и времени коагуляции, возможно прохождение растворимых солей алюминия через механические фильтры и выпадение осадка гидроксида алюминия на внутренних поверхностях технологического оборудования. Особенно это актуально для бассейнов, где из-за больших расходов обрабатываемой воды процесс коагуляции зачастую не успевает пройти до фильтров и осадок, образующийся за фильтрами, выпадает в теплообменниках, в установках УФ обеззараживания воды и в чаше бассейна.

Определение алюминия проводят по ***ГОСТ 18165-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.***

Стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает фотометрический метод определения массовой концентрации алюминия (всех его форм: иона алюминия, тонкой взвеси гидроксида, комплексных соединений) с алюминоном. Метод основан на способности иона алюминия образовывать с алюминоном лак оранжево-красного цвета.

1.3.14.4. Определение концентрации ионов аммония

Присутствие в воде ионов аммония и аминов при её хлорировании приводит, как было сказано в п. 1.1.13.4 к образованию хлорпроизводных этих веществ – монохлорамина и дихлорамина. Иногда (при хлораммонизации) этот процесс полезен, но для бассейнов, например, этот процесс вреден, т.к. ведёт к накоплению хлораминов в воде, ухудшая её качество.

Определение ионов аммония проводят по ***РД 34.37.523.12-90 Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения аммонийного азота Минэнерго СССР. 1990 г. РАО «ЕЭС России». 1994 г.***

1.3.14.5. Определение концентрации органических веществ

Содержание органических веществ в воде оценивается по методикам определения окисляемости воды, содержания органического углерода, биохимической потребности в кислороде, а также поглощения в ультрафиолетовой области.

Для малозагрязненных вод рекомендовано определять перманганатную окисляемость, в загрязненных водах определяют бихроматную окисляемость (химическое потребление кислорода -ХПК).

1.3.14.5.1 Перманганатная окисляемость

Перманганатная окисляемость – это количество перманганата калия, пошедшего на окисление имеющихся в пробе примесей. Выполнение анализа регламентировано международным стандартом ИСО 8467 и российским ГОСТом - ГОСТ 2761.

Перманганатная окисляемость измеряется в мгO_2/дм^3.

ПДК питьевой воды по перманганатной окисляемости согласно СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» составляет 5,0-7,0 мг/дм^3.

1.3.14.5.2. Бихроматная окисляемость

Бихроматная окисляемость также измеряется в мгO_2/дм^3 и даёт более правильное представление о содержании в воде органических веществ, так как при определении ХПК окисляется около 90% органических примесей, а при определении перманганатной окисляемости – 30–50%.

1.3.14.5.3. Биохимическая потребность в кислороде

Биохимическая потребность в кислороде (БПК, измеряемая в мгO_2/дм^3) - показатель, определяемый при окислении «органики» природных вод не химическими веществами, а биохимическим воздействием в аэробных условиях. Чаще определяют биохимическое потребление кислорода за пять суток – $БПК_5$, и этот показатель в поверхностных водах находится, как правило, в пределах 0,5–4,0 мгO_2/л.

При определении $БПК_5$ (температура воды 20°С, pH = 6–8, обеспечен достаточный доступ кислорода к пробе воды) окисляется примерно 70% легкоокисляющихся органических веществ, за 10–20 сут – соответственно 90 и 99%. Поэтому, когда определяют $БПК_{полн}$, имеют в виду, что процесс окисления длится 15–20, в редких случаях – до 35 суток.

1.3.15. Измерение окислительно-восстановительного потенциала

По своему функциональному назначению измерители ОВП как и кондуктометры можно разделить на:

- миниатюрные (карманные) ОВП - метры, с диапазоном измерения 0 ± 1000 мВ и весом до 100 г;
- портативные, с расширенными функциями;
- стационарные или промышленные измерители ОВП, предназначенные для эффективного отслеживания процессов, например, в плавательных бассейнах.
- специальные - для сверхчистой воды, для использования в энергетике, промышленных Бойлерах, фармацевтике, микроэлектронике и в других областях, требующих особой точности измерений ОВП в деминерализованной воде.



Рис. 29 Электрод Redox/AS 313-05 для измерения ОВП и калибровочный буферный раствор

Фирмой Grundfos выпускаются стационарные анализаторы типа Conex DIA-1, DIA-2, DIA-2Q, DIS-PR, DIP-A предназначенные для непрерывного измерения и регулирования ОВП водных растворов в совокупности с электродами измерения ОВП.

Электроды могут быть с керамической или тефлоновой мембранами, а также без эталонной и дифференциальной системы. Технические характеристики электродов представлены в [15]. Для проверки или калибровки электродов ОВП прилагается буферный раствор (рис. 29) с потенциалом 220 мВ при 25°С. Калибровка производится по одной точке.

Если систему необходимо проверить по другим потенциалам, то можно воспользоваться буферными растворами, приготовленными по ***ГОСТ 8.450-81 Шкала окислительных потенциалов водных растворов***.

Окислительный потенциал растворов по ГОСТ 8.450-81 изменяется от – 133 мВ, для раствора №1, до + 1236 мВ для раствора № 14 при 25°С.

При использовании анализаторов типа Conex DIA-1, DIA-2Q, DIP для измерения ОВП нет необходимости в калибровке - при выборе режима «redox» кнопка CAL не функционирует. Чтобы проверить измерительный контур для проведения измерений ОВП используют буферный раствор, о котором было сказано выше.

Для анализатора DIS-PR калибровка ОВП выполняется путем определения компенсации смещения окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с буферным раствором. Описание процесса калибровки представлено в соответствующем разделе руководства по монтажу и эксплуатации [16].

1.3.16. Определение концентрации обеззараживающих веществ

Помимо веществ изначально содержащихся в природной воде необходимо определять концентрации привносимых веществ, например, дезинфектантов. В зависимости от процесса дезинфекции (см. раздел Дезинфекция) могут употребляться твёрдые, жидкие и газообразные дезинфектанты и их смеси.

Химический анализ сред подвергнутых дезинфекции достаточно сложен и может состоять не только из определения остаточных количеств обеззараживающих веществ, но и потребовать определения возможных производных используемых дезинфектантов, например, хлорорганических соединений – хлороформа, хлораминов (при хлорировании) или формальдегида (при озонировании). Во многих случаях необходим также бактериологический анализ.

Так, контроль за качеством воды в ванне бассейна, помимо органолептических показателей (мутность, цветность, запах - 1 раз в сутки в дневное или вечернее время) включает в себя определение остаточного содержания обеззараживающих реагентов (хлор, бром, озон) - перед началом работы бассейна и далее каждые 4 часа, основные микробиологические показатели (общие колиформные бактерии, термотолерантные колиформные бактерии, колифаги и золотистый стафилококк) 2 раза в месяц, паразитологические - 1 раз в квартал и содержание хлороформа или формальдегида - 1 раз в месяц.

Более подробно определение концентрации обеззараживающих веществ будет рассмотрено в разделе (3.3. Деинфектанты).

1.3.17. Фотометрическое определение параметров качества воды. Фотометр DIT.

Большинство фотоэлектроколориметров (ФЭК) имеет набор из 10-15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная

лампа). Недостаток приборов - отсутствие монохроматора, что приводит к потере селективности измерений; достоинства - простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05 - 3,0, что позволяет определять многие элементы и их соединения в широком интервале содержаний - от ~ 10-6 до 50% по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений большое значение имеют подбор реагентов (особенно их чистоты), образующих интенсивно окрашенные комплексные соединения с определяемыми веществами, выбор состава растворов и условий измерений. Погрешности определения составляют около 5% [6].



Выпускаемый фирмой Grundfos компактный фотометр DIT (рис. 30) предназначен для рутинного анализа состава воды.

Ранее прибор поставлялся в трех вариантах (см. таблицу 21):

• DIT-B обеспечивает фотометрическое определение до семи параметров, характерных для воды бассейнов;

• DIT-N обеспечивает фотометрическое определение до 11 параметров.

• DIT-S обеспечивает фотометрическое определение до 18 параметров.

Фотометры DIT-N и DIT-S с февраля 2009 г не выпускаются, однако реагенты для них доступны. Кроме того, с помощью фотометра DIT-B могут быть измерены: значение pH (фотометрически) и окислительно-восстановительный потенциал.

Для протоколирования результатов к прибору может быть подключен принтер.

Принцип работы прибора достаточно полно описан в руководстве по монтажу и эксплуатации [17].

Рис. 30 Фотометр DIT с чемоданом.

Таблица 21

Измеряемый параметр			Версия исполнения			Диапазон измерений	Точность
			B	N	S	[мг/л]	[% значения + x мг/л]
Алюминий		Al^{3+}	x	x	x	0,02 - 0,5	± (6 % + 0,02)
Аммоний		NH^{4+}	–	x	x	0,2 - 3,0	± (6 % + 0,2)
Хлор активный	свободный	Cl_2; HClO; ClO-	x	x	x	0,03 - 5,0	± (6 % + 0,03)
	общий	Cl_2; HClO; ClO- + Хлорамины					
Хлорид		Cl^-	–	–	x	1 - 25	± (10 % + 1)
Диоксид хлора		ClO_2	x	x	x	0,03 - 10,0	± (6 % + 0,03)
Хром		Cr^{6+}	–	–	x	0,03 - 0,5	± (6 % + 0,03)
Цианид		CN-	–	–	x	0,01 - 0,7	± (6 % + 0,01)
Циануровая кислота		$C_3N_3H_3O_3$	x	x	x	1 - 200	± (10 % + 1)
Железо		Fe^{2+}+ Fe^{3+}	x	x	x	0,1 - 1,2	± (6 % + 0,1)
Фторид		F^-	–	x	x	0,1 - 2,0	± (6 % + 0,1)
Гидразин		N_2H_4	–	–	x	0,05 - 3,0	± (10 % + 0,05)
Марганец		Mn^{2+}	–	–	x	0,05 - 4,0	± (6 % + 0,05)
Никель		Ni^{2+}	–	–	x	0,05 - 4,0	± (6 % + 0,05)
Нитрат		NO_3^-	–	x	x	0,5 - 30	± (10 % + 0,5)
Нитрит		NO_2^-	–	x	x	0,02 - 1,0	± (6 % + 0,02)
Озон		O_3	x	x	x	0,02 - 3,0	± (6 % + 0,02)
Фосфат		PO_4^{3-}	–	–	x	0,07 - 4,5	± (6 % + 0,07)
pH (фотометрически)		pH	x	x	x	6 - 8,5	± 0,15 pH



Для проведения анализа на определённый параметр используются специальные реактивы. Реактивы поставляются в герметичных полиэтиленовых баночках (рис. 31). Состав набора, количество определений в наборе и номер изделия представлен в таблице 22.

С января 2011 года будет выпускаться новые фотометры DIT-M и DIT-L. Более подробно о них сказано в разделе 4 «Новое оборудование».

Рис. 31 Фотометр DIT с реагентом Хлор Cl_2
Реагент 1 и пробирками для измерения хлора.

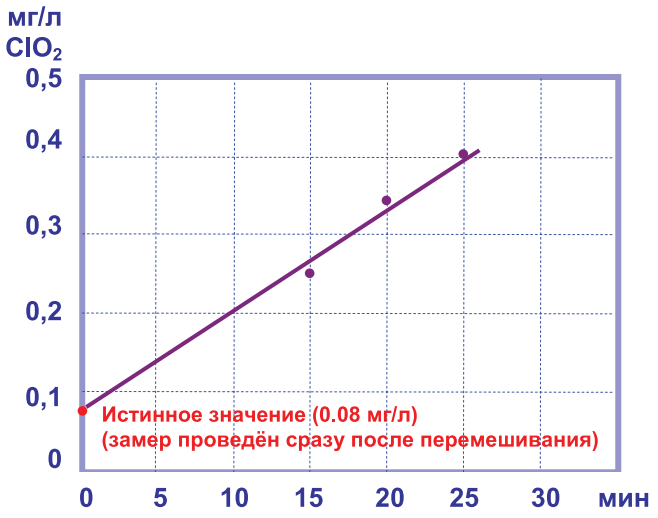


Рис. 32 Мнимое увеличение концентрации ClO_2 в анализируемой пробе при экспонировании её на свету.

При проведении анализа необходимо строго соблюдать Руководство по монтажу и эксплуатации для фотометра DIT 15.730113 V6.0 RU 95708308 0808 особенно в последовательности добавления реагентов, использования маркированных пробирок и времени протекания реакции. Если в инструкциях выполнения анализа не сказано о времени выдержки, то замер необходимо проводить сразу же, после добавления анализируемой воды и интенсивного встряхивания.

Интенсивность окрашивания анализируемой пробы воды, после добавления в неё необходимых реагентов, может меняться по времени. Причиной этого является воздействие прямого света(рис. 32).

Поэтому для некоторых видов анализа, например, для определения диоксида хлора, выполнение нескольких параллельных измерений необходимо делать последовательно, отобрав предварительно достаточное количество воды. Произведя несколько последовательных замеров, находят среднее значение.

Таблица 22

Реагенты	**Набор**		**№ изделия**
	Состав набора	Количество определений	
Алюминий	Реагент на Al R1	200	91836395 (549-204)
	Реагент на Al R2		
	Реагент на Al R3		
Аммоний	Реагент на NH_4^+ R1	250	96688699 (549-206)
	Реагент на NH_4^+ R2		
	Реагент на NH_4^+ R3		
Хлор (свободный или связанный), также для ClO_2 и O_3	Реагент на хлор R1	350	96609167 (549-201)
	Реагент на хлор R2		
	Реагент на хлор R3		
• Дополнительный реагент 1 для ClO_2	R1	150	96690369 (549-202)
• Дополнительный реагент 2 для ClO_2	R2	350	91835798 (549-218)
• Дополнительный реагент 1 для O_3	R1	200	96688706 (549-216)
Свободный хлор	Реагент на хлор R1	350	91835797 (549-201F)
	Реагент на хлор R2		
Хлорид	Реагент на хлорид R1	200	96688705 (549-215)
	Реагент на хлорид R2		
Хром	Реагент на хром R1	150	96688702 (549-211)
	Реагент на хром R2		
Цианид	Реагент на цианид CN-1	200	96688708 (549-219)
	Реагент на цианид CN-2		
	Реагент на цианид CN-3		
Циануровая кислота	Реагент на цианур. к-ту 1	200	96688710 (549-223)
	Реагент на цианур. к-ту 2		
Железо	Реагент на железо R1	200	96688698 (549-205)
	Реагент на железо R2		
	Реагент на железо R3		
Фторид	Реагент на фторид R1	250	96688709 (549-222)
Гидразин	Реагент на N_2H_4 R1	200	96688700 (549-209)
	Реагент на N_2H_4 R2		

Марганец	Реагент на Mn R1	220	96688701 (549-210)
	Реагент на Mn R2		
	Реагент на Mn R3		
Никель	Реагент на Ni R1	250	96688703 (549-212)
	Реагент на Ni R2		
	Реагент на Ni R3		
Нитрат	Реагент на NO_3^- A	200	96688697 (549-203)
	Реагент на NO_3^- B		
	Реагент на NO_3^- R1		
	Реагент на NO_3^- R2		
Нитрит	Реагент на NO_2^- R1	220	96690370 (549-213)
pH	Реагент pH R1	200	96609168 (549-200)
Фосфат	Реагент на PO_4^- R1	200	96688704 (549-214)
	Реагент на PO_4^- R2		

1.3.18. Определение микробиологических параметров воды.

Основные требования к питьевой воде состоят в том, что она должна быть безвредна по химическому составу, иметь благоприятные органолептические свойства и быть безопасна в радиационном и микробиологическом отношении.

Исследования воды на наличие патогенных микроорганизмов могут проводиться только в лабораториях, имеющих санитарно-эпидемиологическое заключение о соответствии условий выполнения работ санитарным правилам и лицензию на деятельность, связанную с использованием возбудителей инфекционных заболеваний.

Степень опасности объектов в микробиологическом отношении определяется наличием в них ***патогенных*** – болезнетворных микроорганизмов. При микробиологических исследованиях используют ***прямой*** и ***косвенный*** метод обнаружения патогенов [18].

1.3.18.1. Прямой метод микробиологических исследований.

Прямой метод (рис. 33) заключается в посеве исследуемого материала на специально обогащённой питательной среде, отличается точностью и надёжностью, однако обладает рядом недостатков:

- пул патогенных микроорганизмов во внешней среде, как правило, невелик и непостоянен;
- **патогены распределены в объекте неравномерно**;
- сапрофиты мешают развитию патогенов на питательных средах.

Поэтому, получение «отрицательного результата» не даёт 100% уверенности, что патогенные микроорганизмы в объекте отсутствуют.

1.3.18.2. Метод косвенной индикации патогенов.

При проведении санитарно-микробиологических исследованиях чаще применяют ***метод косвенной индикации патогенов. Эти исследования состоят из двух показателей степени опасности объекта - общего микробного числа (ОМЧ) и содержания в объекте санитарно-показательных микроорганизмов (СПМ)***. Оба эти критерия отражают санитарно - микробиологическое состояние объекта или материала.

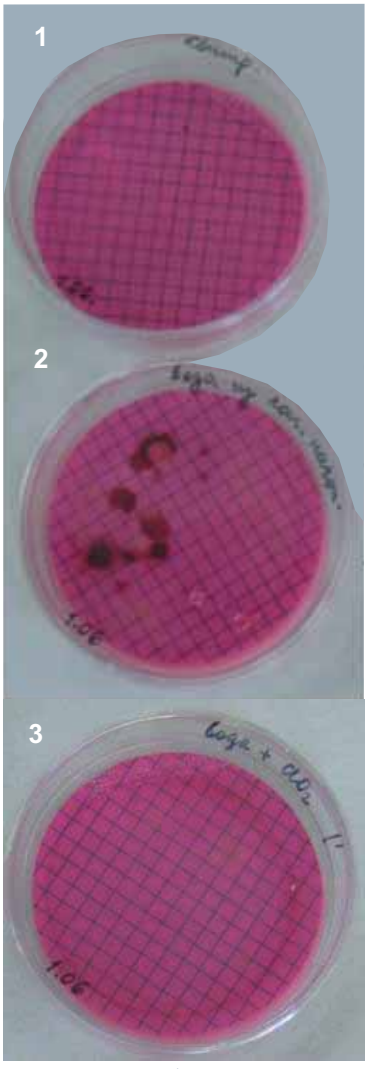


Рис. 33. Микробиологический посев БГКП (бактерии группы кишечной палочки)
1 – *контрольный посев** - (не выделено);
2 – вода из ёмкости накопителя - (выделено 9 колоний);
3 – вода из ёмкости накопителя, обработанная ClO_2.
Концентрация ClO_2 = 0,19 мг/л), время выдержки 1 минута - (не выделено).

** Контрольный посев – посев патогенных микроорганизмов на картонная питательная подложке, предназначенной на конкретную среду. Контрольный посев проводится с использованием дистиллированной воды и является проверкой подложки на стерильность.*

ОМЧ – это общее количество сапротрофных микроорганизмов в 1 г или 1 мл изучаемого объекта, выражаемого в ***КОЕ*** (КОЕ/г или КОЕ/мл) – колониеобразующая единица. ОМЧ даёт количественное представление о загрязнении объекта органическими веществами, которые могут использовать патогены. Однако между ОМЧ и содержанием патогенов может быть несоответствие из-за неравномерности микробного обсеменения объекта. Например: в картофельных чипсах ОМЧ не должно превышать 1000 КОЕ/г.

Санитарно-показательные микроорганизмы – это микроорганизмы, содержащиеся в выделениях человека и животных. Обнаружение СПМ в объектах исследования косвенно свидетельствует о возможном присутствии патогенных микроорганизмов.

При исследованиях устанавливают присутствие СПМ, определяют их количество и сравнивают с соответствующим ГОСТом или другим нормативным документом, определяющим их содержание. Количественным показателем СПМ служат ***титр*** и ***индекс***.

Титр – наименьший объём (мл) или масса (г) исследуемого материала, в котором обнаружена хотя бы одна клетка СПМ. Например, титр бактерий групп кишечной палочки (БГКП) для питьевой воды составляет 300 мл, а для свежих овощей – 1г.

Индекс – количество клеток СПМ, обнаруженных в определённом объёме или массе исследуемого материала. Индекс плесневых грибов, например, в сухофруктах не должен быть более 100 КОЕ/г.

Индекс – величина обратная титру.

Для жидких веществ:

$$\text{титр} = \frac{1000}{\text{индекс}} \quad ; \quad \text{индекс} = \frac{1000}{\text{титр}}$$

Для твёрдых веществ:

$$\text{титр} = \frac{1}{\text{индекс}} \quad ; \quad \text{индекс} = \frac{1}{\text{титр}}$$

1.3.18.3. Принципы санитарно-микробиологических исследований.

Санитарно-микробиологические исследования коренным образом отличаются от аналитических исследований в органической и неорганической химии, где исследователь имеет дело с неживой материей. При проведении санитарно-микробиологических исследований необходимо придерживаться следующих принципов:

1 – ***проведение правильного отбора исследуемого материала:*** Нельзя допускать гибели или размножения в пробе исходных микроорганизмов, а также привносить в пробу с нестерильным инструментом других микроорганизмов. Несоблюдение этого принципа может привести к изменению количественного и качественного состава исследуемого материала и к неправильным выводам.

2 – ***отбор проб проводят из разных участков исследуемого объекта:*** Это необходимо в связи с тем, что микроорганизмы, в отличие от, например, растворённых в воде неорганических веществ, распределены количественно и качественно неравномерно.

3 – ***повторное взятие проб:*** Данный принцип даёт возможность отслеживать изменения в объекте в динамике и получать о нём более объективную информацию т.к. количественный и качественный состав микроорганизмов в воде и других объектах сильно меняется во времени.

4 – ***применение только стандартных и унифицированных методов исследования:*** Применение ГОСТов, МУ (методические указания) и других нормативных документов обеспечивает возможност получения сравнимых и воспроизводимых результатов.

5 – ***использование комплекса тестов:*** Для получения более полной микробиологической картины объекта необходимо провести несколько анализов, дополняющих друг друга.

6 – ***комплексный характер оценки объекта:*** Кроме микробиологической оценки объекта необходимо учитывать химические, физические и органолептические параметры объекта, которые могут влиять на степень размножения микроорганизмов.

7 – ***точность обоснования выводов и заключений:*** Полученные в процессе санитарно-микробиологических исследований результаты, должны быть однозначны и точны иначе заключение, вынесенное по объекту исследования, может быть неверным. Санитарные микробиологи центров Госсанэпиднадзора несут ответственность за предоставляемые ими выводы и заключения.

1.3.19. Проверка правильности результатов анализа воды

В любых случаях – до начала проектирования, в процессе разработки технологической схемы водоподготовки, в процессе эксплуатации той или иной системы обработки или перекачивания воды, необходимо знать состав примесей воды, на основании которого будет приниматься техническое решение. И здесь необходимо провести проверку правильности предоставленных результатов не только химического состава воды, но и её физических параметров (температура, плотность раствора, вязкость и пр.).

Первое, на что обращают внимание, это аккредитация аналитической лаборатории и область её аккредитации. Если лаборатория аккредитована по природной воде, а анализирует высококонцентрированные растворы, содержащие тяжёлые и цветные металлы, то можно усомниться в достоверности получаемых результатов.

Второе – метод анализа, точность анализа, наличие утверждённой методики проведения анализа. Как было показано выше мы, например, обычным потенциометрическим методом, не сможем замерить значение pH с точностью больше чем ± 0,01.

Третье – оборудование для выполнения анализа. Так оборудование, предназначенное для обнаружения следовых количеств интересующего Вас вещества, совершенно не подходит для растворов с высокой его концентрацией.

Четвёртое - используемое для анализа оборудование должно быть поверено.

Пятое – правильность выполнения анализа можно проследить по равенству катионов и анионов в водном растворе, концентрация которых выражается в этом случае в грамм (миллиграмм) эквивалентах на литр (г-экв/л). Большое расхождение между этими величинами (более 3%) говорит о том, что какая -то примесь не учтена анализом или анализ выполнен неверно. При подсчёте количества катионов и анионов необходимо учитывать значение pH.

Шестое – необходимо придерживаться общепринятой терминологии. Как было показано выше (п. 1.1.10) только понятие «жёсткость» включает пять её разновидностей.

Зная физико-химические параметры водного объекта, и, проведя проверку правильности результатов анализа, можно приступать к оценке результатов анализа и проведению дополнительных расчётов.

1.3.20. Оценка результатов анализа и проведение дополнительных расчётов

Получив протокол испытания воды с указанием НД на метод испытаний необходимо внимательно проанализировать предоставленные результаты. Все результаты можно разбить на группы (см. табл. 23).

Таблица 23

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя		НД на метод испытаний
			Норматив	Полученное после испытания	
1	2	3	4	5	6
1	Водородный показатель	ед. pH	6.5 – 9.0	7.32	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97
2	Общая минерализация	мг/дм^3	1000	334	ПНД Ф 14.1:2.114-97
3	Жёсткость общая	°Ж	7	6.34	ГОСТ Р 52407-2005
4	Запах	балл	не более 3	3	ГОСТ 3351-74
5	Мутность	мг/дм^3	не более 2	< 0.25	ГОСТ 3351-74
6	Цветность	град.цв.	не более 20	1	ГОСТ 52769-2007
7	Перманганатная окисляемость	мг O_2/дм^3	5.0	0.64	ПНД Ф 14.2:4.154-99
8	Железо общее	мг/дм^3	0.3	0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
9	Железо растворённое	мг/дм^3	-	0.01	ПНД Ф 14.1:2.50-96
10	Марганец	мг/дм^3	0.1	< 0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
11	Медь	мг/дм^3	0.1	< 0.01	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
12	Сульфаты	мг/дм^3	≤ 500	155.2	РД 52.24.405-95
13	Хлориды	мг/дм^3	≤ 700	24.9	ПНД Ф 14.1:2.96-97
14	Ионы аммония	мг/дм^3	2.6	0.04	ПНД 10.1:2.84-03
15	Щёлочность	мг-экв/дм^3	не норм.	2.6	ПНД Ф 14.1:2.99-97
16	Гидрокарбонаты	мг/дм^3	не норм.	158.6	ПНД Ф 14.1:2.99-97
17	Нитраты	мг/дм^3	45	35.6	РД 52.24.367-95
18	Нитриты	мг/дм^3	3.0	< 0.02	ПНД Ф 14.1:2.3-95
19	Фториды	мг/дм^3	1.5	0.26	ГНМЦ «ВНИИФТРИ» №001-66-97
20	Кремний	мг/дм^3	10.0	7.91	РД 52.24.432-95
21	Хлор остаточный свободный	мг/дм^3	0.3 – 0.5	0.05	ГОСТ 18190-72
22	Хлор остаточный связанный	мг/дм^3	≤ 1.2	0.10	ГОСТ 18190-72
23	Сульфиды (сероводород)	мг/дм^3	0,003	-	ГОСТ 18190-72

Первая группа: выделена жёлтым цветом (позиции 1 – 3, 15 и 16) – это показатели, влияющие на индекс стабильности воды. Более подробно о нём будет сказано в разделе 2.3.3. Стабилизационная обработка воды.

Вторая группа: выделена голубым цветом (позиции 4 – 10, 14, 18 и 23) – это показатели, влияющие на потребление активного хлора или другого дезинфектанта при проведении процесса обеззараживания воды. Все эти вещества, взаимодействуя с активным хлором (озоном) и снижают его концентрацию.

• Согласно СНиП 2.04.02 - 84 дозу активного хлора для обеззараживания воды следует устанавливать на основании данных технологических изысканий. При их отсутствии для предварительных расчетов следует принимать для поверхностных вод после фильтрования 2-3 мг/л, для вод подземных источников 0,7-1 мг/л. Концентрации остаточного свободного и связанного хлора надлежит принимать в соответствии с ГОСТ 2874-82 (см. таблицу 24).

Таблица 24

Хлор остаточный	Концентрация остаточного хлора, мг/дм^3	Необходимое время контакта хлора с водой, мин, не менее
1. Свободный	0,3 - 0,5	30
2. Связанный	0,8 - 1,2	60

При совместном присутствии свободного и связанного хлора, при концентрации свободного хлора более 0,3 мг/дм^3, контроль осуществляется по подпункту 1, при концентрации свободного хлора менее 0,3 мг/дм^3 - по подпункту 2.

• Кроме расхода активного хлора на обеззараживание он будет взаимодействовать с восстановителями, присутствующими в воде: железом - Fe^{2+}, марганцем - Mn^{2+}, сульфидами - S^{2-}, нитритами - NO_3^-.
Доза хлора для окисления двухвалентного железа ($Дх_{Fe}$) принимается 0,7 мг на 1 мг железа (СНиП 2.04.02 – 84):

$$Дх_{Fe} = 0,7 \cdot C_{Fe2+} \text{ мг/л}$$

При совместном содержании в воде железа и марганца, как правило, происходит их совместное окисление.
Доза хлора для окисления сульфидов ($Дх_S$) и нитритов ($Дх_{NO3}$) при их повышенном значении устанавливается на основании данных технологических изысканий. Ориентировочную дозу хлора можно рассчитать по уравнениям:

для сульфидов - $Na_2S + 4\,NaClO = Na_2SO_4 + 4\,NaCl$ $Дх_S = 4,43\,C_S$ мг/л

для нитритов - $NaNO_2 + NaClO = NaNO_3 + NaCl$ $Дх_{NO2} = 0,77\,C_{NO2}$ мг/л

• Для удаления органических веществ из воды, снижения интенсивности привкусов и запахов в качестве окислителей следует применять хлор, перманганат калия, озон или их комбинации. Вид окислителя и его дозу следует устанавливать на основании данных технологических изысканий. Ориентировочно дозы окислителей допускается принимать по СНиП 2.04.02 – 84 (Приложение 4., табл. 1.). Для хлора эти дозы представлены в таблице 25.

Таблица 25

Перманганатная окисляемость воды, мг О/л	Доза хлора($Дх_{орг.}$), мг/л
8 - 10	4 - 8
10 - 15	8 - 12
15 - 25	12 - 14

Эта доза может учитывать и содержание сульфидов, т.к. сульфиды определяют привкус и запах питьевой воды.
Доза свободного активного хлора ($Дх_{\Sigma}$), необходимого для создания остаточной концентрации 0,5 мг/л для поверхностных вод после фильтрования (с учётом результатов таблицы 23 составит:

$$Дх_{\Sigma} = Дх_{ост.} + Дх_{обез.} + Дх_{Fe} + Дх_{NO2} + Дх_{орг.} = 0,5 + 2 + 0,7 \cdot C_{Fe2+} + 0,77 \cdot C_{NO2} + 4 =$$

$$= 0,5 + 2 + 0,7 \cdot 0,01 + 0,77 \cdot 0,02 + 4 \approx \mathbf{6,5\ мг/л}$$

Третья группа: выделена сиреневым цветом (позиция 14) – это показатель, влияющий на содержание остаточного свободного и связанного хлора. При наличии ионов аммония, концентрация остаточного свободного хлора падает из-за образования хлораминов (см. п. 1.1.13.4. Аммоний), но общая концентрация активного хлора остаётся неизменной.
Как правило, концентрацию ионов аммония (NH_4^+) представляют в пересчёте на азот (N). Для того, чтобы перейти к ионам аммония, необходимо результат анализа по азоту умножить на 1,28.

$$C_{NH4} = 1,28 \cdot C_N$$

В присутствии остаточного свободного хлора в растворе существуют только дихлорамин ($NHCl_2$) и трихлорамин (NCl_3). В отсутствии остаточного свободного хлора – монохлорамин (NH_2Cl) и дихлорамин. Количество активного хлора пошедшего на образование дихлорамина составит:

$$C_{Cl} = 3,94 \cdot C_{NH4}$$

В нашем случае, при концентрации $NH_4^+ = 0,04$; количество связанного хлора составит 0,04 • 3,94 = 0,16 мг/л, что соизмеримо с результатами анализа (поз. 21 и 22, таблица 23) 0,05 + 0,1 = 0,15 мг/л.

Наличие в воде ионов аммония с концентрацией более 0,3 мг/л может полностью перевести свободный хлору в связанное состояние, содержание общего остаточного хлора при этом может быть предельным (1,2 мг/л). Вести процесс регулирования свободного хлора в этой ситуации невозможно. Содержание ионов аммония влияет на выбор контрольно-измерительного оборудования.

Четвёртая группа: выделена зелёным цветом (позиции 21 и 22) – это показатели, определяющие содержание остаточного хлора, свободного и связанного. По этим данным можно судить о наличии в воде веществ переводящих свободный хлор в связанное состояние. Эти параметры также влияют на выбор контрольно-измерительного оборудования.

После проведения дополнительных расчетов можно приступать к выбору метода (методов) водоподготовки.

2. Методы водоподготовки. Выбор методов водоподготовки

Всю совокупность методов водоподготовки можно разделить на три большие группы: это методы основанные на физических, химических и физико-химических процессах.

К физическим методам водоподготовки относятся такие методы, при которых не протекает химических реакций в растворе. Сюда относится отстаивание, фильтрование, воздействие на воду различных излучений и магнитных полей.

К химическим методам относятся те, при которых происходит обработка воды различными реагентами с протеканием химических реакций.

Физико-химические методы водоподготовки характеризуются одновременным протеканием как физического, так и химического процесса. Типичными физико-химическими методами являются сорбционные процессы (адсорбция, физическая сорбция, хемосорбция, ионный обмен) и электродиализ.

Методы водоподготовки выбираются при проведении проектных работ на основании сопоставления состава исходной воды (ее качества) регламентированного нормативными документами или определенного потребителем воды. После предварительного подбора методов очистки воды проверяется возможность и условия их применения. Для этого, в рамках проекта, проводится определённая научно-исследовательская работа (лабораторная проверка), результатом которой являются количественные и качественные параметры процесса подготовки воды, реальная технологическая и аппаратурно-технологическая схемы.

Как правило, оптимальный результат достигается применением нескольких методов водоподготовки. Кроме этого особое внимание уделяют экономике процесса, минимизации количества отходов и их токсичности. Всего насчитывается около 40 методов водоподготовки, которые реализуются в следующих основных технологических приёмах:

- удаление взвешенных частиц;
- удаление железа и марганца;
- удаление органических загрязнений;
- умягчение воды;
- обессоливание;
- удаление микробиологических загрязнений;
- корректировка состава воды (корректировка pH, фторирование, иодирование, стабилизация и т.п.).

2.1. Физические методы водоподготовки

2.1.1. Отстаивание

Отстаивание взвесей в осветлителях и отстойниках - частный случай седиментации в водоподготовке. ***Седиментация*** – направленное движение взвешенных в жидкости частиц в поле действия гравитационных или центробежных сил. Взвешенные макро-частицы с размером от нескольких микрометров до ≈ 1 мм, осаждаются самопроизвольно. Процесс отстаивания – малоэффективен и в чистом виде в промышленности практически не используется. Для ускорения процесса могут использоваться полочные отстойники (рис. 34) различной конструкции и производительности. Остаточная концентрация взвешенных частиц в воде после полочных отстойников может достигать 100 мг/л, а влажность осадка 96 – 98%.

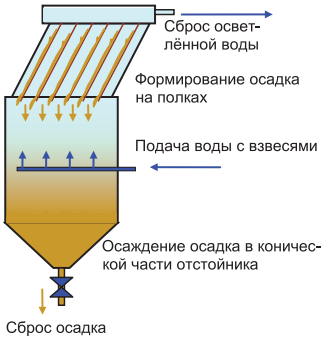


Рис. 34. Принцип работы вертикального полочного отстойника.

2.1.2. Фильтрование через слои зернистого насыпного материала

Для получения более чистой воды применяется фильтрование через осветлительные фильтры с одно- или многослойной загрузкой из зернистого материала. Такие фильтры называют ещё механическими фильтрам. Это аппараты периодического действия, как правило, большой производительности **[19, 20, 21]**.

Практика применения механических фильтров довольно широка – это в первую очередь предприятия Водоканала, предприятия пищевой и химической промышленности, бассейны и аквапарки.

Механический напорный фильтр **1** (рис. 35) с засыпкой из зернистого материала **2** представляет собой вертикальный цилиндрический корпус **3**, выполненный из металла или полимерных материалов, с верхним распределительным **4** и нижним дренажным **5** устройствами, заполненный зернистым фильтрующим материалом **6**, как правило - кварцевым песком. Для предотвращения забивания нижнего дренажного устройства оно помещается в слой крупнозернистого ↙↙инертного материала 6 (гранитная крошка, гравий).

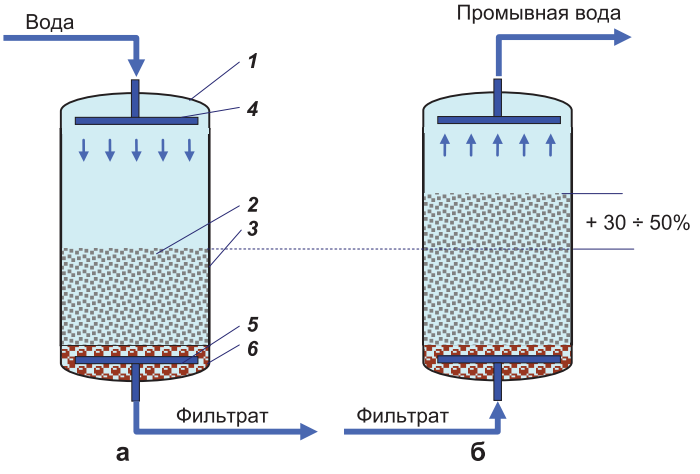


Рис. 35. Механический напорный фильтр с засыпкой из зернистого материала.
(а) – рабочий режим; (б) – режим регенерации

Фильтрация загрязнённой воды происходит сверху-вниз и крупные частицы взвесей задерживаются в межзерновом пространстве фильтрующего материала, а мелкие взвеси – прежде всего за счёт электростатического эффекта прилипают к частицам зернистого материала.

Основная масса загрязнений собирается в верхней части фильтрующей загрузки.

Правильно рассчитанный механический фильтр (гранулометрический состав фильтрующего материала, скорость фильтрации) работает практически всем объёмом загрузки и, обладает поэтому, большой грязеёмкостью. Фронт загрязнений постепенно спускается вниз по слою загрузки и при больших скоростях фильтрации происходит снижение её эффективности (проскок взвешенных частиц), а при низких скоростях фильтр работает только верхним слоем загрузки. При этом происходит уменьшение грязеёмкости фильтра и увеличение гидравлического сопротивления.

Скорость фильтрации в механических фильтрах мало зависит от применяемого фильтрующего материала и составляет 2 – 5 м/ч для безнапорных фильтров и 8 – 12 м/ч для напорных. Скорость рассчитана теоретически и проверена многолетним опытом эксплуатации оборудования, как у нас, так и за рубежом [22, 23]. Превышение скорости фильтрации приводит к ухудшению качества очистки.

В процессе фильтрования слои фильтрующего материала загрязняются настолько, что гидравлическое сопротивление фильтра резко возрастает, что ведёт к снижению производительности. При увеличении давления для сохранения высокой производительности возможен «проскок» - вынос грязи в фильтрат. Поэтому при увеличении давления работу фильтра прекращают и проводят регенерацию загрузки.

Регенерация загрузки (см. рис. 36 (б)) заключается в отмывке её водой поступающей снизу – вверх. Промывная вода подаётся с такой скоростью, при которой происходит псевдоожижение фильтрующей загрузки и увеличение её объёма на 30 – 50%. В этом режиме происходит вымывание взвесей из межзернового пространства и удаление налипших загрязнений в результате соударений частиц загрузки.

Регенерация загрузки (см. рис. 36 (б)) заключается в отмывке её водой поступающей снизу – вверх. Промывная вода подаётся с такой скоростью, при которой происходит псевдоожижение фильтрующей загрузки и увеличение её объёма на 30 – 50%. В этом режиме происходит вымывание взвесей из межзернового пространства и удаление налипших загрязнений в результате соударений частиц загрузки.

После окончания режима регенерации фильтр выстаивается определённое время для оседания фильтрующего материала и, далее, процесс фильтрации возобновляется, причём первые порции фильтрата сбрасываются в канализацию – так называемая «санитарная промывка».

Современные фильтры снабжены блоком автоматического управления, представляющим собой механический или электронный таймер, который включает программу регенерации через определённое время. Программа регенерации включает в себя следующие операции:

- взрыхление;
- осаждение загрузки;
- санитарная промывка.

На механических фильтрах с загрузкой из зернистого материала задерживаются частицы с размером более 20 мкм. Для задержки частиц с меньшим размером применяется мембранная фильтрация или обработка воды коагулянтами или флокулянтами (см. раздел 2.2.3.), которые способствуют укрупнению частиц. Подобная технология широко применяется для очистки воды в бассейнах и аквапарках.

2.1.3. Фильтрация через пористые перегородки

К этому виду фильтрации относятся все мембранные методы - макрофильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос и нанофильтрация. Все эти методы достаточно полно описаны в многочисленных трудах.

В системах и установках выпускаемых фирмой Grundfos широко используется макрофильтрация через пористые перегородки (рис. 36). В фильтрах такого типа используются нержавеющие или пластиковые сетки с размером отверстий 10 – 100 мкм.

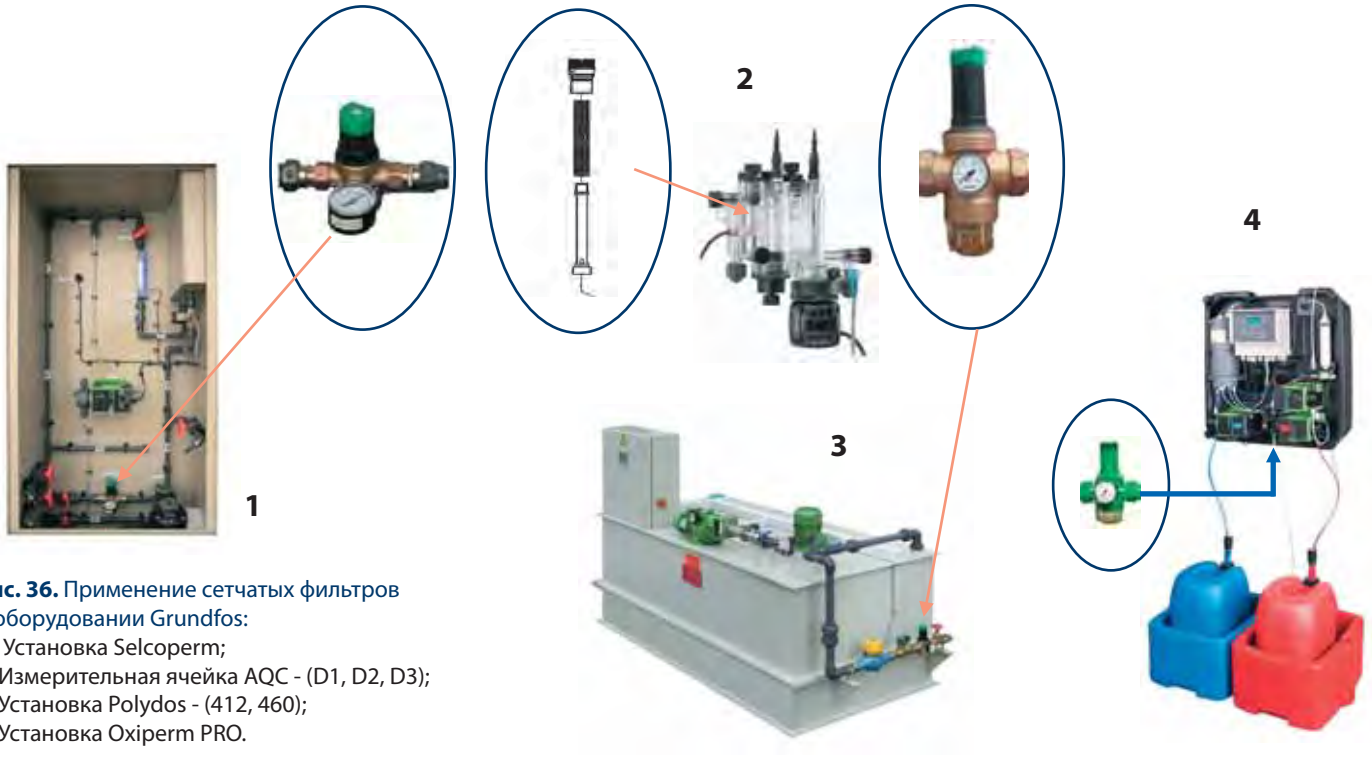


Рис. 36. Применение сетчатых фильтров в оборудовании Grundfos:
1. Установка Selcoperm;
2. Измерительная ячейка AQC - (D1, D2, D3);
3. Установка Polydos - (412, 460);
4. Установка Oxiperm PRO.



Рис. 37. Сетчатый фильтр установки Selcoperm 125 загрязнённый гидроокисью железа.

Основным недостатком таких фильтров является неэффективность их использования для фильтрации вод, содержащих глинистые включения или вод, содержащих растворённое железо, которое гидролизуясь, образует мелкодисперсные взвеси, приводящие к быстрому заиливанию фильтра (рис.37). Сетка, загрязнённая взвесями гидроокиси железа, плохо регенерируется и необходима ручная промывка.

2.1.4. Обработка воды ультрафиолетом

Ультрафиолетовое излучение охватывает невидимую человеческим глазом область спектра электромагнитных волн с длинной волны от 10 до 400 нм **[5,72]**. Обработка воды ультрафиолетовым излучением относится к безреагентным, физическим методам обработки воды и применяется с 1910 года, когда в Германии и во Франции были построены первые станции для обработки артезианской воды.

Бактерицидное действие ультрафиолетовых лучей объясняется происходящими под их воздействием фотохимическими реакциями в структуре молекулы ДНК и РНК. Результатом этих реакций являются необратимые повреждения ДНК и РНК. Кроме того, действие ультрафиолетового излучения вызывает нарушения в структуре мембран и клеточных стенок микроорганизмов. Всё это в конечном итоге приводит к их гибели.

Наибольшим бактерицидным действием обладает электромагнитное излучение с длиной волны от 200 до 315 нм и максимальной эффективностью в области 260 ± 10 нм. В современных УФ-установках используется излучение с длиной волны 253,7 нм.

Основной параметр, определяющий эффективность обеззараживания воды – доза УФ-излучения D (мДж/см^2) – произведение интенсивности потока бактерицидных лучей на продолжительность облучения:

$$D = E \cdot t \qquad (38)$$

где: E – интенсивность потока ультрафиолетового излучения (мВт/см^2);
t – время воздействия, (с).

Степень инактивации или доля погибших под воздействием УФ-излучения микроорганизмов пропорциональна интенсивности излучения и времени воздействия.

Процесс гибели бактерий описывается уравнением:

$$P = p_0 \cdot 10^{-(E \cdot T)/k} \qquad (39)$$

где P – число бактерий, оставшихся в живых после бактерицидного облучения, в единице объема;
p_o – начальное число бактерий в единице объема;
E – интенсивность потока бактерицидных лучей;
T – время воздействия;
k – коэффициент сопротивляемости бактерий.

Соответственно количество обезвреженных микроорганизмов экспоненциально растет с увеличением дозы облучения.

Из-за различной сопротивляемости микроорганизмов доза УФ-излучения, необходимая для инактивации, сильно варьируется от малых доз для бактерий до очень больших доз для спор и простейших.

При прохождении через воду УФ-излучение ослабевает вследствие эффектов поглощения и рассеяния. Для учета этого ослабления вводится коэффициент поглощения водой α, значение которого зависит от качества воды, особенно от содержания в ней железа, марганца, фенола, а также от мутности воды.

При отсутствии экспериментальных данных можно пользоваться значениями α, (см-1):
- для бесцветных, не требующих обезжелезивания, подземных вод глубокого залегания – 0,1;
- для родниковой, грунтовой и инфильтрационной воды – 0,15;
- для поверхностной обработанной (очищеной) воды – 0,2 ÷ 0,3.

Требования, предъявляемые к воде при проведении обеззараживания УФ-излучением:
- мутность – не более 2 мг/л (прозрачность по шрифту ≥ 30 градусов);
- цветность – не более 20 градусов (платино-кобальтовая шкала);
- содержание железа (Feобщ) – не более 0,3 мг/л (по СанПиН 2.1.4.1074 - 01) и 1 мг/л (по технологии установок УФ);
- коли-индекс – не более 10 000 шт/л.

Для оперативного санитарного и технологического контроля эффективности и надежности обеззараживания воды ультрафиолетом, как и при хлорировании и озонировании, применяется определение бактерий групп кишечной палочки (БГКП). Их использование для контроля качества воды, обработанной ультрафиолетом, основывается на том, что основной вид этой группы бактерий Е-коли обладает одним из самых больших коэффициентов сопротивляемости к этому типу воздействия в общем ряду интеробактерий, в том числе и патогенных.

УФ-стерилизатор представляет собой металлический корпус, внутри которого находится бактерицидная лампа(ы), которые, в свою очередь, помещаются в защитную кварцевую трубку. Вода омывает кварцевую трубку, обрабатывается ультрафиолетом и обеззараживается.



На рисунке 38 представлена системы УФ – излучения с лампами низкого давления - DUL и с лампами среднего давления – DUM. Описание данных систем, а также области их применения описаны в работе [22].

Помимо многочисленных положительных качеств метода ультрафиолетовой обработки воды, он обладает и рядом недостатков:

- падение эффективности при обработке мутной или цветной воды;
- необходимость периодической отмывки ламп от налетов осадков, которые образуются при плохо работающей коагуляции, фильтрации или не стабильной воде;
- есть возможность вторичного заражения воды.



Рис. 38. Система УФ - излучения с лампами среднего давления.

2.2. Химические методы водоподготовки

2.2.1. Химическое осаждение.

Химическое осаждение основано на образовании в жидкой фазе малорастворимых химических соединений и их осаждении под действием сил гравитации. Химическое осаждение широко распространено в процессах очистки сточных вод, когда необходимо избавиться от ионов цветных, тяжёлых металлов или других нежелательных ионов. В этом случае в сточные воды дозируют определённое количество реагента – осадителя, например, солей содержащих сульфид-ионы (S^{2-}) .

$$FeSO_4 + Na_2S = FeS\downarrow + Na_2SO_4 \qquad (40)$$

$$Fe^{2+} + S^{2-} = FeS\downarrow \qquad (41)$$

В результате реакции образуется мало растворимое соединение – сульфид железа, ***произведение растворимости*** * которого $ПР_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$.

Химическое осаждение применяется также для предотвращения сероводородной коррозии на станциях очистки городских сточных вод **[25]**, т.к. для большинства канализационных систем существует большой риск образования анаэробных условий, что означает отсутствие свободного кислорода и наличие микроорганизмов, которые образуют вредные вещества в результате своих метаболических процессов. Биохимическая коррозия разрушает бетон, металлоконструкции и медь. Продолжительность эксплуатации конструкций из бетона уменьшается до 2 – 10 лет (рис. 39).



Рис. 39. Коррозия изделий из чугуна (1), Коррозия в самотечном магистральном водоводе (2).

Основными причинами образования сероводорода (H_2S) в канализационной сети является:

- Низкое содержание растворенного кислорода;
- Высокое БПК;
- Наличие легкоразлагаемых углеродных компонентов;
- Низкая скорость потока и, как следствие, большое время протекания стоков;
- Высока температура сточных вод;
- Низкие значения pH.

Произведение растворимости:* *Сильные электролиты в очень разбавленных растворах диссоциированы практически нацело, растворимость мало растворимых солей иногда удобно выражать при помощи произведения растворимости (ПР), представляющего собой произведение концентраций ионов мало растворимого сильного электролита в его насыщенном растворе **[4].*

Например, в насыщенном растворе AgCl при обычных условиях $[Ag^+l] = [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.
Отсюда $[Ag^+l] \cdot [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-10}$.

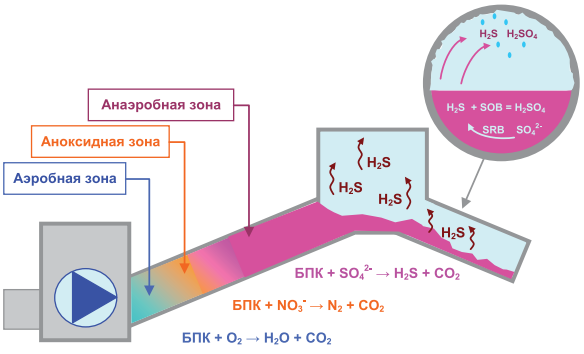


Рис. 40. Механизм сероводородной коррозии.

Благодаря этому существующие в сточных водах сульфаты восстанавливаются под действием анаэробных бактерий (SRB – сульфат редуцирующая бактерия, СРБ) до сульфидов, которые в свою очередь под действием бактерий (SOB) определённого вида окисляются с образованием серной кислоты (рис. 40). Серная кислота в свою очередь способствует переходу растворённых сульфидов в газообразную форму:

$$S^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow H_2S\uparrow + SO_4^{2-} \qquad (42)$$

и образованию сульфатов.

Для предотвращения сероводородной коррозии, прежде всего, необходимо наладить правильную работу очистных сооружений – преобладание аэробных процессов над анаэробными. Если этого, в силу каких-либо причин, достичь невозможно, то можно применить химическое осаждение растворённых сульфидов в виде мало растворимых солей.

Сульфид-ионы (S^{2-}) образуют малорастворимые соединения с большинством металлов. Произведения растворимости некоторых сульфидов металлов [9] представлены в таблице 26.

Таблица 26

Вещество	CaS	CuS	FeS	MnS	HgS	PbS
ПР	реаг. с водой	$6 \cdot 10^{-36}$	$5 \cdot 10^{-18}$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$1{,}6 \cdot 10^{-52}$	$1 \cdot 10^{-27}$

Наиболее эффективным веществом для осаждения (цена – качество) являются соли железа:

- Нитрат железа, $Fe(NO_3)_3$;
- Хлорид железа, $FeCl_3$;
- Сульфат железа, $Fe_2(SO_4)_3$.

Дозирование растворов веществ для проведения процессов химического осаждения можно осуществить с помощью насосов - дозаторов выпускаемых фирмой Grundfos.

2.2.2. Коагуляция.

Для того чтобы очистить воду от взвешенных коллоидных частиц (золей) необходимо как-то нарушить равновесие - убрать силы, не дающие частицам осесть.

Золям (см. п. 1.1.3. Взвешенные вещества) присуща способность сохранять высокую степень дисперсности – ***агрегативная устойчивость,*** которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы, благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для слипания частиц дисперсной фазы из-за их электростатического отталкивания, т.к. они имеют одноименный электрический заряд.

Одним из методов осаждения является процесс ***коагуляции***.

Коагуляция (от лат. Coagulatio - свёртывание, сгущение), слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового (броуновского) движения, перемешивания или направленного перемещения во внешнем силовом поле [5]. В качестве коагулянтов применяют, как правило, растворимые соли железа или алюминия: $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, оксихлорид, гидроксохлорид алюминия - $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$ или полигидроксохлорид алюминия. При введении в воду этих веществ, в результате гидролиза, образуется новая малорастворимая фаза.

Коагуляция сопровождается прогрессирующим укрупнением частиц, т.е. увеличением размера и массы агрегатов и уменьшением их числа в объёме дисперсионной среды - жидкости или газа.

Различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой коагуляции почти каждое соударение частиц эффективно - приводит к их соединению; при медленной коагуляции соединяется часть сталкивающихся частиц.

Минимальная концентрация введенного вещества, электролита или не электролита, вызывающая коагуляцию в системе с жидкой дисперсионной средой, называется порогом коагуляции. Иногда коагуляция обратима. В благоприятных условиях, особенно при введении поверхностно-активных веществ, понижающих поверхностную межфазную энергию и облегчающих диспергирование, возможен распад агрегатов на первичные частицы (пептизация).

2.2.2.1. Коагуляция с использованием солей железа.

Рассмотрим процесс коагуляции на примере гидролиза сульфата железа (III), который в водном растворе диссоциирует на ионы железа [Fe^{3+}] и сульфат-ион [SO_4^{2-}]:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,Fe3+ + 3\,SO_4^{2-} \qquad (43)$$

Гидролиз хлорида железа протекает многоступеньчато и описывается уравнениями:

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad (44)$$

$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad (45)$$

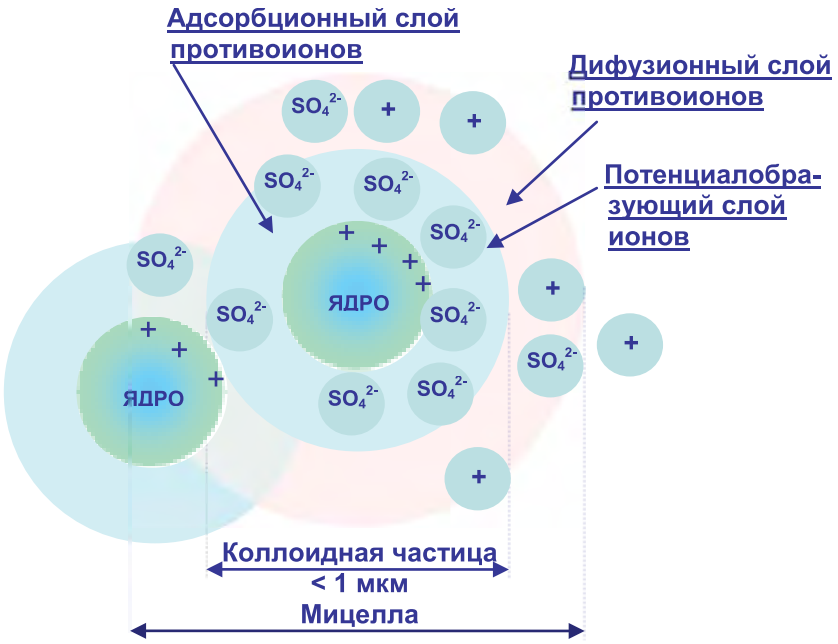
$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + H^+ \qquad (46)$$

Или суммарное уравнение:

$$Fe^{3+} + 3\,H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3\,H^+ \qquad (47)$$

Строение структурной единицы ***лиофобных**** коллоидов – ***мицеллы*** – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Так мицелла гидроксида железа (III) может быть изображена схемой **[26]**:

$\{mFe(OH)_3\ 2nFe(OH)^{2+}\ (2n-x)\ SO_4^{2-}\}^{2x+}\ xSO_4^{2-}$ (48)



Коллоидная частица (см. рис. 41) образована микрокристаллом гидроксида железа, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды противоионов. Химический состав раствора имеет большое значение - реакция может проходить в избытке сульфат – ионов или в избытке ионов железа. В зависимости от этого микрокристалл может приобретать отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщающие ему этот заряд, называются ***потенциалопределяющими***, а сам заряженный кристалл – ***ядром мицеллы***. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – ***противоионы***; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. ***адсорбционный слой противоионов***; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют ***коллоидной частицей*** или гранулой.

Рис. 41. Строение коллоидной мицеллы.

Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют ***диффузный слой противоионов***; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Положительно заряженные коагулянты нейтрализуют отрицательный заряд, окружающий коллоидные частицы. Когда заряд вокруг каждой частицы нейтрализован, они постепенно сближаются, уменьшая свой эффективный радиус, становятся, в конце концов, неустойчивыми и могут сталкиваться друг с другом. При столкновении частицы соединяются друг с другом за счет водородных связей или, например, сил Ван дер Ваальса, образуя большие массы, или хлопья размером от 0,5 до 3,0 мм.

2.2.2.2. Коагуляция с использованием солей алюминия.

Наиболее широко в процессах коагуляции на отечественных станциях подготовки или очистки воды, а также в бассейнах, используется 18-ти водный кристаллогидрат сульфата алюминия - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$.

При введении в воду солей алюминия протекают процессы аналогичные с солями железа:

$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$ (49)

$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$ (50)

$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + H^+$ (51)

Или суммарное уравнение:

$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3H^+$ (52)

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ образуется при значениях pH от 5,5 до 7,5. При более низких значениях осадок не образуется, а при повышении значения pH выше 8,5 , образованный гидроксид алюминия растворяется с образованием алюминатов.

$Al_2(SO_4)_3 + 6\ NaOH = 2\ Al(OH)_3\downarrow + 3\ Na_2SO_4$ (53)

$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$ или $(NaAlO_2 \cdot 2H_2O)$ (54)

* *лиофильность* - достаточно сильное взаимное притяжение молекул вещества и контактирующей с ним жидкости; слабое взаимодействие — *лиофобность*.

2.2.2.3. Современные коагулянты.

При очистке сточных вод, в процессах водоподготовки, в том числе хозяйственно-питьевом, всё больше используются коагулянты на основе гидроксохлорида/полигидроксохлорида алюминия.

Они имеют ряд преимуществ перед сульфатом алюминия:

- Большее содержание активного вещества;
- Удобство в использовании (поставляются в виде растворов). Нет необходимости в растворении в отличие от сульфата алюминия;
- Выше показатели очищенной воды;
- Меньший объём вторичных отходов;
- Остаточное содержание алюминия < 0,2 мг/л;
- Большой диапазон рабочих температур;
- Нет необходимости в корректировке pH.

Технические характеристики этих коагулянтов, выпускаемых ОАО «АУРАТ», представлены в таблице 27.

Таблица 27

Алюминий гидроксид хлорид ТУ 6-09-05-1456-96

№ п/п	Наименование показателей	АКВА-АУРАТ 10 $AlCa_{0,26}(OH)_{2,2}Cl_{1,3}$	АКВА-АУРАТ 14 $Al(OH)_{0,8}Cl_{2,2}$	АКВА-АУРАТ 18 $Al(OH)_{1,3}Cl_{1,7}$	АКВА-АУРАТ 30
1	Массовая доля Al_2O_3, %	10,0 ± 0,6	13,6 ± 0,5	17,0 ± 0,5	30,0 ± 2,0
2	Массовая доля Cl, %	13,0 ± 2,0	22,0 ± 2,0	21,0 ± 2,0	35,0 ± 2,0
3	Плотность (20°C) г/см^3	1,24 ± 0,02	1,33 ± 0,03	1,36 ± 0,02	-
4	pH	2,5 ± 0,5	2,0 ± 0,5	1,0 ± 0,5	-
5	Массовая доля Fe, % не более	0,01	0,01	0,01	0,03
6	Массовая доля Pb, % не более	0,001	0,001	0,001	0,003
7	Массовая доля Cd, % не более	0,002	0,002	0,002	0,006
8	Массовая доля As,% не более	0,001	0,001	0,001	0,003
9	Основность	70,0 ± 5,0	26,0 ± 6,0	43,0 ± 5,0	-
10	Температура замерзания °C	- 18	- 20	- 20	-



Рис. 42. Препараты для коагуляции ЭКВИТАЛЛ:
1 - для автоматического дозирования;
2 – длительного действия в дозировочных водопроницаемых катриджах.

В практике эксплуатации бассейнов в качестве коагулянтов также чаще всего применяют препараты на основе водорастворимых соединений алюминия, например, Эквиталл (рис. 42), которые выпускаются как в жидком виде (для автоматических систем дозирования: 1 – 20 мл на 10 м^3 воды, содержит полиалюминия гидроксид хлорид), так и в виде таблеток (медленно-растворимая форма, содержащая $Al_2(SO_4)_3$), благодаря чему при непрерывном и равномерном растворении в воду переходит необходимое количество коагулянта **[27]**.

2.2.2.4. Проведение процесса коагуляции в бассейнах.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ образует в процессе коагуляции осадок с большей поверхностью и более рыхлый, чем Fe(OH)3, имеет больший объём и осаждается с меньшей скоростью **[28]**.

Этот факт, а также порог коагуляции и значение pH, необходимо учитывать при организации процесса коагуляции для очистки вод в бассейнах.

Для правильного подбора дозы коагулянта, как правило, проводят пробную коагуляцию «на реальной воде».

Полученные результаты: доза коагулянта, время хлопьеобразования, pH воды до и после коагуляции, используют для правильного подбора насосов дозаторов, фильтровального оборудования и организации ввода реагентов.

Хорошо подобранный режим коагуляции и доза коагулянта иногда позволяют отказаться в дальнейшем от корректировки значения pH, изменение которого (повышение) вызывается вследствие использования щелочного дезинфектанта. Как это происходит?

При использовании для дезинфекции воды бассейна раствора гипохлорита натрия, в воду вносится определённое количество натриевой щёлочи (NaOH), которая является стабилизатором. Со временем щёлочность воды начинает возрастать и требуется корректировка значения pH, которая заключается в дозировании раствора соляной кислоты. Правильно подобранная доза коагулянта позволяет убрать избыток гидроксид-ионов и стабилизировать значение pH (см. уравнение 53).

Очень часто, для упрощения технологической схемы и экономии материалов, точки ввода коагулянта, реагента для корректировки pH и дезинфектанта объединяют или делают в непосредственной близи друг от друга. Что может происходить в этом случае?

Рассмотрим уравнение гидролиза солей алюминия (на примере сульфата алюминия), применяемых для коагуляции:

$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \leftrightarrow 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3\,H_2SO_4$

$Al^{3+} + 3\,H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3\,H^+$

Реакция обратима и в результате реакции, помимо гидроксида алюминия, образуется кислота. Добавление дополнительного количества кислоты (увеличение концентрации $[H^+]$) сдвигает равновесие в сторону образования исходных веществ т.е. гидролиза и коагуляции не происходит,

$2\,Al(OH)_3\downarrow + \text{избыток } H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O$

а в растворе остаётся растворённый сульфат алюминия, который проходит через механические фильтры и способен выпасть в виде осадка уже в чаше бассейна.

2.2.2.5. Контактная коагуляция.

Контактная коагуляция – это коагуляция, происходящая на зёрнах загрузки механических фильтров. Коагулянт при этом вводится непосредственно перед механическим фильтром. Центрами коагуляции служат зёрна загрузки и адсорбированные на них частицы. Процесс роста хлопьев в этом случае резко ускоряется [29].

Преимуществами контактной коагуляции являются:

- более высокая скорость процесса;
- ввод реагента непосредственно перед механическими фильтрами, отказ от использования отстойников для формирования и осаждения хлопьев осадка,

недостатками:

- быстрое загрязнение обычных фильтров;
- частая регенерация;
- возможность проскока реагента при неправильном подборе режима коагуляции/фильтрования.

Проверить идёт ли контактная коагуляция или нет, можно проанализировав воду на содержание коагулянта после механических фильтров.

2.2.3. Флокуляция

Флокуляция (от лат. flocculi = клочья, хлопья), вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в жидкой или газовой среде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, т. н. флокулы. Флокуляция в жидких дисперсных системах (золях, суспензиях, эмульсиях, латексах) происходит под влиянием специально добавляемых веществ - флокулянтов, а также при тепловых, механических, электрических и прочих воздействиях. Эффективные флокулянты это растворимые полимеры, особенно полиэлектролиты. Действие полимерных флокулянтов обычно объясняют адсорбцией нитевидных макромолекул одновременно на различных частицах (рис. 43).

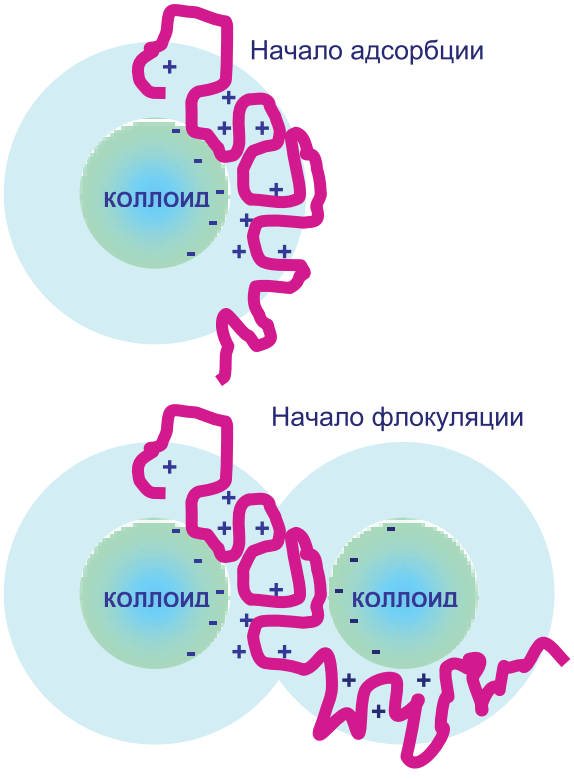


Рис. 43. Действие полимерных флокулянтов

Возникающие при этом агрегаты образуют хлопья, которые могут быть легко удалены отстаиванием или фильтрованием. Флокулянты (поликремниевая кислота, полиакриламид и др.) широко используются при подготовке воды для технических и бытовых нужд, обогащении полезных ископаемых, в бумажном производстве, в сельском хозяйстве (для улучшения структуры почв), в процессах выделения ценных продуктов из производственных отходов, обезвреживания промышленных сточных вод. В процессах водоподготовки полимерные флокулянты применяют обычно в концентрации 0,1 - 5 мг/л.

Флокулянты могут быть анионными, катионными и неионогенными – не иметь заряда.

Анионные флокулянты – сополимеры акриламида с акриловой кислотой, имеющие молекулярную массу $3 \cdot 10^6 – 2 \cdot 10^8$, заряд 0 – 100 %.

Катионные флокулянты - сополимеры акриламида с диметиламиноэтилметакрилатом и другими катионными мономерами, молекулярная масса $3 \cdot 10^5 – 1 \cdot 10^7$, заряд 0 – 100 %.

Универсальным нейтральным флокулянтом является полиакриламид (ПАА), выпускаемый в виде 8%-ного геля или в сухом виде.

2.2.3.1. Полимерные флокулянты

По сравнению с неорганическими коагулянтами, полимерные флокулянты (полиэлектролиты) обладают следующими преимуществами:



Рис. 44. Полимерные флокулянты в сухом виде.

- обеспечивают такой же или лучший результат при значительно меньших (до 10 раз) дозах;
- работают в широком диапазоне pH;
- не изменяют pH очищенной воды;
- не боятся хлорирования;
- не увеличивают в очищенной воде концентрацию алюминия или железа;
- увеличивают скорость разделения жидкой и твердой фазы;
- увеличивают длительность фильтроцикла;
- удаляют одноклеточные водоросли;
- минимизируют объем образуемого осадка;
- образуют легче обезвоживаемый осадок;
- сокращают расходы на обработку и удаление осадка;
- более удобны в приготовлении и использовании.



Рис. 45. Транспортная ёмкость с флокулянтом FLOQUAT FL 4540 PWG, концентрация 42%.

Полимерные флокулянты поставляются в сухом виде в п/э мешках или в мягких транспортных контейнерах типа Big-Bag (рис. 44), а также в виде геля с концентрацией достигающей 42% (рис. 45).

Загрузка сухого полиэлектролита в установки приготовления раствора полиэлектролита типа Polydos 412 может осуществляться вручную или с использованием специальных приспособлений, представленных на рис. 46. В помещениях с низким потолком или не оборудованных кран-балкой или тельфером, можно использовать пневмотранспортное устройство (3) (рис. 46).

Дозирование жидкого полиэлектролита с концентрацией до 42% на установку Polydos 460 осуществляется шнековыми насосами-дозаторами типа BN Seepex.

При дозировании высококонцентрированных полиэлектролитов необходимо учитывать их вязкость, которая достигает 13000 сПз (при н.у.) и возрастает с понижением температуры, что необходимо учитывать, особенно в зимнее время. Технические характеристики полиэлектролита FL 4540 PWG представлены в таблице 28 [30].



Рис. 46. Устройства для загрузки сухого полиэлектролита в шнековый дозатор установки Polydos - 412.

1 – лопастный питатель;
2 – задвижка;
3 – пневмотранспортное устройство.

Таблица 28

Полимер	FL 4540 PWG
Плотность заряда	очень высокая
Плотность, (г/см^3)	1,08 - 1,09
Прибл. вязкость по Брукфильду при нормальных условиях: (сПз) (Па• с)	8000 – 13000 8 - 13
pH	5,0 - 7,0
Концентрация активного вещества, (%)	38 - 42
Стабильность, (мес.)	24
Температура хранения, (°C)	0 - 35
Температура замерзания, (°C)	–3

К установкам, выпускаемым фирмой Grundfos, для приготовления растворов реагентов и поли-электролитов относятся установки Polydos 412, Polydos 460 и KD 440. Внешний вид установок и их технические данные представлены на рис. 47 и таблице 29.



Рис. 47. Установки для приготовления растворов реагентов и полиэлектролитов.
1 - Polydos 412; 2 - Polydos 460; 3 - KD 440

Таблица 29

Наименование установки		Polydos 412					Polydos 460			KD 440	
Тип установки		1000	2000	4000	6000	10000	1000	2000	4000	1000	4000
Производительность,(л/ч) (в зависимости от времени созревания)		1000	2000	4000	6000	10000	500-3000	3000-6000	6000-12000	1000	4000
Энергопотребление (кВт)		2,7	2,7	3,8	5,75	6,5	1.1	1.1	2.0	1,0	1,95
Подключение воды для разбавления		3/4″	1″	1 1/4″	1 1/2″	2″	1″	1 1/4″	2″	3/4″	1 1/2″
Подключение для отбора (DN)		50	50	65	65	80	50	65	80	40	65
Подключение слива (DN)		50	50	50	50	50	50	65	80	40	50
Вес пустой (кг)		275	330	520	610	820	275	330	520	205	400
Параметры приготавливаемого раствора	Концентрация %	0,05 - 1,0					0,05 – 0,5			1 - 10	
	Макс. вязкость, мПа • с	2500									
Допустимая температура эксплуатации, °С		от +10 до +40									
Количество камер		3	3	3	3	3	2	2	2	1	1
Рабочий объём камеры разбавления, л		320	576	1180	1820	3000	320	576	1180	500	2000
Рабочий объём камеры созревания, л		320	576	1180	1820	3000	-	-	-	-	-
Рабочий объём камеры отбора, л		400	648	1340	2060	3600	720	1220	2500	-	-
Вид подготовки		постоянный 24 ч/день									
Номинальный расход воды, л/ч*		2000-3000	4000-6000	8000-10000	12000-15000	20000-25000	5000-8000	9000-15000	18000-28000	1500 – 2500	5000 – 8000
Рабочее давление воды, бар		3									
Тип дозаторв сухого вещества		423-1									
Объём бункера, л.		33									
Раб. диапозон редукционного клапана, бар		1,5 – 6									

**Номинальный расход воды для представленных установок, согласно таблице 26, превышает их производительность в 2 – 3 раза. Это обусловлено тем, что подача реагента и воды происходит в периодическом режиме, а не постоянно. Этим и вызвано 2 – 3 –х кратное увеличение расхода, что необходимо учитывать при проектировании и монтаже коммуникаций.*

Установки могут дополнительно комплектоваться насосами, дозирующими приготавливаемый раствор и станциями последующего разбавления.

Принцип работы всех установок и дополнительного оборудования достаточно полно описан в соответствующих руководствах по монтажу и эксплуатации **[31]**.

Применение установок весьма разнообразно – это приготовление растворов полиэлектролитов для процесса водоподготовки на предприятиях водоканала, для очистки городских сточных вод, для очистки сточных вод различных производств. На рисунке 48 представлены примеры использования установок Polydos 412 и Polydos 460 .



Рис. 48. Примеры использования установок Polydos 412 и Polydos 460

Фото 1. Объект – ЦБК, ОАО «Светогорск» г. Светогорск.
Сточные воды, обработанные раствором флокулянта, приготовленным из порошкообразного полиэлектролита на установке Polydos 412-10000, поступают на рамный пресс-фильтр, где происходит разделение жидкой и твёрдой фазы.



Фото 2. Объект - ОАО «ОмскВодоканал» г. Омск.
Применение установки Polydos 460 в процессе водоподготовки. Вода, обработанная раствором флокулянта, приготовленным из жидкого полиэлектролита на установке Polydos 460, далее поступает на узел механической фильтрации.



Фото 3.
Объект – ВОС, Юго-Западный «Водоканал» г. Санкт-Петербург.
Применение установки Polydos 412 в процессе водоподготовки с использованием порошкообразного полиэлектролита.



Фото 4 - 6.
Объект - Цех ОСК, ОАО «ОмскВодоканал» г. Омск.
Применение установки Polydos 412 - 4000 в процессе очистки городских сточных вод.
Пульпа из отстойников (фото 4) обрабатывается раствором флокулянта, приготовленным из порошкообразного полиэлектролита



на установке Polydos 412 – 4000 (фото 5) и далее ….



поступает на центрифугирование (фото 6), где происходит разделение жидкой и твёрдой фазы. Обезвоженный осадок (кек) вывозится на полигон, а осветлённая вода поступает на дальнейшую обработку.

2.2.4. Процессы окисления

В разделе 1.1. «Физико-химические показатели качества воды» говорилось о различных веществах, которые содержаться в природной воде и придают ей цветность, привкус, запах, влияют на её мутность. Также рассматривалось содержание вредных веществ (железо, марганец и пр.) и микробиологические показатели воды. Одним из способов улучшения показателей качества воды являются процессы окисления и дезинфекции.

Все процессы в химии можно разбить на два типа:

- идущие без изменения валентности реагирующих элементов и
- идущие с изменением валентности.

Реакции первого типа это, в основном, реакции обмена (см. п. 2.2.1.) или реакции нейтрализации. Реакции второго типа идут с изменением валентности элементов и называются ***окислительно-восстановительными*** (см. п. 1.1.14). Основными окислителями, применяемыми в процессах водоподготовки, являются -

кислородсодержащие:

- кислород воздуха (O_2);
- озон (O_3);
- перекись водорода (H_2O_2);
- надуксусная кислота (CH_3COOOH)
- перманганат калия ($KMnO_4$);

хлорсодержащие:

- газообразный хлор (Cl_2);
- гипохлорит натрия (NaClO);
- гипохлорит кальция ($Ca(ClO)_2$);
- хлорамины (NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3);
- диоксид хлора (ClO_2);

другие галогенсодержащие:

- иодат и бромат натрия ($NaIO_3$, $NaBrO_3$)

Из них, целенаправленно, в процессах окисления неорганических веществ, таких как железо [Fe^{2+}] и марганец [Mn^{2+}]), как правило, используется кислород воздуха:

$$2\ Fe^{2+} + O_2 + 2\ H^+ = 2\ Fe^{3+} + 2\ OH^- \qquad (55)$$

также используется перманганат калия, или пористые носители, в структуру которых введён марганец в виде высших окислов (см. раздел «Обезжелезивание»).

$$3\ Fe^{2+} + MnO^{4-} + 2\ H_2O = 3\ Fe^{3+} + MnO_2 + 4\ OH^- \qquad (56)$$

Другие, из выше перечисленных окислителей, не только окисляют неорганические вещества, но и используются в первую очередь для дезинфекции воды. Наличие в воде катионов тяжёлых и цветных металлов низшей валентности, анионов высшей валентности, растворённых газов, например, сероводорода, приводит к увеличению расхода дезинфицирующих веществ.

Процессы дезинфекции с участием представленных выше реагентов будут описаны в разделе **3 Дезинфекция**.

2.3. Физико-химические методы водоподготовки

Физико-химических методов водоподготовки и очистки достаточно много, это всевозможные сорбционные процессы, электродиализ и.т.п. В этом разделе мы остановимся только на тех процессах, которые используются в работе оборудования Grundfos или влияют на его работу.

2.3.1. Натрий-катионирование

Частным случаем ионного обмена является натрий-катионирование - самый распространенный метод умягчения воды. Метод основан на способности катионитов – твёрдых нерастворимых веществ, обменивать имеющиеся ионогенные функциональные группы в Na^+ - форме, на ионы кальция [Ca^{2+}], магния [Mg^{2+}] и другие катионы. Функциональная группа катионита определяет степень его диссоциации в данных условиях (pH, температура и пр.) и сродство к нему других катионов – называемой селективностью. Ряд селективности для сильнокислотных катионитов, используемых в установках Selcoperm, представлен ниже и определяет возрастание степени сорбции (силы сорбции) представленных ионов.

$$H+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Fe^{3+}$$

При прохождении через слой катионита раствора, содержащего смесь катионов, способных образовывать отложения на поверхностях (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}), формируется фронт сорбции каждого катиона, в результате чего происходит неодновременный их проскок в фильтрат.

В самом катионите, работающем в Na^+ - форме, происходит следующая реакция:

$$2\ R^- - Na^+ + Ca^{2+} \leftrightarrow R^- - Ca^{2+} - R^- + 2\ Na^+ \qquad (57)$$

$$2\ R^- - Na^+ + Mg^{2+} \leftrightarrow R^- - Mg^{2+} - R^- + 2\ Na^+ \qquad (58)$$

По мере пропускания воды через слой катионита количество ионов натрия, способных к обмену, уменьшается, а количество ионов кальция и магния, задержанных на смоле, возрастает, то есть катионит «истощается».

Процесс ведут до появления в фильтрате определённого количества контролируемого иона или их смеси. Так при работе умягчителей систем электролитического получения гипохлорита натрия, операторами контролируется жёсткость воды.

Современные ионообменные аппараты содержат счётчик воды или таймер, который даёт сигнал к проведению процесса регенерации. Программно-временное устройство аппарата задаёт последовательность и продолжительность проведения операций: взрыхления, регенерации катионита, отмывка от регенерационного раствора, очистка воды.

Процессы ионного обмена обратимы, на этом и основана регенерация ионообменных смол.

Если в продуктах реакции 57 и 58 увеличить концентрацию ионов Na^+, то процесс сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} замедляется. При определённой концентрации ионов Na^+ процесс полностью сдвигается в «левую» сторону - к образованию исходных веществ.

Реакцию регенерации катионита можно записать следующим образом:

$$R^- - Ca^{2+} - R^- + 2\,NaCl \leftrightarrow 2\,R^- - Na^+ + CaCl_2 \qquad (59)$$

$$R^- - Mg^{2+} - R^- + 2\,NaCl \leftrightarrow 2\,R^- - Na^+ + MgCl_2 \qquad (60)$$

В результате процесса регенерации катионит снова переводится в Na^+ - форму, также образуется раствор хлоридов солей жёсткости, который необходимо утилизировать.

При повышенном содержании в воде ионов железа, помимо сорбции на катионите, может происходить его гидролиз с образованием нерастворимого осадка $Fe(OH)_3$, который будет скапливаться на ионообменной смоле, ухудшая её сорбционные свойства. Также процесс регенерации может проходить не в полном объёме. Для удаления из воды растворённого железа применяется процесс обезжелезивания.

2.3.2. Обезжелезивание воды

Железо может находиться в воде в следующих формах:

- ион Fe^{2+} - двухвалентное, растворённое;
- гидролизованное Fe^{3+}, в виде осадка $Fe(OH)_3$;
- органическое железо (связанное в виде растворимых комплексов с органическими кислотами, гуматами);
- железо в составе микроорганизмов.

Как правило, повышенное содержание железа, в виде ионов Fe^{2+}, наблюдается в подземных водных источниках и отрицательно сказывается на работе фильтров умягчения воды и контрольно-измерительного оборудования. Для удаления железа, необходимо сначала его окислить и перевести в нерастворимую форму. Для окисления используют кислород воздуха, хлор, озон, перманганат калия. Далее, образовавшиеся окисленные формы железа, в виде нерастворимого осадка, отфильтровывают на механических фильтрах. Применение процесса коагуляции солями железа или алюминия перед фильтрацией, положительно сказывается на процессе очистки.



Начало образования карбонатных отложений на электроде 12.6541-301.
1 - измерительный электрод;
2 - платиновая пластина;
3 - отложения $CaCO_3$;
4 - следы коррозии;
5 - противоэлектрод.



Рис. 49. Разрушение измерительного электрода.

2.3.3. Стабилизационная обработка воды

Работа такого оборудования как насосы, теплообменники, установки ультрафиолетовой обработки воды, измерительные оборудование проточного типа и водопроводные трубы, в большой степени зависит от коррозии и образования отложений на внутренних поверхностях.

Одним из важнейших показателей состава воды является индекс насыщения (индекс стабильности) Ланжелье, который был разработан в 1936 г доктором Вилфридом Ланжелье, профессором университета в Санта-Монике, Калифорния. Его работа касалась эксплуатации замкнутых систем водоснабжения. Там, где вода была мягкой, в системах водоснабжения возникала сильная коррозия металлического оборудования. Там, где вода была намного жестче, коррозия тоже возникала, но одновременно с ней появлялась накипь и выпадение осадка на стенках труб.

Ланжелье обнаружил, что если установить и поддерживать определенный химический состав воды, то можно обеспечить отложение тонкого слоя осадка на стенках водопроводных труб. Этот осадок будет защищать поверхность труб, но не будет их засорять.

Наличие тонкого осадка на стенках оборудования не всегда обеспечивает положительный эффект. Образование осадка на стенках кварцевых трубок установки ультрафиолетовой обработки воды снижает их обеззараживающее воздействие. Выпадение осадка на обкладках электролитических ячеек снижает выход по току готового продукта. Образование осадка в чашах бассейна приводит к трудностям при его уборке и дезинфекции. Образование осадка на измерительном электроде проточных ячеек типа AQC D1(2,3) приводит к выходу их из строя (см. рис. 49.) в результате электрохимической коррозии **[32]**.

Способность воды обладать повышенной коррозионной активностью или способствовать образованию карбоната кальция характеризуется индексом насыщения J (индекс Ланжелье).

$$J = pH_{изм} - pH_s$$

где $pH_{изм}$ – измеренное значение, а pH_s – значение pH равновесного раствора, насыщенного карбонатом кальция определяемое расчётным путём.

При значении **J = 0** вода стабильна, при **J < 0** – вода агрессивна (коррозия металлических поверхностей, карбонатная плёнка не образуется).

При **J > 0** – происходят карбонатные отложения.

Для расчёта индекса необходимо знать следующие параметры воды:

- pH воды, измеренное значение;
- температура воды, °C;
- щёлочность воды, ммоль/л (г-экв/л);
- концентрация Ca^{2+} (или жёсткость), мг/л;
- солесодержание, г/л.

На основании этих параметров по методике, описанной в СНиП 2.04.02-84, Приложение 5 рассчитывают индекс насыщения карбонатом кальция (см. рис. 50).

Пример:

Рассчитать индекс насыщения карбонатом кальция для воды следующего состава:

Щёлочность 2 мг-экв/л;
Температура 40°C;
Ca (кальций) 100 мг/л
Солесодержание 3 г/л
Значение pH 7,84

Решение: *воспользуемся номограммой (Приложение 5 СНиП 2.04.02-84). Зная концентрацию кальция и солесодержание, находим коэффициент* i_1.

Зная щёлочность и температуру воды, находим коэффициент i_2.

pHs = i1 + i2 = 7,47 *значит,* ***J = 7,84 - 7,47 = 0,37***

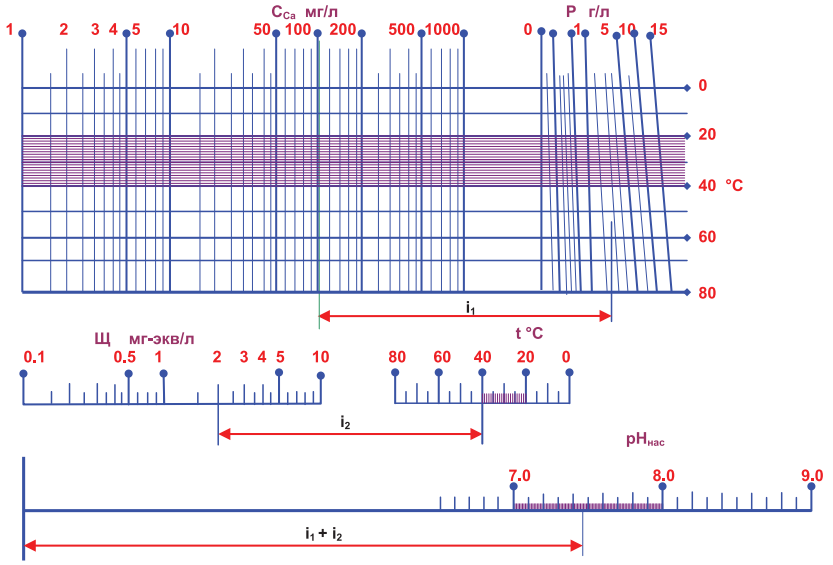


Рис. 50. Номограмма для определения pH насыщения воды карбонатом кальция (pHs).

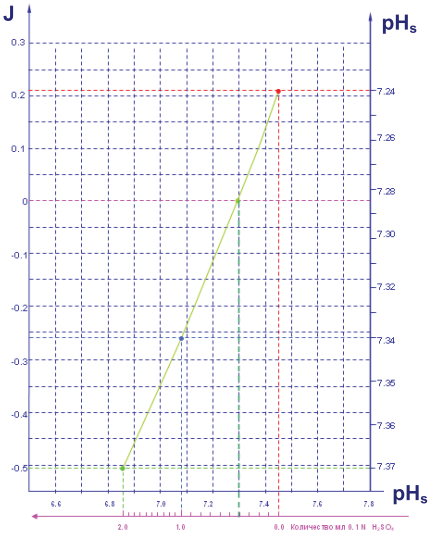


Рис. 51. Расчёт необходимой дозы серной кислоты (0.1 N).

При эксплуатации, например, бассейна с индексом стабильности воды, полученном в данном Примере, возможно образование карбонатных отложений, которые будут отрицательно влиять на работу оборудования. Необходимо провести работы по стабилизации воды. Одним из решений данной проблемы может быть снижение pH воды дозированием в неё раствора серной или соляной кислоты. Для определения необходимого расхода реагента проводят лабораторную проверку, заключающуюся в добавлении определённых количеств кислоты с известной концентрацией в несколько образцов исследуемой воды. Далее проводят анализ этих образцов воды и определяют необходимые параметры (указанны выше) по которым рассчитывают новые индексы стабильности. По полученным результатам строят график зависимости (см. рис. 51) индекса стабильности от объема введённой кислоты.

Искомый индекс стабильности (ось ординат) будет соответствовать количеству вводимой кислоты (ось абсцисс). По графику также можно определить значение pH стабилизированной воды.

3. Дезинфекция.

Дезинфекция - это комплекс мероприятий, направленных на уничтожение возбудителей инфекционных заболеваний и разрушение токсинов на объектах внешней среды. Дезинфекция является одним из видов обеззараживания*. Различают профилактическую, текущую и заключительную дезинфекцию:

Профилактическая дезинфекция - проводится постоянно, независимо от эпидемической обстановки: мытьё рук, окружающих предметов с использованием моющих и чистящих средств, содержащих бактерицидные добавки.

Текущая дезинфекция - проводится у постели больного, в изоляторах медицинских пунктов, лечебных учреждениях с целью предупреждения распространения инфекционных заболеваний за пределы очага.

Заключительная дезинфекция - проводится после изоляции, госпитализации, выздоровления или смерти больного с целью освобождения эпидемического очага от возбудителей, рассеянных больным.

3.1. Методы дезинфекции.

Различают несколько методов дезинфекции:

Механический - предусматривает удаление заражённого покрытия или слоя грунта. Устройство настилов или покрытий.

Физический - обработка лампами, излучающими ультрафиолет, кипячение белья, посуды, уборочного материала, предметов ухода за больными и др. В основном применяется при кишечных инфекциях.

Химический (основной способ). Заключается в уничтожении болезнетворных микроорганизмов и разрушении токсинов дезинфицирующими веществами.

Биологический -

Комбинированный – включает вышеуказанные методы применяемые последовательно.

Как правило, в бассейнах и на предприятиях «Водоканала» используется физический и химический методы дезинфекции или их комбинация. В данной работе основное внимание будет уделено именно этим методам.

3.2. Микроорганизмы

В окружающую среду через кишечник и верхние дыхательные пути человека поступает много микроорганизмов, но не все они считаются ***санитарно-показательными микроорганизмами*** (СПМ).

СПМ должны соответствовать следующим требованиям:

- постоянно содержаться в выделениях человека и выделяться в окружающую среду в больших количествах;
- не иметь других природных мест обитания, кроме организма человека;
- при выделении в окружающую среду сохранять жизнеспособность в течение сроков, близким к срокам других патогенов, выводимых из организма тем же путём;
- не размножаться в окружающей среде;
- не изменять свои свойства в окружающей среде;
- быть достаточно типичным, что облегчает дезинфекцию.

На основании этих свойств определены санитарно-показательные микроорганизмы кишечника:

• бактерий групп кишечной палочки (БГКП) – *Escherichia, Citrobacter, Enterobacter, Klebstella, Seratia* и некоторые другие роды;

- энтерококки – *Enterococcus faecalius, E.faecium*;
- сульфитредуцирующие анаэробы – *Clostridium perfringens;*
- бактерии группы протея – *Proteus mirabilis, P. Vulgaris;*
- термофильные бактерии;
- кишечный и дизентерийный бактериофаги, колифаги.

и верхних дыхательных путей:

- гемолитические стрептококки – *Streptocjccus pyogenes, Str.viridans;*
- золотистый стафилококк – *Staphylococcus aureus.*

Если в исследуемом объекте обнаружены СПМ кишечника, то это указывает на фекальное загрязнение объекта, если обнаружены СПМ верхних дыхательных путей, то можно утверждать, что произошло биологическое загрязнение выделениями из верхних дыхательных путей.

Кроме СПМ есть и другие микроорганизмы, присутствие которых в объектах и пищевых продуктах нежелательно. Познакомимся с ними поближе.

** **Обеззараживание** — это более широкое понятие, включающее проведение работ по дезактивации, дегазации, дезинфекции, дезинсекции и дератизации, а также санитарную обработку людей. Обеззараживание производится формированиями гражданской обороны или санитарным персоналом в зонах химического, радиационного и биологического заражения. Обеззараживанию могут подвергаться территория, транспортные средства, здания и сооружения, одежда и обувь, кожа и слизистые покровы, вода, фураж, зерно и т. д.*

3.2.1. Санитарно-показательные микроорганизмы (СПМ)

3.2.1.1. Бактерии групп кишечной палочки (БГКП)

Особое место среди представителей БГКП занимает кишечная палочка – ***Escherichia coli*** (выделена в 1885 г. Т. Эшерихом), являющаяся показателем ***свежего фекального загрязнения***.

Считается, что она является организмом, питающимся за счёт хозяина без особого для него ущерба. Кроме того, кишечная палочка оказывает полезное действие на кишечник – синтезирует витамины группы «В», утилизирует остатки пищевых субстратов, угнетает некоторые патогенные микроорганизмы.



Рис. 51. Бактерии групп кишечной палочки ***Escherichia coli***

Бактерии группы кишечных палочек (рис. 51) - это короткие (1—3 мкм в длину и 0,5— 0,8 мкм в ширину) полиморфные подвижные и неподвижные грамотрицателъные палочки, не образующие спор [33] .

Допустимые количества БГКП в объектах регламентируются соответствующими СанПиНами (см. п 1.1.15. Микробиологические показатели воды).

В продуктах и объектах бактерии группы кишечных палочек могут быть обезврежины обычными методами пастеризации (63—75°С). При 60°С кишечная палочка погибает через 15 мин. 1%-ный раствор фенола вызывает гибель через 5—15 мин

3.2.1.2. Энтерококки.

Энтерококки ***Enterococcus faecalius*** и ***E.faecium*** (рис. 52) как и БГКП являются показателями свежего фекального загрязнения. Они более устойчивы (высокорезистентны) к действию физических и химических факторов, могут длительное время сохранять жизнеспособность на предметах домашнего обихода, выдерживают нагревание до 60°С в течение 30 минут и, поэтому, точнее отражают санитарное состояние объекта.

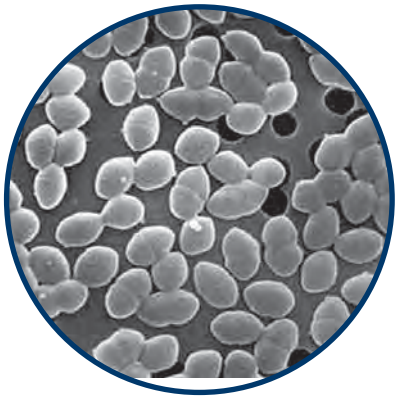


Рис. 52. ***Enterococcus faecalius.***

Фекальные энтерококки, как и другие энтерококки, применяются в пищевой промышленности, где используется способность энтерококков гидролизовать лактозу, сбраживать молоко, эффективно подавлять болезнетворные бактерии в самих пищевых продуктах, а также их высокая устойчивость к воздействию кислот, солей и высокой температуры.

Некоторые штаммы фекального энтерококка широко применяются при изготовлении разных сортов сыра и молочных продуктов. Для этого используются непатогенные штаммы энтерококков фекалис, исходно селекционированные для этих целей. Например:

- штамм ***enterococcus faecalis B114*** используется при приготовлении сыра “камамбер”;
- штамм ***enterococcus faecalis INIA 4*** — сыры Taleggio, Manchego, Hispano
- штамм ***enterococcus faecalis TAB 28*** — творог.

Нормативные документы РФ рекомендуют проводить определение численности энтерококков, в том числе в плавательных бассейнах.

3.2.1.3. Сульфитредуцирующие клостидии.

Clostridium perfringes восстанавливает сульфиты (SO_3^{2-}) до сульфида (S^{2-}). Это неподвижные ***грамположительные**** анаэробные палочки, спорообразующие. Естественная среда обитания – кишечник человека и животных. Присутствие клостидий в объекте свидетельствует о давнем фекальном загрязнении. Норматив для питьевой воды – отсутствие спор в 20 мл. Их присутствие в воде прошедшейдезинфекцию может указывать на ее недостаточную очистку и, следовательно, на то, что устойчивые к обеззараживанию патогенные микроорганизмы могли не погибнуть.

****Грамположительные бактерии** (обозначаются Грам (+)) — бактерии, которые, в отличие от грамотроицательных, сохраняют окраску, не обесцвечиваются, при промывке при использовании окраски микроорганизмов по методу Грама.*

3.2.1.4. Бактерии группы протея.

Санитарно-показательное значение имеют *Proteus mirabilis* и *P. Vulgaris*. Первый, как показатель фекального занрязнения, а второй – показатель загрязнения органическими веществами и порчи пищевых продуктов. Пищевые продукты и воду, содержащие палочки протея, употреблять нельзя.

3.2.1.5. Термофильные микроорганизмы.

Присутствие термофильных микроорганизмов в водоёмах и продуктах питания свидетельствует о загрязнении их навозом или компостом. Высокое содержание БГКП при малом количестве термофилов указывает на свежее фекальное загрязнение.

3.2.1.6. Кишечный и дизентерийный бактериофаги (колифаги).

Колифаги – вирусы бактерий кишечной группы. Колифаги считаются реальными показателями фекального загрязнения, т.к. их обнаружение говорит о присутствии БГКП. Норматив для питьевой воды и воды бассейнов – отсутствие в 100 мл.

3.2.1.7. Стафилококки.

Данный вид микроорганизмов (рис. 53) обитает на слизистых оболочках верхних дыхательных путей и на кожных покровах человека, поэтому могут загрязнять воды бассейнов при купании [34]. Род стафилококков представлен несколькими видами, но санитарно показательное значение имеет только ***Staphylococcus aureus*** – стафилококк золотистый, т.к. при употреблении в пищу обсеменённых продуктов возникают пищевые отравления вследствие накопления в продуктах энтеротоксина. ***S. aureus*** рекомендуется в качестве СПМ воздуха закрытых помещений (бассейнов), в воде плавательных бассейнов и в пищевых продуктах. Норматив для питьевой воды и воды бассейнов – отсутствие в 100 мл.



Рис. 53. ***Staphylococcus aureus*** – стафилококк золотистый



Рис. 54. Микробиологический посев МКБ.

3.2.2. Микроорганизмы не относящиеся к СПМ

3.2.2.1. Молочнокислые бактерии.

Молочнокислые бактерии (МКБ) – группа микроаэрофильных грамположительных бактерий (см. рис. 54) не относящихся к СПМ.

К молочнокислым бактериям относят неподвижных, неспорообразующих кокковидных или палочковидных представителей отряда ***Lactobacilles*** (например, ***Lactobacilles lactis*** или ***Lactobacilles acidophilus***). В эту группу входят бактерии, которые используются в ферментации молочных продуктов, овощей и мяса при производстве колбасы. Молочнокислые бактерии играют важную роль в приготовлении теста, вина, кофе, какао, в сельском хозяйстве – силоса. Несмотря на близкое родство, патогенные представители отряда ***Lactobacilles*** (например, пневмококки ***Streptococcus pneumoniae***) обычно исключаются из группы молочнокислых бактерий.

В природе молочнокислые бактерии встречаются на поверхности растений (на листьях, фруктах, овощах, ягодах), в молоке. Таким образом, помимо своей роли в производстве пищи и кормов, молочнокислые бактерии играют важную роль в живой природе, сельском хозяйстве и нормальной жизнедеятельности человека.

Влияние ускоренной индустриализации производства молочнокислых бактерий, основанной на небольшом числе адаптированных для заводов штаммов, на природное разнообразие этих бактерий и здоровье человека пока остаётся неизученным.

Помимо положительных качеств молочнокислые бактерии являются одним из основных вредителей отечественного пивоварения (см. п. 3.5.3.1.).

3.2.2.2. Дрожжи.

Дрожжи рода ***Saccharomyces*** относятся к главным возбудителям спиртового брожения, используемыми древнейшими бродильными производствами.

Дрожжи – одноклеточные микроорганизмы (рис. 55), размножающиеся почкованием, относятся к факультативным анаэробам **[35]**. Спиротвое брожение происходит в анаэробных условиях:

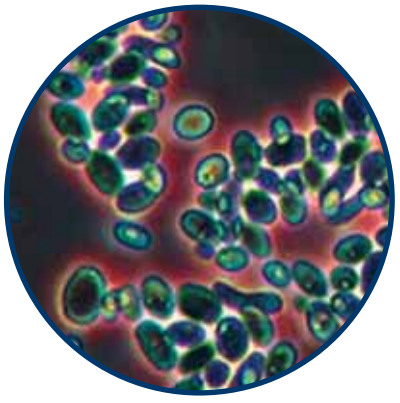


Рис. 55. Дрожжи ***Saccharomyces.***

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + CO_2\uparrow \qquad (61)$$

Различают ***верховое брожение*** и ***низовое (глубинное брожение)***.

При повышенных температурах (25 – 30 °С) бурное и быстрое брожение ведут верховые дрожжи. За счёт выделения CO_2 они быстро всплывают наверх и образуется пена; среда становится мутной, дрожжи до конца брожения находятся во взвешенном состоянии. Верховое брожение применяют в анаэробных условиях для производства спирта и светлых сортов пива.

Низовое брожение проводят при 5 - 10°С, процесс идёт медленно, газ выделяется постепенно, пены образуется мало, осадок успевает осесть на дно в виде плотной массы. Спирта накапливается 3 – 5 %. Низовые дрожжи используют при производстве пива и вина т.к. важно, чтобы продукт по окончании брожения легко отделялся от осадка и был прозрачным.

Дрожжи бывают ***культурные*** (селекционные или коллекционные) и ***дикие*** (местные). При попадании в сусло на стадии брожения дикие дрожжи не могут интенсивно развиваться, т.к. их рост подавляется культурными дрожжами, количество которых значительно больше. В конце брожения большая часть диких дрожжей не оседает вместе с культурными, и попадает с пивом в **лагерный** подвал, где развиваются очень быстро.

Дикие дрожжи оседают, как правило, хуже, чем культурные, и, поэтому, затрудняют осветление пива. Кроме того, некоторые дикие дрожжи, размер клеток которых, меньше, чем у пивных дрожжей, могут не задерживаться при фильтровании готового пива и вызывать ещё большее помутнение готового пива.

Также дикие дрожжи способствуют образованию высших спиртов, ацетальдегида, эфиров и других продуктов метаболизма. В пиве появляется неприятная горечь, посторонний вкус (царапающий, горький) и аромат (эфирный, винный, фенольный).

3.2.2.3. Легионелла.

Legionella pneumophila – грамотрицательная бактерия (рис. 56.), возбудитель острых тяжелых пневмоний с высоким процентом летальных исходов (5-10 %) и респираторных заболеваний [36]. В природных условиях легионеллы обитают повсеместно в пресноводных водоемах и паразитируют в амебах и других простейших, не представляя серьезной опасности для человека. Размножение легионелл активно идет в теплой воде в диапазоне температур 25-45°С, хотя их выделяют и из холодной воды.

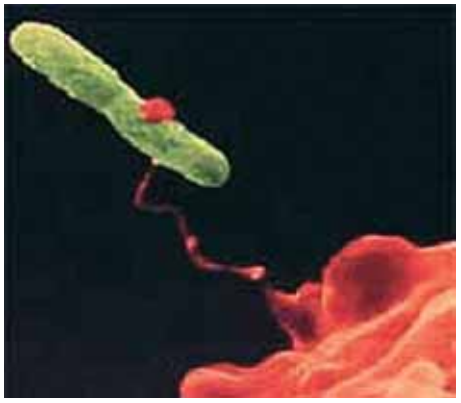


Рис. 56. Легионелла.

Высокая способность легионелл адаптироваться, позволяют им успешно колонизировать искусственные водоёмы – системы охлаждения и кондиционирования, градирни, компрессорные устройства, джакуззи, фонтаны, медицинское оборудование и др. Условия размножения легионелл в искусственных водных системах более благоприятны, чем в естественных, что приводит к накоплению в них возбудителя в высокой концентрации. Легионеллы активно колонизируют синтетические и резиновые поверхности промышленного, водопроводного, медицинского оборудования с образованием **биопленок**, в которых легионеллы значительно более устойчивы к действию дезинфицирующих веществ. В состав естественных биопленок помимо легионелл входят бактерии рода ***Pseudomonas, Klebsiella, Acinetobacter*** и др. Важная роль в ***персистенции**** легионелл в биопленках принадлежит амебам, в которых легионеллы активно размножаются перед образованием сложных биопленок в ассоциации с другими микроорганизмами.

** **Персистенция** — (переживание) способность патогенных видов микроорганизмов к длительному выживанию (переживанию) в организме хозяина.*

Эпидемические вспышки болезни легионеров преимущественно выявляют в местах общественного назначения: у посетителей и персонала гостиниц; торговых, спортивных и выставочных комплексов; промышленных предприятий, больниц, учреждений; круизных судов и др. Фактором передачи служит водный мелкодисперсный аэрозоль, содержащий возбудитель и генерируемый системами водных коммуникаций.

Сочетание высокой концентрации легионелл в водной среде с источниками мелкодисперсного аэрозоля позволяет возбудителю инфекции вследствие ингаляции микробного аэрозоля попадать в нижнюю часть респираторного тракта и легкие человека, где происходит контакт с альвеолярными макрофагами, в которых вирулентные штаммы возбудителя активно размножаются.

При спорадическом легионеллезе возможно заражение воды без образования аэрозоля (бассейны, емкости для хранения и транспортировки воды и др.). Это обусловлено возрастанием восприимчивости к легионеллезу лиц со сниженной иммунологической реактивностью на фоне сопутствующих заболеваний, иммунодепрессивной терапии и др.

Особое значение в последние годы уделяется случаям болезни легионеров, возникающим во время поездок, путешествий и диагностируемым по возвращению из них. Инкубационный период составляет от 2 до 10 дней. Более 30 % случаев спорадического легионеллеза, многочисленные эпидемические вспышки в гостиницах, на круизных судах послужили причиной создания международной системы эпидемиологического надзора за случаями легионеллеза, связанного с поездками.

В настоящее время известно около 50 видов легионелл, преимущественно выделенных из окружающей среды, из которых собственно болезнь легионеров вызывает вид ***Legionella pneumophila,*** насчитывающий 16 серогрупп. Причем более 80 % случаев заболевания вызывают штаммы 1 серогруппы. Среди других представителей рода ***Legionella*** в качестве микробов-оппортунистов, вызывающих заболевание при нарушении клеточного иммунитета и\или на фоне другого заболевания, следует отметить ***L. micdadei, L. longbeachae, L. dumoffii*** и ***L. bozemanii.*** Остальные виды ***Legionella spp.*** не патогенны для человека.

Впервые болезнь зафиксировали в 1976 году в Филадельфии, когда от ранее не известного вируса погибли 30 американских ветеранов Второй мировой войны.

Статистика наблюдения за очагами вспышек заболевания выявила следующие типичные места обитания бактерии, зоны риска, подлежащие наблюдению со стороны соответствующих служб:

- душевые больниц, домов престарелых;
- душевые спортзалов;
- бассейны и сауны;
- санузлы гостиниц;
- градирни;
- казармы;
- автомойки;
- стоянки кемперов, туристические лагеря, подвижные дома и водные суда;
- места расположения систем орошения садов и газонов.

Общим для всех этих столь разных мест является наличие душевых или иных систем распыления воды и появлении брызг с величиной капли менее 5 мк. В госпиталях такими местами становятся душевые комнаты.

Существуют различные способы дезинфекции систем хозяйственно-питьевого водоснабжения именно с целью профилактики распространения легионеллы. Так, довольно популярна процедура «теплового шока», поскольку она не влияет на другие свойства воды. Например, в Голландии считался достаточным такой нагрев системы для дезинфекции:

60°С - 20 мин;
65°С - 10 мин;
70°С - 5 мин.

Известный датский исследователь Лена Багх (Lena Bagh) в 2004 году на Конгрессе по легионелле в Амстердаме привела следующие данные: при 50°С легионелла выживает, но не размножается; при 55 °С - бактерии погибают в течение 5 - 6 ч; при 60°С - бактерии погибают за 32 мин; при 65°С легионелла погибает за 2 мин. Температуры 70 - 80 °С - диапазон мгновенной безусловной дезинфекции.

Методические указания **РФ МУК 4.2.2217 – 07** устанавливают, что легионеллы являются естественными обитателями пресноводных водоемов и рекомендуют значения для оценки уровня заражения ***Legionella pneumophila*** различных объектов окружающей среды, которые представлены в таблице 30.

Таблица 30

Объект	Концентрация Legionella pneumophila м.к./л	Уровень заражения объекта	Требуемые мероприятия
• Вода различных объектов окружающей среды.	менее 100	Допустимый	Не требует проведения профилактических мероприятий.
• Вода бассейнов, аквапарков, джакуззи.	от 100 до 9000	Не представляет эпидемической опасности	Требует регулярного ежемесячного микробиологического контроля и проведения профилактических мероприятий.
• Вода систем кондиционирования воздуха и др.	более 10000	Представляет эпидемическую опасность	Требует дезинфекционных и профилактических мероприятий.

Одним из способов улучшения микробиологической обстановки и организации дополнительной защиты при профилактике биозаражения воды легионеллой является использование медных труб, т.к. медь, в силу своих бактериоцидных свойств, замедляет рост биоплёнок на внутренних поверхностях оборудования **[37]**.

3.2.2.4. Синегнойная палочка.

Синегнойная палочка - ***Pseudomonas aeruginosa*** - грамотрицательная палочка (рис.57). Занимает особое место среди возбудителей инфекций мочевыводящих путей, т. к. ее возбудитель - ***Peudomonas aeruginosa*** - характеризуется значительной природной устойчивостью к большинству дезинфектантов и антимикробных препаратов.

Характерный биологический признак P. aeruginosa - способность синтезировать водорастворимый пигмент - пиоцианин, окрашивающий питательную среду в сине-зеленый цвет. Это значительно упрощает идентификацию 70—80% штаммов синегнойной палочки.

По значимости, пути распространения синегнойной инфекции делят на - основные, и на - редко встречающиеся.

К источникам инфекции относят в первую очередь больных с синегнойной инфекцией, а также руки обслуживающего персонала.

Синегнойная палочка поражает в основном лиц с ослабленным иммунитетом: госпитализированных больных с сопутствующими заболеваниями, лиц пожилого возраст и детей.

СанПиН 2.1.2.1188-03 установливает «отсутствие» ***Pseudomonas aeruginosa*** в 100 мл воды бассейна.

3.2.2.5. Гельминты.

Гельминты (в просторечии глисты, от древнегреческого — паразитный червь, глист) — общее название паразитических червей, обитающих в организме человека, животных и растений вызывающих гельминтозы.

По данным ВОЗ каждый год приблизительно каждый второй человек на планете заражается одним из трёх основных видов гельминтов, что приводит к аскаридозу (1,2 млрд. чел.), анкилостомозу (900 млн.) и три хоцефалезом (до 700 млн.).

К гельминтам относятся представители ленточных червей и круглых червей (нематод).

Нормами СанПиН 2.1.2.1188-03 предусматривается полное отсутствие этих микроорганизмов в 50 литрах воды.

3.2.2.6. Лямблия.

Лямблия - это простейший одноклеточный микроорганизм семейства Giardia lamblia (синонимы Giardia intestinalis и Giardia duodenalis (рис. 58) [74]. Лямблия существует в двух отдельных морфологических формах: цисты (статическая форма) и трофозоиты (свободно живущая форма). В организм хозяина (человека или животного) цисты попадают оральным путем. В пищевом тракте цисты начинают преобразование в трофозоиты, которые начинают делиться и быстро колонизируют слизистую поверхность тонкой кишки. В организме хозяина происходит также обратный процесс - инцистирование или превращение трофозоита в цисту. Цисты не имеют на поверхностной мембране участков прикрепления к слизистой оболочке, поэтому практически сразу же выходят в толстую кишку и выводятся с фекалиями. Полный цикл завершается высвобождением из организма-хозяина цист, которые во внешней среде, в том числе в воде, остаются жизнеспособными длительное время. Они устойчивы к кислотам, щелочам, веществам, содержащим активный хлор, и полностью инактивируются лишь при кипячении в течение не менее 20 минут.

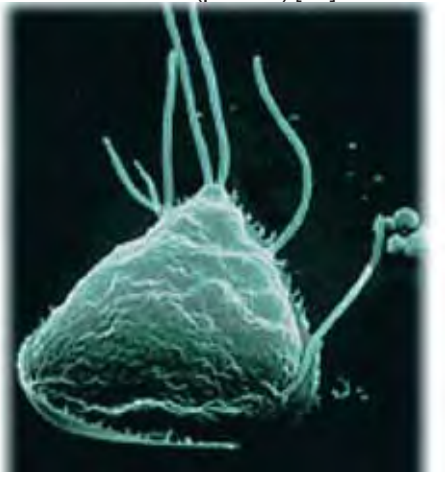


Рис. 58. Лямблия – ***Giardia intestinalis.***

Нормами СанПиН 2.1.4.559-96 предусматривается полное отсутствие этих микроорганизмов в 50 литрах питьевой воды.

Отсутствие в воде цист лямблий является важным показателем того, что вода не содержит целого ряда других микроорганизмов.

3.3. Дезинфектанты

Перечисленные в п. 2.2.4. основные окислителями, применяемые в процессах водоподготовки, являются и основными дезинфектантами, кроме кислорода воздуха, который для большинства биологических объектов является необходимым элементом их существования. Однако, его аллотропическое изменение – озон, является сильным дезинфектантом.

3.3.1. Озон.

Озон (O_3) – получен в 1840 г, обладает характерным запахом (по-гречески озон – «пахучий»). Озон - газ голубоватого или бледно-фиолетового цвета, который самопроизвольно переходит в кислород со значительным выделением энергии **[4]**,

$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2 + 69\ \text{ккал} \qquad (62)$$

причём реакция протекает через стадию образования атомарного кислорода **[3]**.

$$O_3 \leftrightarrow O_2 + O^* \qquad (63)$$

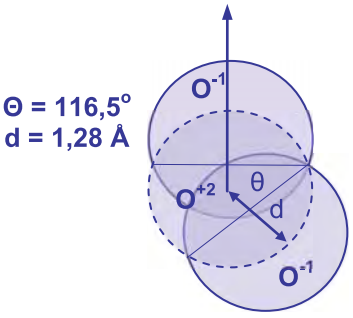


Рис. 59. Строение молекулы озона.

Согласно строению молекулы (рис.59) озон должен обладать окислительно-восстановительной двойственностью, однако, из-за низкой энергии отрыва атома [O] (107 кДж/моль) и высоким сродством [O_3] к электрону (2.26 эВ) – озон сильный окислитель **[3]**.

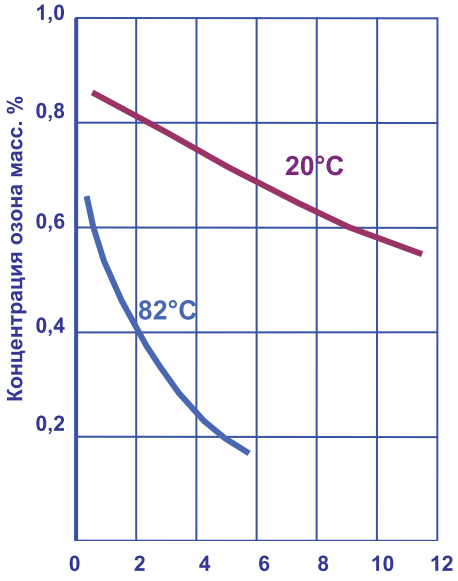


Рис. 60. Скорость разложения озона в воде при 20 и 82 °C

В воде озон медленно разлагается, с растворами щелочей быстро реагирует с образованием молекулярного кислорода. Разложение озона в воде при разных значениях pH и температуры показано на рис. 60 и 61.

Впервые, озонирование было применено во Франции в 1916 г для очистки питьевой воды, где действовало 26 озонаторных установок. Всего в Европе на тот момент действовало 49 установок.

Количество озона, вводимого в воду для дезинфекции, зависит от качества и назначения обрабатываемой воды. Для питьевой воды концентрация озона составляет 1 – 6 мг/л (в зависимости от степени загрязнения) при контакте 8 – 15 минут. Концентрация остаточного озона должна стсавлять 0,3 – 0,5 мг/л. Более высокая концентрация придаёт воде специфический запах.

Озон может быть получен из любого источника газа, который содержит молекулы кислорода. Как правило, используют кислород из газовых баллонов, воздух атмосферы или их смесь. Использование чистого кислорода более эффективно, однако ведёт к увеличению стоимости производимого озона. Использование атмосферного кислорода (воздуха), требует его предварительной подготовки. Воздух должен поступать на установку под давлением, должен быть очищен и осушен. Сжатие воздуха необходимо для увеличения концентрации озона.

Удаление инородных частиц типа грязи и пыли проводят с помощью фильтров.

Влажность воздуха уменьшают обычно, понижая точку росы охлаждением. Большинство генераторов озона требуют чистый, сухой газ для оптимальных условий проведения процесса получения озона.

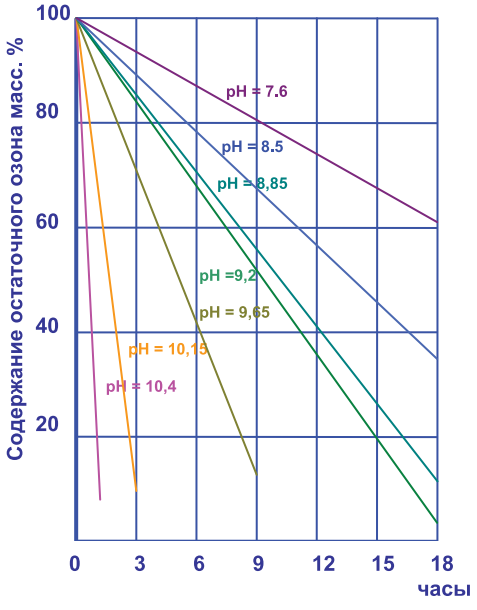


Рис. 61. Скорость разложения озна в воде при разных значениях pH.

3.3.1.1. Получение озона в озонаторах.

Озон получают на месте его потребления на специальных установках – озонаторах, пропуская осушенный воздух или воздух, обогащённый кислородом, через генератор озона. Расход электроэнергии составляет 5 – 15 кВт/кг O_3 • час. Воздушно-озонная смесь после генератора выходит с концентрацией озона 50 - 250 мг/л **[72]**.

Принципиальная схема получения озона представлена на рис. 62 **[38]**.

При прохождении газа между двумя электродами – высоковольтным и заземлённым, разделенными зазором – искровой (разрядный) промежуток и диэлетриком, в газе возникает ***коронный разряд*** (5 – 25 кВ).

Коронный разряд – это характерная форма самостоятельного газового разряда, который возникает при сравнительно высоких давлениях (порядка атмосферного) в сильно неоднородном электрическом поле. Подобные поля формируются у электродов с очень большой кривизной поверхности. Когда напряжённость поля достигает предельного значения для воздуха (около 30 кВ/см), вокруг электрода возникает свечение, имеющее вид оболочки или короны, отсюда и название.

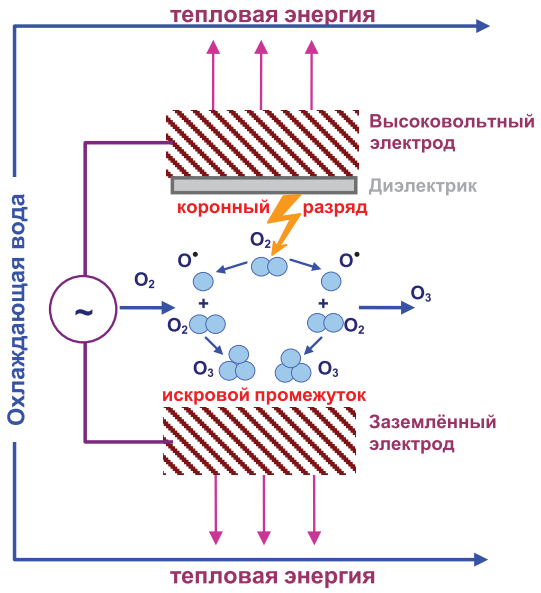


Рис. 62. Принципиальная схема получения озона.

При воздействии коронного разряда кислород воздуха (O_2) диссоциирует на атомарный кислород (O^*), который взаимодействуя с кислород воздуха образует молекулы озона (O_3).

$$O_2 \leftrightarrow O^* + O^* ; \qquad (64)$$

$$O^* + O_2 \leftrightarrow O_3 . \qquad (65)$$

Концентрация и выход озона зависит от следующих параметров:
- *величины напряжения;*
- *частоты приложенного напряжения;*
- *толщины диэлектрика;*
- *величины диэлектрической постоянной;*
- *величина разрядного промежутка;*
- *концентрация кислорода в рабочей смеси;*
- *качество рабочего газа (осушенный или неосушенный воздух, кислород);*
- *давление рабочего газа в разрядном промежутке.*

3.3.1.2. УФ метод получения озона.

Озон можно получить, пропуская воздух через камеру ультрафиолетового облучения, которая вырабатывает лучи длиной волны короче 220 нм. Озон получается из молекулярного кислорода вследствии фотолиза – фотодиссоциации, сопровождаемой перекомбинацией атомарного кислорода с O_2.

Озон, произведенный этим методом, главным образом используется для сохранения продовольствия, дезинфекции воздуха и помещений в гостиницах и больницах (в кабинетах физиотерапии запах озона сопровождает процедуру кварцевания). Для дезинфекции воды УФ метод получения озона, как правило, не применяется, вследствие низкой концентрации озона и большого расхода электроэнергии (более 44 кВт/кг O_3).

3.3.1.3. Введение озона в воду

Современные озонаторы позволяют получать воздушно-озонную смесь с концентрацией озона от 50 до 250 г/м^3, в то время как растворимость озона в воде при 18°С составляет 970 мг/л. Для эффективного растворения озона применяются методы барботажа и эжекции.

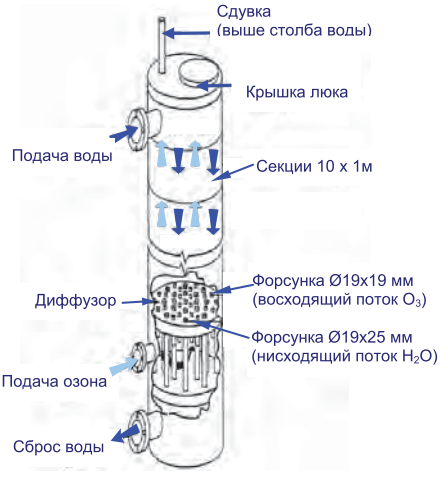


Рис. 63. Контактор колонного типа.

Одной из проблем при растворении озона является обеспечение одинакового времени контакта пузырьков воздушно-озоновой смеси с водой и введение их по всему объёму. Для этого применяются специальные устройства – контакторы колонного типа (рис. 63).

Озон в контактор вводится снизу колонны, а подача воды осуществляется сверху. Проходя через секции с диффузорами, воздушно-озоновая смесь образует равномерные пузырьки по всему потоку воды.

Другим эффективным способом введения озона в воду является метод эжекции, который применим для установок с небольшой производительностью.

На рисунке 64 представлена прямоточная система введения озона (1) и система с боковым потоком (2).

Вода, прошедшая систему водоподготовки, проходит через эжектор и создаёт в нём разряжение, благодаря которому в воду засасывается необходимое количество воздушно-озоновой смеси. Последняя, диспергируясь в воде, образует мельчайшие пузырьки, также при этом происходит интенсивное перемешивание. Скорость растворения озона при эжекционном методе введения несоизмеримо больше, чем в контакторах.

Ни один из методов введения озона не даёт его полного растворения в воде. Нерастворённый озон сбрасывается с отходящими из адсорбера газами и подвергается деструкции термическим или каталитическим методами.

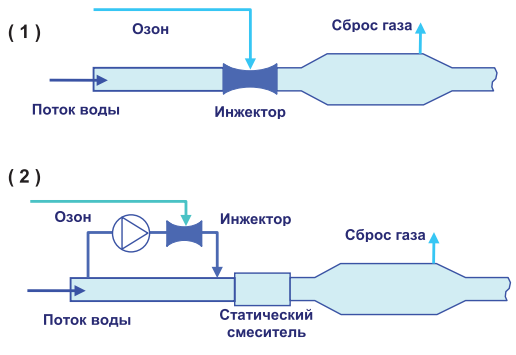


Рис. 64. Системы введения озона: прямоточная система (1), система с боковым потоком (2).

3.3.1.4. Действие озона (озонирование воды)

Стандартный процесс подготовки воды хозяйственно-питьевого назначения, как правило, сводится к следующим процессам: ***обесцвечивание воды***, ***окисление двухвалентных железа и марганца с*** последующим их удалением, ***улучшение привкусов и запахов***, и ***обеззараживание*** воды.

Так как озон является одним из самых сильных окислителей, то при растворении в воде он гораздо эффективнее кислорода окисляет двухвалентное железо, марганец, а также гумусовые вещества (фульвокислоты и коллоидные частицы гуминовых кислот), которые и придают воде желтоватый оттенок разной интенсивности.

Обработка воды озоном приводит также к расщеплению многих веществ, способствующих появлению неприятного привкуса и запаха некоторых природных вод. Озон действует на сернистые соединения (сероводород), фенолы и многие другие вещества. Его действие сопровождается исчезновением привкуса и запаха.

Обеззараживающее действие озона, в отличие от традиционно применяемого хлора, гораздо сильнее и не приводит к образованию хлорорганических соединений, в воду не вносятся посторонние примеси и не образуются вредные для человека вещества.

Относительно быстрое разложение озона в воде (около 30 минут) с образованием кислорода используется при производстве бутилированной воды. Избыточное количество озона, введённое в воду непосредственно перед укупоркой, способствует дезинфекции внутренней поверхности бутылок и пробок, а кислород, образующийся при разложении озона, придаёт ей родниковый вкус.

3.3.1.5. Определение озона в воде.

Определение остаточного содержания озона в воде регламентируется ГОСТом 18301-72, который устанавливает иодометрический метод определения. Определение основано на окислении озоном йодида в кислой среде до йода,

$$O_3 + KJ + H_2SO_4 = O_2 + J_2 + K_2SO_4 + H_2O \qquad (66)$$

который титруют затем раствором серноватистокислого натрия известной концентрации.

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6 \qquad (67)$$

Определение озона таким способом достаточно трудоёмко и реализуемо только в условиях аналитической лаборатории.

Выпускаемый фирмой Grundfos компактный фотометр DIT позволяет проводить определение концентрации озона в присутствии и отсутствии активного хлора в диапазонах концентраций по озону от 0.02 – 3.0 мг/л O_3 при температурах от 15 до 25 °С [39].



Рис. 65. Система измерения и регулирования концентрации DIA-1, D-1:
- параметр 1: остаточный свободный хлор, диоксид хлора или озон.
- параметр 2: pH, ОВП (кроме DIA-1).

Полученные результаты анализа используют для калибровки измерительного электрода систем измерения озона в воде на базе анализаторов DIA-1, DIA-2, DIA-2Q, DIP, DIS-D с измерительными ячейками D-1, D-2, D-3 (рис. 65).

3.3.1.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов озона.

Озон ядовит и взрывоопасен во всех агрегатных состояниях. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочих помещений составляет 0.1 мг/м^3 . Класс опасности - I (первый) **[8]**.

3.3.1.7. Оказание первой помощи при поражении озоном.

Вынести на свежий воздух, освободить от стесняющей одежды, полный покой, тепло. Ингаляция увлажнённого кислорода. При раздражении дых путей - ингаляция 2% раствором соды **[40]**.

3.3.2. Перекись водорода.

Широкое применение перекиси водорода в различных областях промышленности стало возможным только после освоения дешёвых способов его получения.

3.3.2.1. Физико-химические свойства.

Перекись водорода, пероксид водорода (H_2O_2), в обычных условиях – бледно-голубая жидкость (ρ = 1,44 г/см^3). Строение молекулы представлено на рис.66. Перекись водорода довольно реакционоспособна, реакции протекают с разрушением связи O – O или изменением заряда O_2^{2-}. Радикал O_2^{2-} присоединяет или теряет электроны, поэтому перекись водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Окислительные свойства выражены сильнее, чем восстановительные:

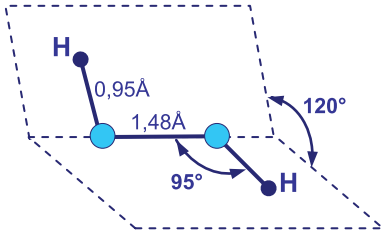


Рис. 66. Строение молекулы H_2O_2

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2\,H_2O, \qquad E^0_{298} = 1{,}77\ В \qquad (68)$$

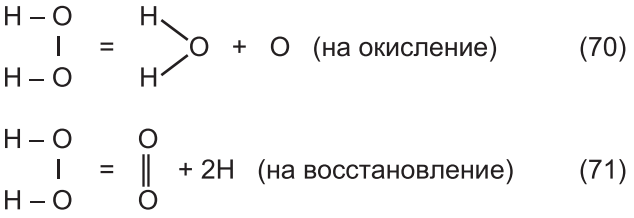
$$H_2O_2 - 2\bar{e} = O_2 + 2H^+, \qquad E^0_{298} = 0{,}68\ В \qquad (69)$$

При действии 65%-ного раствора перекиси водорода на бумагу, опилки и другие горючие вещества они воспламеняются.

Окислительный (70) и восстановительный (71) распад может быть схематически представлен следующим образом:

Окислительная функция у H_2O_2 более отчётливо выражена в кислой среде, восстановительная в щелочной.

Перекись водорода разлагается при нагревании и на свету. Кислая среда затрудняет этот процесс, поэтому H_2O_2 подкисляют небольшим количеством серной кислоты.



(на окисление) (70)

(на восстановление) (71)

Хранят раствор H_2O_2 в тёмном прохладном месте. ПДК перекиси водорода составляет 0,1 мг/л.

Перекись водорода – негорючая, ***пожаровзрывоопасная*** жидкость. Не допускается контакт с железом, хромом, свинцом, серебром, марганцем и их солями.

3.3.2.2. Получение и применение перекиси водорода.

В России H_2O_2 получают электрохимическим методом и методом окисления изопропилового спирта. Полученная таким способом перекись водорода соответствует ГОСТ 177-88 и ГОСТ 10929-76 (см. табл. 31)

Таблица 31

Наименование показателя	Медицинская ГОСТ 177-88	Техническая ГОСТ 177-88		ГОСТ 10929-76 "ЧДА"
		Марка А	Марка Б	
Массовая доля перекиси водорода, %	30-40	35-40	30-40	29-32
Массовая концентрация серной кислоты, не более, г/дм^3	0,3	0,35	-	0.005 %
Концентрация нелетучего осадка, не более, г/дм^3	0.6	0.7	0.7	0.002 %
Концентрация нелетучего осадка, не более, г/дм^3	0.6	0.7	0.7	0.002 %
Массовая доля мышьяка, не более, %	Отс.	-	-	0,00005
Уксусная кислота, г/дм^3, не более	-	-	8	-

Перекись водорода применяется для отбеливания в целлюлозно-бумажной промышленности, для отбеливания тканей, в химическом синтезе, в процессах водоподготовки и очистки сточных вод, при производстве полимеров, в косметике, в медицине для дезинфекции поверхностей, санитарно-технического оборудования, для обеззараживания предметов ухода за больными.

Для стабилизации технического H_2O_2 в него добавляют пирофосфат или станнат натрия, при хранении в алюминиевых емкостях используют ингибитор коррозии - NH_4NO_3.

3.3.2.3. Противомикробное действие.

Перекись водорода обладает универсальным противомикробным действием. К ней чувствительны грамположительные и грамотрицательные бактерии, вирусы, многие виды патогенных грибов. Вызывает гибель спор большинства споровых бактерий. Противомикробное действие H_2O_2 связано с высокой окислительной способностью (E^0_{298} = 1,77 В).

Для дезинфекции воды в бассейне препаратами, содержащими H_2O_2, доза активного компонента колеблется в пределах от 8 до 30 мг/л. Это в 80–300 раз превышает предельно допустимую концентрацию ($ПДК_{H2O2}$ = 0,1 мг/л).

3.3.2.4.Особенности использования перекиси водорода.

Отнесение перекиси водорода по ГОСТ 177-88 к пожаровзрывоопасным жидкостям накладывает ряд ограничений на использование насосов для её дозирования. В этом случае применимы насосы типа DMX-226 и DMH.

Более разбавленные растворы H_2O_2 (менее 30%) выпускаемые по ТУ 2123-002-57856778-2004 не горючи и пожаровзрывобезопасны. Однако эти растворы способны к разложению на свету и при увеличении температуры, при этом выделяется кислород. Для дозирования газовыделяющих сред подходят насосы типа DMI и DDI с системой Plus^3, DDI 222, насосы типа DME и DMS, оснащённые монитором дозирования и автоматическим вентиляционным клапаном. Более подробные рекомендации по дозированию газовыделяющих сред для каждого насоса представлены в соответствующих Руководствах по монтажу и эксплуатации.

3.3.2.5. Определение концентрации перекиси водорода.

Определение концентрации перекиси водорода проводят по ГОСТ 177-88 титриметрическим методом с перманганатом калия (перманганатометрия) в присутствии серной кислоты до неисчезающей (в течение одной минуты) розовой окраски.

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,O_2 + 8\,H_2O \qquad (72)$$

Появление розовой окраски указывает на окончание реакции и отсутствие H_2O_2 в растворе. По количеству $KMnO_4$, пошедшего на титрование, находят концентрацию перекиси водорода.



Рис. 67. Система Conex DIA-1, PA/HP I для измерения концентрации H_2O_2 и надуксусной кислоты.

Измерение концентрации перекиси водорода в потоке проводят с использованием систем Grundfos Alldos DIA-1, DIA-2, DIA-2Q (1) и измерительного модуля (2) (рис. 67). Измерительный модуль с помощью ячейки PA/HP может измерять также и надуксусную кислоту.

Измерительный модуль (рис. 68) состоит из проточной арматуры (1) и измерительной ячейки (2), каторая закрепляется в арматуре с помощью резьбового соединения (3). Измерительная ячейка состоит из микроэлектронного адаптера (4) и мембранной крышки (5) снабжённой клапаном (6), держателем мембраны (7) и мембраной (8).

Микроэлектронный адаптер содержит контрольный электрод/ противоэлектрод (9) и измерительный электрод (10).

Часть дезинфектанта, присутствующего в пробе воды (перекись водорода или надуксусная кислота) дифундирует через мембрану и восстанавливается на электроде. Эта электрохимическая реакция приводит к появлению электрического сигнала - измеряемого параметра, который пропорционален концентрации перекиси водорода или надуксусной кислоты. Анализатор и регулятор Conex DIA усиливает электрический сигнал (тока или напряжения), вычисляет концентрацию, используя калибровочные параметры (концентрация H_2O_2, полученная аналитическим методом), выдает цифровое значение концентрации и управляет насосом-дозатором.

При эксплуатации оборудования система измерительной ячейки и анализатора должна работать непрерывно! Измерительная ячейка не должна быть сухой!

3.3.2.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов перекиси водорода.

Класс опасности перекиси водорода по ГОСТ 12.1.007 — второй (высокоопасное вещество).

Вызывает ожоги кожи, слизистых оболочек и дыхательных путей. ПДК в воздухе рабочей зоны 1,4 мг/м^3.

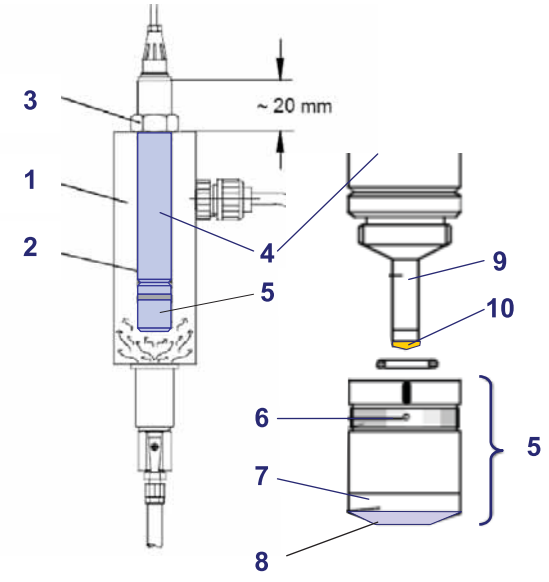


Рис. 68. Измерительный модуль и измерительная ячейка PA/HP.

3.3.2.7. Оказание первой помощи при поражении перекисью водорода.

Промывание пораженных участков обильным количеством воды, при попадании в глаза – тщательно промыть их водой и обратиться к врачу-окулисту. При попадании внутрь – дать выпить воды или молока, вызвать рвоту, затем дать активированный уголь. Обратиться к врачу [**40**].

3.3.3. Надуксусная кислота.

Надуксусная (перуксусная) кислота (***Per acetic acid*** **(PAA)**) является одним из современных, эффективных и безопасных дезинфицирующих веществ. В пределах допустимых концентраций (до 80 мг/л(кг)) она практически безопасна для человека и может присутствовать на овощах и фруктах. Надуксусная кислота может стать альтернативным дезинфектантом при обработке тушек птицы согласно Постановлению Главного государственного санитарного врача РФ Г.Г. Онищенко - № 33 «О производстве и обороте мяса птицы» от 02.06.2008г. (п.1.1. Исключить с 01.01.2009 использование для обработки тушек птицы растворов, содержащих хлор выше требований, установленных в СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (зарегистрирован в Минюсте России 31.10.2001 № 3011);

3.3.3.1. Физико-химические свойства.

Надуксусная кислота (CH_3COOOH) – бесцветная жидкость с резким запахом. Структурная формула представлена на рис. 69. Температура плавления - 0,1°С, температура кипения 110°С, плотность ρ = 1,1037 г/см^3, хорошо растворима в воде и органических растворителях. Растворы на основе надуксусной кислоты широко применяются пищевой промышленности и медицине в качестве дезинфектантов.

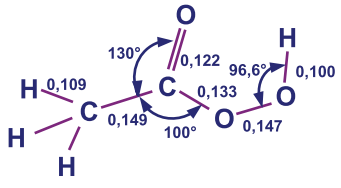


Рис. 69. Структурная формула надуксусной кислоты

Надуксусная кислота относится к группе сильных окислителей, но довольно легко разрушается. Она менее стабильная, чем перекись водорода. В разбавленных растворах надуксусная кислота разлагается за счет гидролитического расщепления на уксусную кислоту и перекись водорода:

$$CH_3COOOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + H_2O_2 \qquad (72)$$

С увеличением температуры с 4°С до 40°С период полураспада сокращается с нескольких месяцев до одной недели. Скорость распада зависит также от величины pH. 0,2%-ный раствор надуксусной кислоты имеет pH = 2,7 и стабилен в течение нескольких недель. При увеличении pH до значения 5,7 период полураспада составляет менее одного дня.

Под действием тяжелых металлов происходит другая реакция разложения:

$$2CH_3COOOH \rightarrow 2\ CH_3COOH\ +\ O_2 \qquad (73)$$

Степень разложения по этой схеме зависит от вида и количества ионов тяжелого металла. Периоды полураспада могут составлять несколько часов или несколько дней. Каталитическое действие ионов тяжёлых металлов можно устранить с помощью комплексообразующих веществ.

Надуксусная кислота может действовать как окислитель на растворы солей. При воздействии надуксусной кислоты на раствор поваренной соли выделяется свободный хлор.

$$CH_3COOOH + 2\ NaCl\ =\ CH_3COONa\ +\ Cl_2\ +\ NaOH \qquad (74)$$

3.3.3.2. Получение надуксусной кислоты.

Надуксусная кислота CH_3COOOH образуется при воздействии концентрированной перекиси водорода на ледяную уксусную кислоту (CH_3COOH) в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, константа равновесия реакции составляет $K_p = 0,37$.

$$H_2O_2 + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOOH + H_2O \qquad (75)$$

Товарная надуксусная кислота содержит уксусную кислоту и перекись водорода для поддержания стабильности состава. Концентрация надуксусной кислоты зависит от области её применения.

Для стабилизации надуксусной кислоты применяют, прежде всего, фосфаты и фосфонаты.

В настоящее время на рынке РФ представлено несколько препаратов известных фирм: DIVOSAN AKTIV, Неосептал – РЕ и ряд других. Появились отечественные препараты «АКВАдез-НУК», «Криодез» и др. Дезинфицирующее средство "Криодез" представляет собой водный раствор уксусной кислоты, перекиси водорода и стабилизированной надуксусной кислоты. Средство смешивается с водой в любых соотношениях, негорючее. Активным веществом в средстве является надуксусная кислота, содержание которой в концентрате составляет 8 - 11%.

3.3.3.4. Применение надуксусной кислоты.

Препараты, содержащие надуксусную кислоту, обладают широким спектром активности, в том числе и на споровые формы бактерий, что позволяет применять их для стерилизации. Это очень перспективная группа, т.к. кислород отдающие дезинфектанты малотоксичны, быстро разлагаются, эффективны в широком интервале положительных и отрицательных температур, экологически чисты.

Она также легко разрушается в пище в безопасные остатки(уксусная кислота и перекись водорода). Она может быть использована в широком интервале температур (0-40 °С), и широком значении pH (3.0-7.5), для мытья в жесткой воде.

Надуксусная кислота также зарегистрирована для использования на маслобойнях и заводах по производству сыра, на технологическом оборудовании по производству продуктов питания. Ещё как пастеризатор на пивоваренных и винных заводах. Она также используется для дезинфекции медицинского снабжения, для предотвращения образования биоплёнок в мясном производстве, и как очиститель воды и дезинфицирующее средство **[41]**.

3.3.3.5. Дезинфицирующее действие надуксусной кислоты.

Надуксусная кислота сильное и удобное дезинфицирующее средство, обладающее высоким окислительным потенциалом. Она эффективна против широкой гаммы микроорганизмов и не дезактивируется каталазой и пероксидазой, ферментами дезактивирующими перекись водорода.

Надуксусная кислота убивает микроорганизмы, окисляя и впоследствии разрушая мембрану клетки, через гидроксил (HO•). Если скорость диффузии гидроксила меньше чем период его распада, то он реагирует с любой частицей, способной окисляться, и разрушает, практически, любую макромолекулу связанную с микроорганизмом (углеводы, нуклеиновые кислоты, липиды, аминокислоты). Это немедленно ведёт к распаду клетки и её гибели.

Спектр действия надуксусной кислоты очень широк – это патогенные микроорганизмы, такие как ***Pseudomonas aeruginosa, Mycobacterium tuberculosis, Mycobacterium bovis, Bacillus Anthracis***, различные штаммы ***Staph. aureus*** и ***E. coli***, полностью погибающие в течение нескольких минут под действием надуксусной кислоты при концентрациях от 0,025 до 2 мг/л **[41]** .

Особенно важно, что под действием надуксусной кислоты гибнут также споры. Однако, для этого требуются более высокие концентрации. Хорошим спороцидным действием обладают пары и аэрозоли дезинфектанта.

Грибы и их споры более устойчивы к действию надуксусной кислоты, чем бактерии. Концентрации надуксусной кислоты в диапазоне 0,05 - 2 мг/л при длительности воздействия от 30 секунд до 30 минут достаточно эффективны для обеспечения полной гибели грибов и спор.

Вирусы особенно чувствительны к надуксусной кислоте и инактивируются уже при концентрациях 0,001 - 0,1 мг/л. Очень чувствительными к надуксусной кислоте бактериофаги.

Действие надуксусной кислоты мало зависит от температуры. По некоторым данным в диапазоне от 4 до 37 °С практически не было установлено никакой температурной зависимости для бактерицидного действия.

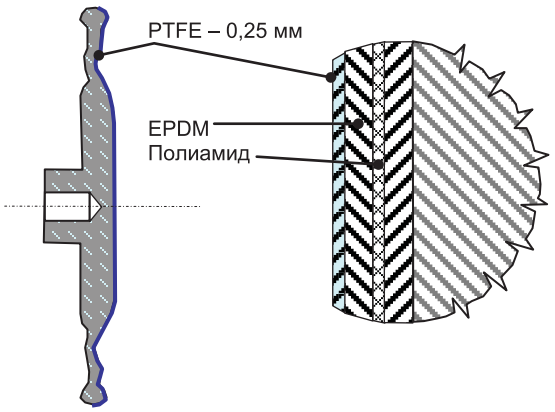


Рис. 70. Дозирующая мембрана насосов DME и DMS.

Величина pH также оказывает лишь незначительное влияние на эффективность действия надуксусной кислоты. Она эффективна как в кислой, так и в щелочной среде, однако, в щелочной среде распадается значительно быстрее, чем в кислой.

В присутствии белковых веществ, желатина, лактозы, глюкозы и др. наблюдается снижение эффективности надуксусной кислоты. Однако, увеличивая продолжительность воздействия в 4 - 8 раз, это снижение можно компенсировать.

Жесткость воды также снижает эффективность надуксусной кислоты, что отмечается и у других дезинфектантов.

Эффективность надуксусной кислоты может быть повышена в результате использования её в смеси со спиртами. Смесь 0,2% надуксусной кислоты и 33 % спирта (n-пропанол, этанол, изопропанол) особенно успешно инактивирует вирусы.

Для инактивации самой надуксусной кислоты используют раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$), раствор соды (Na_2CO_3) или гидроксида натрия (NaOH).

3.3.3.6. Особенности использования и дозирования надуксусной кислоты.

Особенности использования надуксусной кислоты обусловлены, прежде всего, её физико-химическими свойствами, сильной агрессивностью к металлам и повышенной летучестью.

• **Коррозионная активность**.

Одной из причин, почему надуксусная кислота с трудом находит применение на практике как дезинфицирующее средство, заключается в ее сильном коррозионном действии. Она разъедает металлы, причем особенно сильно подвергаются ее действию конструкционная сталь, железо, латунь, медь, даже если они никелированы, хромированы или имеют защитное покрытие **[42]**.

Полностью инертны к воздействию надуксусной кислоты: стекло, фарфор, глазурованный фаянс, а также искусственные материалы, такие как полипропилен или поливинилхлорид. Однако эти данные получены лишь в статических условиях и касаются изменения массы. В какой степени надуксусная кислота может вызывать деформацию пластмасс, еще не выяснено. Тем не менее, дозирующая головка насосов и трубопроводы должны быть выполнены из полимерных материалов – полипропилен (PP), поливинилхлорид (PVC), поливинилденфторид (PVDF).

• **Выделение хлора**.

Надуксусная кислота как сильный окислитель может выделять свободный хлор из растворов солей (см. реакцию (74). Это необходимо учитывать при работе с надуксусной кислотой, при её хранении и транспортировании.

• **Выделение кислорода.**

Надуксусная кислота разлагается с выделением перекиси водорода или с выделением кислорода (см. п. 3.3.2.4. Особенности использования перекиси водорода).



1 - Новая мембрана



2 - Внешний и внутренний вид мембраны подвергшейся воздействию 98% азотной кислоты. в течение 54 дней.

Рис. 71. Химическая деструкция и отслоение внутренней части мембраны, армированной EPDM.

• **Летучесть.**

Повышенная летучесть кислоты также накладывает некоторые ограничения на использование насосов DME и DMS которые обладают многослойными мембранами (рис. 70). состоящими из нескольких слоёв. Верхний слой состоит из PTFE толщиной 0,25 мм, последующие слои из EPDM и полиамида.

Все фторопласты (и PTFE в том числе) обладают достаточно высокой диффузионной способностью по отношению к воде и к другим соединениям, с повышенной летучестью [75].

Коэффициент диффузии воды для PTFE D_{H2O} = 0,8 • 10^{-12} м^2/с. Коэффициенты диффузии для таких веществ, как HCl, HNO_3, HF, CH_3COOH, NH_3 – близки к D_{H2O}.

При проникновении агрессивной среды в полимерный материал, её молекулы заполняют микропустоты полимера, образующиеся при движении отдельных сегментов макромолекул. В дозирующей головке насоса существуют все условия для ускоренного проникновения сквозь слой из PTFE – это повышенное давление (до 18 бар), иногда повышенная температура, изгиб мембраны и образование микротрещин. Агрессивная среда, проникая через слой из PTFE, начинает разрушать мембрану изнутри (см. рис. 71).

При дозировании легко летучих жидкостей более целесообразно использовать дозирующие насосы с цельно-фторопластовой мембраной, например, насосы DMI и DDI, но и в этом случае необходим периодический контроль работы оборудования.

Также дозирование легко летучих жидкостей накладывает ограничение на использование насосов с системой *Plus*^{3} из-за конструктивных особенностей камеры дегазации.

• **Промывка оборудования.**

Так как надуксусная кислота является сильным окислителем, необходимо предусмотреть возможность её слива из проточной части дозирующего насоса и трубопроводов. Аппаратурно-технологическая схема должна обеспечивать

полный слив кислоты, не допускается наличия в схеме «карманов», где могло бы скопиться неболшое количество реагента. При необходимости линии демонтируются и промываются отдельно. Промывку проводят холодной водой, контролируя на выходе значение pH по универсальной индикаторной бумаге до pH ≈ 4 – 5. При необходимости разрушения самой надуксусной кислоты используют растворы восстановителей (сульфит натрия - Na_2SO_3, тиосульфат натрия - $Na_2S_2O_3$):

$$CH_3COOOH + Na_2SO_3 = \underset{\text{ацетат натрия}}{CH_3COONa} + \underset{\text{гидросульфат натрия}}{NaHSO_4} \quad (77)$$

или нейтрализующие растворы (сода - Na_2CO_3, гидроксид натрия - NaOH) в которых она быстро распадается.

3.3.3.7. Определение надуксусной кислоты.

В условиях аналитических лабораторий используют метод определения перекиси водорода и надуксусной кислоты при их совместном присутствии. Метод основан на последовательном определении, сначала перекиси водорода перманганатомтрическим методом (надуксусная кислота не реагирует с перманганатом калия), а затем надуксусной кислоты – йодометрическим методом. Гидролиз надуксусной кислоты при первом титровании протекает настолько медленно, что ошибкой можно пренебречь.

Пробу воды, содержащую CH_3COOOH и H_2O_2, сначала титруют 0,1 N раствором марганцевокислого калия до появления слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин и по результату титрования находят количество перекиси водорода в пробе.

Далее в эту же пробу добавляют 10 мл йодистого калия (10%-ный раствор), 1 мл 1%-ного раствора молибдата аммония и выдерживают в темном месте 10 мин. Содержимое колбы оттитровывают 0,1 Н раствором тиосульфата натрия до слабо желтой окраски, добавляют 3-4 капли 1%-ного раствора крахмала и дотитровывают до обесцвечивания синего окрашивания. По результатам второго титрования находят количество надуксусной кислоты.

Эту величину используют для калибровки измерительного электрода при использовании систем измерения и регулирования концентрации надуксусной кислоты (Grundfos DIA-1-A, DIA-2Q).

3.3.3.8. Характеристика опасных и вредных производственных факторов надуксусной кислоты.

Концентрированные растворы надуксусной кислоты пожаро-взрывоопасны. Следует избегать опрокидывания тары и её резкого наклона.

Дезинфицирующие средства на основе надуксусной кислоты типа "Криодез" выпускаются более низкой концентрации. По степени воздействия на организм человека они относится к 3-ему классу - умеренно опасное вещество. Не обладает кумулятивным действием.

Растворы надуксусной кислоты обладают выраженным местно-раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз (повреждают роговицу). Длительный контакт с кожей вызывает раздражение, ожоги. Рабочий раствор 0,1-1% концентрации не вызывает раздражения кожи. Пары кислоты при ингаляционном воздействии раздражает верхние дыхательные пути.

Надуксусная кислота является сильным окислителем. Во избежание её разложения и коррозии оборудования не допускается использование аппаратуры или тары из нелегированных и низколегированных сталей, чугуна, меди, латуни, бронзы и материалов, являющихся катализаторами разложения.

При работе с концентратом и рабочими растворами использовать индивидуальные средства защиты: резиновые перчатки, очки, респиратор с противогазным патроном марки В или противогаз, резиновый или полиэтиленовый фартук, халат.

В местах работы с надуксусной кислотой должна быть аптечка до врачебной помощи.

3.3.3.9. Оказание первой помощи при поражении надуксусной кислотой.

При попадании на слизистую оболочку глаз немедленно! промыть глаза под струей воды в течение 10-15 минут, закапать 30 %-ный раствор сульфацила натрия, а при болях - 1-2 %-ный раствор новокаина. Обратится к врачу-окулисту!

При попадании на кожу, пораженное место промыть большим количеством воды с мылом или обработать 2% раствором питьевой соды. Смазать смягчающим кремом и при необходимости обратиться к врачу.

При попадании в желудок рвоту не вызывать! Необходимо выпить несколько стаканов воды с 10-30 измельченными таблетками активированного угля. Обратиться к врачу.

При появлении раздражения органов дыхания необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух или в хорошо проветриваемое помещение. Прополоскать носоглотку, дать выпить теплое питье. При необходимости обратиться к врачу **[40]**.

3.3.4. Перманганат калия.

Перманганат калия нашёл широкое применение, в первую очередь, в медицине, а также в процессах водоподготовки.

3.3.4.1. Физико-химические свойства.

Перманганат калия ($KMnO_4$); внешний вид: тёмно-фиолетовые кристаллы с металлическим блеском. Показатель преломления σ 1,59 (при 20 °С).

Растворяется в воде (см. таблицу 32), жидком аммиаке, ацетоне (2:100).

Таблица 32

Растворимость перманганата калия в воде							
Температура, °С	10	20	25	30	40	50	65
Растворимость, %	4,049	5,979	7,089	8,250	11,111	14,383	20,00

Является сильным окислителем. В зависимости от pH раствора окисляет различные вещества, восстанавливаясь до соединений марганца разной степени окисления. В кислой среде — до соединений марганца (II), в нейтральной — до соединений марганца (IV), в сильно щелочной — до соединений марганца (VI). Примеры реакций взаимодействия приведены ниже (на примере взаимодействия с сульфитом калия):

в кислой среде: $2\,KMnO_4 + 5\,K_2SO_3 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow 6\,K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O$;

в нейтральной среде: $2\,KMnO_4 + 3\,K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 3\,K_2SO_4 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH$;

в щелочной среде: $2\,KMnO_4 + K_2SO_3 + 2\,KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\,K_2MnO_4 + H_2O$;

При соприкосновении с концентрированной серной кислотой перманганат калия взрывается.

При нагревании разлагается с выделением кислорода (этим способом пользуются в лаборатории для получения чистого кислорода). Схему реакции упрощённо можно представить уравнением:

$$2\,KMnO_4 \xrightarrow{(t)} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow \qquad (78)$$

3.3.4.2. Получение перманганата калия.

Изготовляемый товарный перманганат калия должен соответствовать ГОСТ 20490-75 «Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия». Выпускается несколько марок продукта, отличающихся по качеству:

- химически чистый (х.ч.) - массовая доля $KMnO_4$ не менее 99,5 %;
- чистый для анализа (ч.д.а.) - массовая доля $KMnO_4$ не менее 99,5 %;
- чистый (ч.) - массовая доля $KMnO_4$ не менее 99,0 %;

3.3.4.3. Применение перманганата калия.

Перманганат калия не образует побочных веществ с неприятным запахом. Может длительно храниться, как сам, так и в виде растворов. Перманганат калия используется:

- В медицине, как антисептическое средство, для полоскания горла, промывания ран, обработки ожогов и др;
- В фармакологии (оказывает вяжущее, раздражающее, прижигающее и дубящее действие). Обладает также дезодорирующим эффектом;
- Растворы широко применяются для тонирования фотографий, компонент ослабляющих растворов в фотографии;
- Окислитель в органической химии и промышленном синтезе.
- Применяется для определения перманганатной окисляемости при оценке качества воды (ИСО 8467 и ГОСТ - ГОСТ 2761) см. п. 1.3.13.5.1.
- Для окисления соединений двухвалентного железа и марганца в процессах водоподготовки.

3.3.4.4. Дезинфицирующее действие перманганата калия.

Применение перманганата калия основано на высокой окисляющей способности перманганат-иона (MnO_4^-), обеспечивающей антисептическое действие.

3.3.4.5. Особенности использования и дозирования перманганата калия.

Перманганат калия применяется согласно СНиП 2.04.02-84 для удаления органических веществ из воды, снижения интенсивности привкусов и запахов. В качестве окислителей также применяется хлор, озон или их комбинации. Вид окислителя и его дозу следует устанавливать на основании данных технологических изысканий. В таблице 33 представлены ориентировочно дозы окислителей.

Таблица 33

Перманганатная окисляемость воды, мг О/л	Доза окислителя, мг/л		
	хлора	перманганата калия	озона
8-10	4 - 8	2 - 4	1 - 3
10-15	8 - 12	4 - 6	3 - 5
15-25	12 - 14	6 - 10	5 - 8

Дозирование растворов перманганата калия не вызывает особых трудностей: растворы стабильны, при нормальных условиях не высоко-концентрированы, не обладают повышенной коррозионной активностью.

3.3.4.6. Определение перманганата калия.

Перманганат калия определяют по ГОСТ 4974-72 (вместо ГОСТ 4974-49) Вода питьевая. Методы определения содержания марганца

В аналитических лабораториях для определения концентрации раствора перманганата калия используют титриметрический метод с оксалатом натрия ($Na_2C_2O_4$) – щавелевокислый натрий. Взаимодействие между перманганатом калия и оксалатом натрия протекает согласно уравнению:

$$5\,Na_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O + 5\,Na_2SO_4 \qquad (79)$$

Реакция протекает практически необратимо. Все продукты реакции бесцветны, тогда как $KMnO_4$ красно-фиолетовый.

3.3.4.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов перманганата калия.

Перманганат калия – негорючий, пожароопасный продукт, являющийся сильным окислителем. Горючие вещества в смеси с $KMnO_4$ способны самовоспламеняться и интенсивно гореть, т.к. в процессе нагревания $KMnO_4$ выделяет кислород. Предельно допустимая концентрация в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/л по марганцу. Класс опасности – 3.

3.3.4.8. Оказание первой помощи при поражении перманганатом калия.

Промыть желудок смесью следующего состава: на 2 л теплой воды добавить полстакана 3% раствора перекиси водорода и стакан 3% раствора уксусной кислоты.

Слизистые полости рта протереть смесью 3% раствора уксусной кислоты в соотношении 1:1**[40]**.

3.3.5. Хлорсодержащие дезинфектанты. Хлор.

В предыдущих разделах, были рассмотрены дезинфектанты активным компонентом которых, являлся кислород (кроме перманганата калия, где окислительными свойствами обладает Mn^{7+}). Далее мы перейдём к большой группе дезинфектантов где окислительными свойствами будет обладать хлор.

Традиционным методом обеззараживания питьевой воды, принятым во всем мире, является хлорирование.

Использование хлора для обеззараживания питьевой воды в России было впервые применено в Петербурге в начале 20-го века и до недавнего времени являлось основным методом обеззараживания практически во всех городах РФ.

3.3.5.1. Физико-химические свойства.

Хлор (от греческого chloros – жёлто-зелёный), химическая формула (Cl_2), желтовато-зелёноватый газ, относится к галогенам, молекулярный вес $M_в$ = 70.91 ; температура плавления $t_{пл}$ = -101,03 °С, температура кипения $t_{кип}$ = -34,1 °С. Растворимость хлора при увеличении температуры уменьшается и составляет (S(мл) в 100 г воды = 461^0, 300^{20}, 202^{25}). В водном растворе устанавливается равновесие:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl \qquad (80)$$

Газообразный хлор – сильный окислитель, поддерживает горение многих органических веществ, пожароопасен при контакте с горючими веществами. Скипидар, титан и порошки металлов в атмосфере хлора способны самовозгораться при комнатной температуре. Хлор с водородом образует взрывоопасные смеси.

Хлор образует множество соединений с разными элементами периодической системы. Рассмотрим наиболее часто применяемые в процессах водоподготовки соединения хлора. Одни из них – это кислородсодержащие соединения. Именно кислород, обладая большей электроотрицательностью, переводит хлор в положительные степени окисления, что и делает его сильным окислителем.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома хлора $3s^2\ 3p^5$, что обуславливает степени окисления (-1) - хлориды, (0) – газообразный хлор, (+1) – гипохлориты, (+3) – хлориты, (+5) – хлораты, (+7) – перхлораты.

- **ХЛОРИДЫ** - Соли хлористоводородной (соляной) кислоты HCl. NaCl – Хлорид натрия (поваренная соль).
- **ХЛОР** (газообразный) Cl_2.
- **ГИПОХЛОРИТЫ** - Соли хлорноватистой кислоты HClO. NaClO – гипохлорит натрия, $Ca(ClO)_2$ - гипохлорит кальция.
- **ХЛОРИТЫ** - Соли хлористой кислоты **$HClO_2$**. **$NaClO_2$** – хлорит натрия. Применяется для получения диоксида хлора в установках Oxiperm 164, 166 и Oxiperm PRO.

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl = 5\ NaCl + 4\ ClO_2\uparrow + 2\ H_2O \qquad (81)$$

- **ХЛОРАТЫ** - Соли хлорноватой кислоты $HClO_3$. $NaClO_3$ – хлорат натрия. $KClO_3$ – бертолетова соль. Сильные окислители как в растворах, так и в твердом состоянии. В смеси с C, S и др. детонируют. Применяется, в том числе, для производства спичек.
- **ПЕРХЛОРАТЫ** - Соли хлорной кислоты **$HClO_4$**. В свободном состоянии ***взрывоопасна***. $NaClO_4$ – перхлорат натрия.

Кислотные и окислительные свойства кислородсодержащих кислот хлора изменяются закономерно. Слева направо кислотные свойства увеличиваются (правило Белла-Пелинга: сила кислот возрастает по мере увеличения числа «концевых» атомов кислорода) (рис. 72).

В обратном направлении (справа налево) усиливается окислительная активность кислот. Одна из возможных причин этого состоит в том, что с увеличением числа кислородных атомов в кислотном остатке усиливается экранирование центрального положительно заряженного атома Cl^{n+} и с возрастанием формального заряда n^+ облака электронных пар всё более притягиваются к атому хлора, затрудняя «доступ» к Cl^{n+} элеактронов восстановителя **[3]**.

Стандартные электродные потенциалы кислородсодержащих соединений хлора в водных растворах представлены в таблице 9.

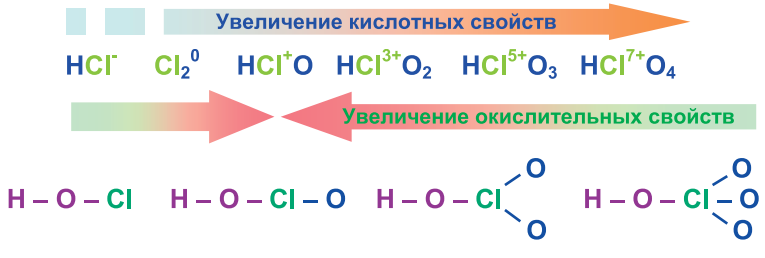


Рис. 72. Изменение кислотных и окислительных свойств кислородсодержащих соединений хлора.

3.3.5.2. Получение газообразного хлора.

Практически весь производимый в мире хлор получают электрохимическим методом:

$$2\,NaCl + 2\,H_2O \rightarrow Cl_2 + 2\,NaOH + H_2 \qquad (82)$$

- электролизом водного раствора NaCl.

Применяют три метода электролиза:

1 - ртутный; катод – ртуть (Hg), хлор выделяется на твёрдом аноде и электродные пространства не разделены.

2 – диафрагменный; оба электрода твёрдые, анодное и катодное пространство разделены фильтрующей диафрагмой.

3 – мембранный; анодное и катодное пространство разделены катионообменной мембраной.

Хлор, применяемый в целлюлозно-бумажной промышленности, для отбеливания тканей и для обеззараживания питьевой воды должен соответствовать ГОСТ 6718-93 «Хлор жидкий. Технические условия».

Поставляется жидкий хлор в специализированных контейнерах вместимостью 800 л, баллонах малого и среднего объёма по ГОСТ 949. Работу со специализированными контейнерами и баллонами проводят в соответствии с правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и правилами хранения и транспортировки хлора ПБХ-83.

3.3.5.3. Дезинфицирующее действие хлора.

Процесс обеззараживания воды хлором и его соединениями основан на их способности угнетать ферментные системы микробов, катализирующие окислительно-восстановительные процессы.

3.3.5.4. Применение газообразного хлора.

Применение для обеззараживания воды газообразного хлора, завозимого на водоочистные станции в контейнерах в сжиженном виде, имеет как ряд преимуществ, так и ряд недостатков.

3.3.5.4.1. Преимущества:

- низкая себестоимость процесса обеззараживания воды;
- простота проведения процесса хлорирования;
- высокая дезинфицирующая способность;
- действует не только на микроорганизмы, но и на органические вещества;
- устранение привкусов и запахов воды;
- устраняет цветность, не способствует увеличению мутности;
- окисляет железо и марганец.

3.3.5.4.2. Недостатки:

- Хлор является сильнодействующим ядовитым веществом, поэтому очистные станции, использующие хлор для обеззараживания, являются объектами повышенной опасности;
- Возможность утечки хлора при использовании напорных хлораторов. Ввиду ядовитости хлора утечка его представляет опасность для обслуживающего персонала;
- Необходимость хранения большого запаса хлора на станциях;
- Соблюдение особых правил при устройстве хлораторных установок. При проектировании и эксплуатации необходимо учитывать требования, направленные на предохранение обслуживающего персонала от вредного действия хлора. Затраты на обеспечение безопасности при хлорировании превосходят затраты на собственно хлорирование воды.
- Образование ***хлорорганических соединений.****
- Высокая коррозионная активность.

** Как показали современные исследования, при введении в воду, хлор может вступать в реакцию с содержащимися в ней органическими веществами и образовывать новые хлорорганические соединения. Хлорорганические соединения относят к **суперэкотоксикантам** – веществам, которые отличаются уникальной биологической активностью и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы. По последним данным хлорорганические соединения обладают токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, т.е. способны вызывать опасные для человеческого организма заболевания. Наиболее распространенными хлорорганическими соединениями, образующимися при хлорировании воды, являются: хлороформ (ПДК 0,2 мг/л), дихлорбромметан (ПДК 0,03 мг/л), хлордибромметан (ПДК 0,03 мг/л), четырёххлористый углерод (ПДК 0,006 мг/л). Все эти соединения относятся ко второму классу опасности по санитарно-токсикологическому признаку и в соответствии с п.3.4.4 СанПиН 2.1.4.1074-01 нормируются как сумма отношений обнаруженных концентраций каждого соединения к величине его ПДК. Сумма этих отношений не должна превышать единицы.*

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

3.3.5.5. Особенности использования и дозирования хлора.

3.3.5.5.1. Активный хлор.

При введении газообразного хлора или соединений хлора с положительно заряженным центральным атомом хлора (Cl^{n+}) в воду, помимо реакции (80) , проходит ещё целый ряд реакций.

В интервале pH 3,0 - 7,5 идет автокаталитический процесс:

$$2\,HClO \rightarrow O_2 + 2\,HCl \qquad (83)$$

Освещение ускоряет эту реакцию, причем видимый свет оказывает более сильное влияние, чем ультрафиолетовый. При pH = 6 - 8, когда в растворе присутствуют HClO и ClO^- в соизмеримых количествах, идет реакция ***диспропорционирования****:

$$2\,HClO + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \qquad (84)$$

с образование хлоратов [ClO_3^-].

** В неорганической химии **диспропорционирование** - реакция самоокисления - самовосстановления, в которой из вещества, содержащего элемент в данной степени окисления, образуются два других вещества, причем в одном из них этот элемент находится в более высокой степени окисления, в другом - в более низкой.*

В свою очередь, при определённых условиях, хлораты также способны на диспро-порционирование и в растворе образуется смесь разных форм Cl^{n+}, обладающих окислительной способностью (Cl_2; HClO; ClO^-; ClO_2^-; ClO_3^-). Кроме этого, при наличии в воде ионов аммония, проходят реакции образования хлораминов (см. п. 1.1.13.4. и 3.3.8.), где хлор также находится в степени окисления +1 (Cl^+) и является окислителем. В зависимости от pH и наличия сильных окислителей в растворе могут существовать разные формы хлораминов.

Сумма всех форм хлора, способного к окислению, получила название **«АКТИВНЫЙ ХЛОР»**.

Хлориды - соли хлористоводородной (соляной) кислоты, **не являются** окислителями.

3.3.5.5.2. «Свободный» и «связанный» активный хлор.

Активный хлор, по силе воздействия на микроорганизмы, делится на «свободный» и «связанный». К «свободному» относятся основные формы активного хлора: Cl_2; HClO; ClO^-, обладающие сильной окислительной способностью. К «связанному» - хлорамины: NH_2Cl, $NHCl_2$, NCl_3, обладающие слабой, пролонгирующей окислительной способностью (рис. 73).

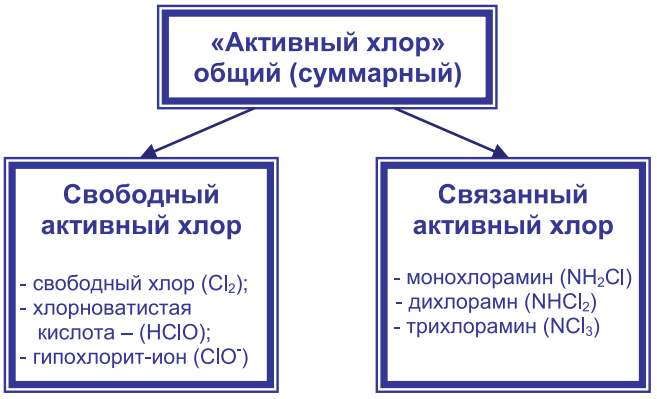


Рис. 73. Структура активного хлора.

3.3.5.5.3. Определение необходимого количества активного хлора.

Количество активного хлора, необходимого для обеззараживания воды, должно определяться не по количеству болезнетворных бактерий, а по всему количеству органических веществ, микроорганизмов, а также неорганических веществ, способных к окислению, которые могут находиться в хлорируемой воде (см. п. 1.3.19.).

Правильное определение дозы хлора является исключительно важным. Недостаточная доза хлора может привести к тому, что он не окажет необходимого бактерицидного действия, излишняя доза хлора ухудшает органолептические качества воды. Поэтому доза хлора (хлоропотребление) должна быть установлена в зависимости от индивидуальных свойств обрабатываемой воды на основании лабораторной проверки.

Расчетная доза хлора при проектировании обеззараживающей установки и подбору другого оборудования принимается, исходя из необходимости очистки воды в период ее максимального загрязнения, например, в период паводков.

Показателем достаточности принятой дозы хлора служит наличие в воде так называемого остаточного хлора.

3.3.5.5.4. Остаточный активный хлор.

Остаточный активный хлор (остаточный хлор) - хлор, оставшийся в воде после введенной дозы и после окисления находящихся в воде веществ. Он также может быть свободным и связанным, т.е. представлен различными формами активного хлора.

Согласно требованиям ГОСТ 2874—82 и СанПиН 2.1.4.1074-01 концентрация остаточного хлора в воде перед поступлением ее в сеть должна находиться в пределах 0,3— 0,5 мг/л.

Для поверхностных вод после фильтрования доза активного хлора для обеззараживания принимается 2-3 мг/л, согласно СНиП 2.04.02-84, для вод подземных источников 0,7-1 мг/л.

При введении хлора в обрабатываемую воду должны быть обеспечено хорошее смешивание его с водой и достаточная продолжительность (не менее 30 мин) его контакта с водой до подачи воды потребителю. Хлорирование уже осветленной воды обычно производят перед поступлением ее в резервуар чистой воды, где и обеспечивается необходимое время контакта.

3.3.5.6. Системы, применяемые для дозирования хлора.

Системы, применяемые для дозирования газообразного хлора достаточно хорошо представлены в работе **[1]** и поэтому здесь мы на них не останавливаемся.

3.3.5.7. Определение активного хлора в воде.

ГОСТ 18190-72 устанавливает методы определения содержания остаточного активного хлора в питьевой воде, воде бассейнов и пр.

Общий остаточный хлор (свободный + связанный) определяют йодометрическим методом. Определение проводят в присутствии ацетатного буферного раствора, поддерживающего значение pH ≈ 4,5. При данном значении pH в растворе отсутствует хлор в виде Cl_2 и исключается реакция:

$$Cl_2 + 2KJ = J_2 + 2KCl \qquad (85)$$

при которой хлор взаимодействует с KJ в соотношении 1 : 1.

В остальных реакциях соотношение между активным хлором и KJ составляет 1 : 2.

проходят следующие реакции:

$HClO + HCl + 2KJ = J_2 + 2KCl + H_2O$ (86)

$NaClO + 2HCl + 2KJ = J_2 + NaCl + 2KCl + H_2O$ (87)

$NH_2Cl + 2HCl + 2KJ = J_2 + NH_4Cl + 2KCl$ (88)

$NHCl_2 + 3HCl + 4KJ = 2J_2 + NH_4Cl + 4KCl$ (89)

$NCl_3 + 4HCl + 6\,KJ = 3J_2 + NH_4Cl + 6KCl$ (90)

Выделившийся в результате реакций 86 - 90 йод, титруют раствором тиосульфата натрия известной концентрации. Свободный остаточный хлор определяют титрованием метиловым оранжевым. Метод основан на окислении свободным хлором метилового оранжевого. Окислительный потенциал хлораминов (связанного хлора) недостаточен для разрушения метилового оранжевого.

Полученные результаты лабораторных анализов используют для калибровки измерительных электродов определения общего остаточного хлора (йодометрический метод) и свободного остаточного хлора (с метиловым оранжевым).

Раздельное определение свободного хлора, связанного монохлорамина и дихлорамина проводят по методу Пейлина.

Определение активного хлора методом титрования достаточно трудоёмко и возможно только в условиях аналитической лаборатории. Более простым способом определить свободный и общий хлор можно с помощью компактного фотометра DIT, который позволяет проводить определение в диапазоне от 0,03 до 5,0 мг/л в интервале температур от 15 до 25 °C **[39]**. Пример выполнения анализа воды на содержание свободного хлора показан на рис. 74.

Для измерения и регулирования активного хлора в воде используются анализаторы типа DIA-1(A), DIA-2(A), DIA-2Q, DIP, DIS-D с измерительными ячейками для свободного хлора D-1, D-2, D-3 (рис. 110, 111) и ячейкой D-4 для общего хлора (см. п. 3.5.2.2.).

Действия, выполняемые оператором							
Команды	**Выбрать «photom»**	**Выбрать «Cl2 free»**	**Выбрать «measure»**	**Добавить 3 капли реагента Reag. 1**	**Добавить 1 каплю реагента Reag. 2**	**Добавить 10 мл воды**	**Вставить пробирку в отверстие фотометра**
							
Подтверждение действия	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**
							Прочитать на дисплее результат свободного хлора в мг/л

Рис. 74. Определение концентрации свободного хлора с использованием фотометра DIT.

3.3.5.8. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлора.

Хлор является сильно действующим ядовитым веществом, относящимся ко второму классу опасности при хранении и транспортировке.

Хлор весьма токсичен, во время 1-й мировой войны его использовали как боевое отравляющее вещество. Содержание Cl_2 в воздухе 6 мг/м^3 оказывает раздражающее действие на дыхательные пути, 12 мг/м^3 переносится с трудом, концентрация выше 100 мг/м^3 опасна для жизни: дыхание становится частым, судорожным, паузы продолжительными, остановка дыхания наступает через 5 - 25 мин. Вдыхание хлора более высокой концентрации может привести к мгновенной смерти в результате рефлекторного торможения дыхательного центра. ПДК в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м^3, в атмосфере населенных пунктов разовая 0,1 мг/м^3, среднесуточная 0,03 мг/м^3.

Для защиты органов дыхания от паров хлора применяют промышленные фильтрующие противогазы марки «В» или «БКФ» по ГОСТ 12.4.121.

Хранят хлор в стальных баллонах зеленого цвета.

3.3.5.9. Оказание первой помощи при поражении газообразным хлором.

При отравлении хлором пострадавшего необходимо вывести из зараженной атмосферы, освободить от затрудняющей дыхание одежды. Чистый воздух, покой, согревание. Как можно раньше ингаляция кислорода. Госпитализация. При раздражении верхних дыхательных путей – вдыхание распылённого 2% раствора $Na_2S_2O_3$. Промыть глаза, нос и рот раствором соды. Пить тёплое молоко с боржомом или содой, кофе **[40]**.

3.3.6. Гипохлорит натрия.

Гипохлорит натрия применяется для дезинфекции воды как альтернатива газообразному хлору, обладающему высокой токсичностью и требующего соблюдения "Правил по производству, транспортированию, хранению и потреблению хлора" (ПБ 09-594-03).

3.3.6.1. Физико-химические свойства.

Гипохлорит натрия: химическая формула (NaClO)*. Безводное вещество представляет собой бесцветные кристаллы. Гипохлорит натрия нестабилен. Содержит 95,2% активного хлора (количество Cl_2, выделяющегося при взаимодействии с HCl).

$$NaClO + 2HCl = Cl_2 + NaCl + H_2O \qquad (91)$$

$$1 \mid \quad ClO^- + 2H^+ + 1\,\bar{e} = Cl^o + H_2O$$

$$1 \mid \quad Cl^- - 1\,\bar{e} = Cl^o$$

Моногидрат – $NaClO \cdot H_2O$ быстро разлагается выше 60°С, около 70°С взрывается.

Растворимость NaClO в % представлена в таблице 36.

Таблица 36

Температура °С	- 10	0	10	25	30
Растворимость, %	20,6	22,8	27,5	45,0	50,0

Плотности водного раствора гипохлорита натрия при 18 °С представлены в таблице 37 **[43]**.

Таблица 37

Концентрация, %	1	2	4	6	8	10	14
Плотность, г/л	1005,3	1012,1	1025,8	1039,7	1053,8	1068,1	1097,7
Концентрация, %	18	22	26	30	34	38	40
Плотность, г/л	1128,8	1161,4	1195,3	1230,7	1268,0	1308,5	1328,5

В водном растворе NaClO неустойчив, при обычной температуре теряет до 30% активного хлора за 10 дней (рис. 75). При этом образуется хлорид натрия и кислород.

$$2\,NaClO \rightarrow 2\,NaCl + O_2\uparrow \qquad (92)$$

** Формула вещества может быть представлена как **NaClO** по аналогии с другими кислородсодержащими солями: $NaNO_3$; Na_2CO_3 и пр. В некоторых работах формула вещества пишется **NaOCl**, что отвечает структурной формуле вещества: **$Na^+ — O^{2-} — Cl^+$***

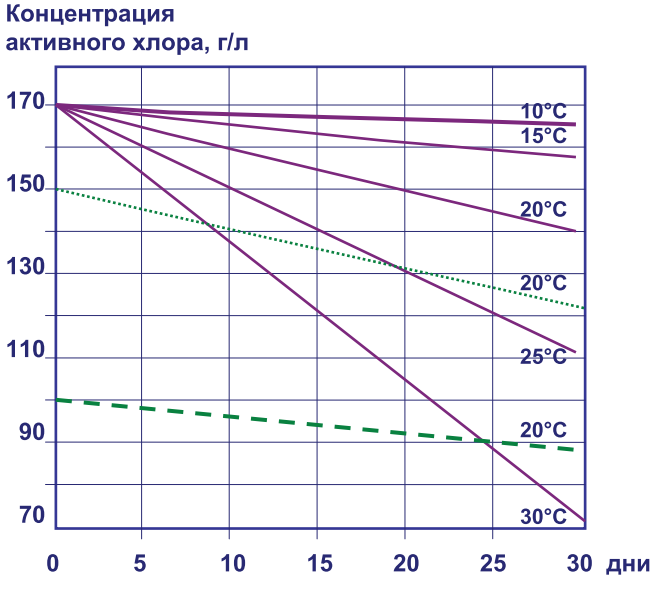


Рис. 75. Изотермы разложения растворов NaClO.

Хлориды щелочных металлов ускоряют распад, добавки $MgSO_4$, Na_2SiO_3, H3BO3, а также NaOH - замедляют, наиболее устойчив раствор с pH > 11 **[44]**.

Растворяясь в воде, гипохлорит натрия диссоциирует на ионы:

$$NaClO \xrightarrow{H2O} Na^+ + ClO^-$$

Так как хлорноватистая кислота HOCl очень слабая (pKa = 7,537), гипохлорит-ион в водной среде гидролизуется:

$$ClO^- + H_2O \leftrightarrow HClO + OH^-$$

Именно наличие хлорноватистой кислоты в водных растворах гипохлорита натрия объясняет его сильные дезинфицирующие и отбеливающие свойства.

Водный раствор гипохлорита натрия — сильный окислитель, вступающий в многочисленные реакции с разнообразными восстановителями, независимо от кислотно-щелочного характера среды.

В таблице 10 (п. 1.1.14.) приведены стандартные электродные потенциалы (E°,B) электродных процессов в водных растворах, в том числе и гипохлорита натрия.

Некоторые окислительно-восстановительные реакции с участием гипохлорита натрия:

Иодиды щелочных металлов окисляются до иода (в слабокислой среде), иодата (в нейтральной среде) или периодата (в щелочной среде):

$$NaClO + 2\,NaI + H_2O = NaCl + I_2 + 2\,NaOH \qquad (92)$$

$3\ NaClO + NaI = 3\ NaCl + NaIO_3$ (93)

$4\ NaClO + NaI = 4\ NaCl + NaIO_4$ (94)

Сульфиты окисляются до сульфатов, нитриты до нитратов, оксалаты и формиаты до карбонатов и т. п.:

$NaClO + K_2SO_3 = NaCl + K_2SO_4$ (95)

$2\ NaClO + Ca(NO_2)_2 = 2\ NaCl + Ca(NO_3)_2$ (96)

$NaClO + NaOH + CHOONa = NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$ (97)

Аммиак под действием гипохлорита натрия через стадию образованияхлорамина, превращается в гидразин (аналогично реагирует и мочевина) **[45]**.

$NaClO + NH_3 = NaOH + NH_2Cl$ (98)

$NH_2Cl + NaOH + NH_3 = N_2H_4 + NaCl + H_2O$ (99)

Реакции (92 – 99) очень важны, т.к. влияют на потребление активного хлора и переход его в связанное состояние при хлорировании воды.

3.3.6.2. Получение гипохлорита натрия.

Оценка мирового объёма производства гипохлорита натрия представляет определённую трудность в связи с тем, что значительная его часть производится электрохимическим способом из поваренной соли или солоноватых подземных вод непосредственного на месте его потребления. По данным на 2005 год, приблизительный мировой объём производства NaClO составил около 1 млн. тонн, при этом почти половина этого объёма была использована для бытовых,
а другая половина — для промышленных нужд **[46]**.
В современной промышленности существует два основных метода производства гипохлорита натрия:

• химический метод — хлорирование водных растворов гидроксида натрия:

$NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl$ (100)

- **основной процесс**: получение разбавленного конечного продукта с концентрацией около 16 % по NaClO с примесью хлорида и гидроксида натрия;

- **низко солевой** (или концентрированный) процесс - позволяет получить концентрированный (25 - 40 %) раствор NaClO с меньшим уровнем загрязнения:

• электрохимический метод - электролиз водного раствора хлорида натрия.

Гипохлорит натрия по ГОСТ 11086 – 76, получаемый хлорированием водного раствора гидроксида натрия, должен соответствовать показателям представленным в таблице 38 см. также рис.2)

Таблица 38

Наименование показателя по ГОСТ 11086 – 76	Норма для марок	
	А	Б
Внешний вид	Жидкость зеленовато-жёлтого цвета	
Коэффициент светопропускания, % не менее	20	20
Массовая концентрация активного хлора, г/л, не менее	190	170
Массовая концентрация щёлочи в пересчёте на NaOH, г/л	10 - 20	40 – 60
Массовая концентрация железа, г/л, не более	0,02	0,06
Допускается потеря активного хлора по истечении 10 суток со дня отгрузки не более 30% первоначального содержания.		

В РФ товарный гипохлорит натрия производят следующие предприятия:
• ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак;
• ОАО «Каустик», г. Волгоград;
• ООО «Новомосковский хлор», г. Новомосковск;
• ООО «Сода-хлорат», г. Березники.

3.3.6.3. Применение гипохлорита натрия.

• Применение в бытовой химии:

Гипохлорит натрия находит широкое применение в быту, входя в качестве активного ингредиента в многочисленные средства, предназначенные для отбеливания, очистки и дезинфекции различных поверхностей и материалов. Обычно, для бытового использования, применяются средства с концентрацией активного вещества от 3 до 6 %.

• Промышленное применение:

Гипохлорит натрия применяют в качестве промышленного отбеливателя. Мировой рынок в этом сегменте превышает 4 млн тонн. Обычно, в качестве отбеливателя используются водные растворы NaClO, с содержанием активного хлора 10—12 %.

Гипохлорит натрия широко используется в качестве отбеливателя и пятновыводителя в текстильной промышленности, промышленных прачечных и химчистках. Он может быть безопасно использован для многих видов тканей: хлопок, полиэстер, нейлон, лён, вискозу и некоторые другие.

Также гипохлорит натрия используется для отбелки древесной массы в целлюлозно-бумажной промышленности. Отбелка обычно следует за этапом хлорирования и является одной из ступеней химической переработки древесины, используемой для достижения высокой степени белизны целлюлозы.

Широкое применение гипохлорит натрия нашёл в качестве промышленного дезинфицирующего средства в следующих направлениях:

- дезинфекция питьевой воды перед подачей в распределительные системы городского водоснабжения;
- дезинфекция воды плавательных бассейнов;
- обеззараживание бытовых и промышленных сточных вод;
- дезинфекция поверхностей, систем, трубопроводов, резервуаров в пивоварении, виноделии, молочной промышленности;
- бактерицидная обработка зерна;
- дезинфекция воды рыбо-хозяйственных водоёмов.

Внедрение гипохлорита натрия для дезинфекции питьевой воды позволяет отказаться от транспортировки жидкого хлора по территории крупных населённых пунктов, от его применения на объектах, которые расположены в черте города, снизить риск возникновения аварийных ситуаций. В таблице 39 приведены сравнительные данные по использованию газообразного хлора и гипохлорита натрия.

Таблица 39

Параметр	Газообразный хлор	Гипохлорит натрия
Затраты крупных предприятий	Низкие	Высокие
Технологичность	Просто встроить в существующую систему	Дорого встроить в существующую систему
Складское хранение	Легко хранить	Разлагается с течением времени
Стоимость регламентного обслуживания	Низкая	Низкая
Частота инспекций / тестирования	Регулярно	Регулярно
Срок жизни оборудования	более 15 лет	Для разных единиц оборудования, от 5 до 10 лет
Системная адаптивность	Может применяться в составе сложных систем	Применим только в простых системах
Активный хлор (%)	100% чистого вещества	12 - 19 % по активному хлору (вещество – нестойкое)
Транспортные затраты	Низкие	Высокие
Приемлемость для удаленных станций водоподготовки	Удобен	Дорог
Удельные затраты от объема поставок	Падают с ростом расхода хлора	Растут с ростом расхода гипохлорита натрия
Доступность массовых поставок	Доступен. Автоцистерны, танкеры, бочки и баллоны	Для больших производственных мощностей доступность ограничена
Доступность	Легко доступен	Доступен
Качество	Устойчиво высокое	О качестве можно говорить только для свежего продукта
Склады временного хранения	Возможность организации временного хранения	Нет складов временного хранения

3.3.6.4. Дезинфицирующее действие гипохлорита натрия.

Существует две теории окисляющего действия хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия.

Первая: Окисляющее действие обусловлено образованием атомарного кислорода, который образуется в процессе разложения хлорноватистой кислоты или гипохлорита натрия под действием света:

$$NaClO \xrightarrow{h\upsilon} NaCl + O\bullet$$

$$2\,O\bullet = O_2$$

Вторая: Окисляющее действие не следует отождествлять с действием атомарного кислорода в момент выделения. Окислителем является HClO за счёт Cl^+. Хлорноватистая кислота – более сильный окислитель, чем Cl_2. Это следует из сопоставления стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ***[3]****.*

Гипохлорит натрия – одно из лучших дезинфицирующих веществ. Наибольшее бактерицидное действие гипохлорита проявляется в слабокислых и нейтральных средах (см. рис. 4).

С ростом pH обрабатываемой воды меняется соотношение между хлорноватистой кислотой и гипохлорит-ионами. В слабощелочной среде (pH = 8,0 – 8,5) HClO нейтрализуется и превращается в менее активный гипохлорит-ион [ClO^-].

Помимо значения pH на дезинфицирующие свойства оказывают влияние температура и концентрация свободного активного хлора.

В таблице 40 представлены данные по избытку свободного активного хлора, необходимому для полной дезинфекции питьевой воды, при различных температурах, времени воздействия и величине pH **[45]**.

Таблица 40

Температура воды, °С	Время воздействия, мин.	Требуемый избыток хлора, мг/л		
		pH 6	pH 7	pH 8
10	5	0,50	0,70	1,20
	10	0,30	0,40	0,70
	30	0,10	0,12	0.20
	45	0,07	0,07	0.14
	60	0,05	0,05	0,10
20	5	0,30	0,40	0,70
	10	0,20	0.20	0,40
	15	0,10	0,15	0,25
	30	005	0,06	0,12
	45	0,04	0,04	0,08
	60	0,03	0,03	0,06

3.3.6.5. Особенности использования и дозирования гипохлорита натрия.

Также как и для других веществ, особенности использования гипохлорита натрия обусловлены его физико-химическими свойствами – растворимостью, сильной агрессивностью к металлам, возможностью образования кристаллов солей и «завоздушиванию» трубопроводов, а также возможности выделять газообразный хлор.

• Растворимость NaClO:

Из таблицы 36 видно, что растворимость гипохлорита натрия сильно зависит от температуры. Это означает, что при снижении температуры, например, с 25 до 10 °С растворимость уменьшается с 45% до 27,5% и гипохлорит натрия в количестве 24,2 г из 100 граммов раствора, выпадет в виде кристаллов на внутренних поверхностях оборудования*.

Расчёт: 45% раствор NaClO содержит 45 г NaClO и 100 – 45 = 55г воды. При снижении температуры до 10°С растворимость составит 27,5% т.е. 27,5 г NaClO в 100 г раствора или 27,5 г NaClO и 100 – 27,5 = 72,5 г воды. При такой растворимости в 55 г воды будет содержаться 55 х 27,5/72,5 = 20,8 г NaClO. Значит остальной гипохлорит натрия 45 – 20,8 = 24,2 г выпадет в осадок.

Не соблюдение температурного режима использования концентрированного раствора гипохлорита натрия, и эксплуатации оборудования может привести к забивке трубопроводов, шаровых клапанов дозирующих насосов, приёмных, предохранительных, инжекционных клапанов и клапанов поддержания давления.

• Снижение активности хлора:

ГОСТ 11086 – 76 допускает потерю активного хлора по истечении 10 суток со дня отгрузки не более 30% первоначального содержания. Этот факт необходимо учитывать при закупке товарного продукта и организации его временного хранения.

Также, высокая скорость разложения влияет на выбор дозирующего оборудования. Необходимо учитывать, что по мере разложения гипохлорита натрия, производительность насоса-дозатора должна увеличиваться. Если срабатывание объёма концентрированного раствора гипохлорита натрия происходит за ≈ 10 дней, то производительность насоса-дозатора увеличивается на процент снижения активности хлора (30%).

Пример №9: *Подобрать насос DDI 209 для дозирования гипохлорита натрия марки «А» ГОСТ 11086-76 (концентрация активного хлора 190 г/л), для дезинфекции питьевой воды с максимальным расходом 145 м³/час; хлоропотребление – 6 мг/л; поставка гипохлорита натрия в емкостях объемом 1000 л по мере срабатывания.*

Решение: Насосы DDI модель 209 выпускаются следующих типов: DDI 0,4 – 10; DDI 2,2 – 16; DDI 2,5 – 10; DDI 5,5 – 10; DDI 13,8 – 4; DDI 20 – 3.

1) Рассчитаем часовое потребление активного хлора: 145 000 л/час • 6 мг/л = 870 000 мг/час = = 870 г/час.

2) Рассчитаем часовой расход (Q_1) раствора гипохлорита натрия марки «А»:

Q_1 = 870 •1000/190 = 4580 мл/час = 4,58 л/час

Для обеспечения данного расхода вполне достаточно насоса DDI 5,5 – 10, однако, мы не учли разложение гипохлорита натрия.

3) Максимальный суточный расход гипохлорита натрия: 4,58 • 24 = 110 л/сутки

4) Найдём время срабатывания гипохлорита натрия. 1000 л : 110 л/сутки = 9 суток

5) За 10 суток активность гипохлорита натрия падает на 30%: 190 – 190 • 0,3 = 133 г/л

6) Найдём часовой расход (Q_2) разложившегося раствора гипохлорита натрия:

Q_2 = 870 •1000/133 = 6541 мл/час = 6,54 л/час

Итак, с учётом разложения гипохлорита натрия выбираем насос DDI 13,8 – 4.

• Разложение NaClO с образованием NaCl:

Снижение активности гипохлорита натрия сопровождается образованием хлорида натрия (NaCl) см. уравнение 92. Согласно этому уравнению и скорости разложения из 1-го литра раствора гипохлорита натрия марки «А» за 1 час может образоваться до 373 мг NaCl.

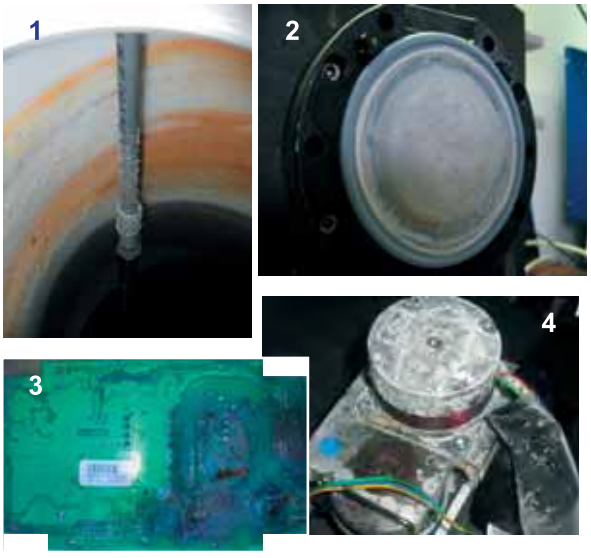


Рис. 76. Нарушения работы оборудования, связанные с выпадением кристаллов NaCl.
1 – Выпадение кристаллов NaCl;
2 – Проколы мембраны кристаллами;
3 – Выход из строя «силовой» платы насоса;
4 – Коррозия механических частей насоса.

Образующийся в процессе работы хлорид натрия в виде кристаллов оседает на поверхностях оборудования (рис. 76).

Также, при неправильном подборе оборудования (подбор оборудования с большим запасом по производительности) в дозирующей головке создаются благоприятные условия для роста кристаллов NaCl. Образовавшиеся мелкие кристаллы при малой производительности дозатора не успевают выйти из дозирующей головки с потоком и остаются в ней. Укрупняясь, они способны проколоть покрытие мембраны из PTFE (рис. 76. поз .2).

Последствиями этого могут быть:

- выход из строя мембраны;
- протечка реагента в корпус насоса;
- выход из строя микроэлектроники и механических частей насоса.

• Разложение NaClO с образованием O2 :

Согласно уравнению 92 из 1-го литра раствора за 1 час кроме NaCl может образоваться ещё 71,4 мл кислорода (O_2).

При длительных простоях дозирующего оборудования заполненного концентрированным раствором гипохлорита натрия в гибких шлангах всасывающей линии могут образовываться «воздушные» пробки. При последующем включении насоса газ, попадая на шариковые клапана, вызывает прекращение дозирование жидкости при работе насоса.

• Подщелачивание воды:

В процессе дозирования раствора гипохлорита натрия, вместе с активным хлором в воду вносится гидроксид натрия (NaOH), который присутствует в товарном продукте в качестве стабилизатора. Содержание NaOH в гипохлорите марки «А» составляет 10 – 20 г/л, в гипохлорите марки «Б» - 40 – 60 г/л. Для расчётов концентрации ионов [OH^-] концентрацию г/л удобно представить в г-экв/л, она составит: для гипохлорита марки «А» - 0,25 – 0,5 г-экв/л, для гипохлорита марки «Б» - 1 – 1,5 г-экв/л.

***Пример №10:** Рассчитаем, как изменится значение pH воды на условиях **Примера №9** при хлоропотреблении – 6 мг/л.*

1) Рассчитаем количество (V мл) гипохлорита натрия необходимого для дезинфекции 1-го литра воды:

V = 6 • 1000 / 190 000 = 0,031579 мл/л

2) Рассчитаем количество NaOH (г-экв/л), содержащегося в этом объёме:

0,031579 мл/л • 0,5 г-экв / 1000 мл = 1,579 • 10-5г-экв/л

3) Рассчитаем значение pH. ***pH = 14 – pOH = 14 – (- lg 1,579 • 10-5) = 14 – 4,8 = 9,2***

В реальных условиях значение pH измениться не так сильно, т.к. из-за бикарбонатной буферности воды щёлочь частично нейтрализуется:

$$Ca(HCO_3)_2 + NaOH = CaCO_3\downarrow + NaHCO_3 + H_2O \qquad (101)$$

Тем не менее, возможность изменения значения pH или других показателей необходимо учитывать всегда, особенно при дезинфекции систем с замкнутым оборотом воды.

• Образование абразивной среды:

Выпадение кристаллов NaCl превращают гомогенный перекачиваемый раствор в систему содержащую абразивную твёрдую фазу.

• Коррозионное воздействие гипохлорита натрия:

Гипохлорит натрия оказывает довольно сильное коррозионное воздействие на различные материалы. В таблице 41 **[47]** представлены данные по скорости коррозии различных материалов при воздействии растворов гипохлорита натрия различной концентрации и при различной температуре.

Таблица 41

Материал	Концентрация NaClO, масс. %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий	10; pH>7	25	> 10
Медь	2	20	< 0,08
	20	20	> 10
Сталь Ст3	0,1; pH > 10	20	< 0,1
	> 0,1	25	> 10,0
Сталь 12Х17, 12Х18Н10Т	5	20	> 10,0
Сталь 10Х17Н13М2Т	< 34	40	< 0,001
		Т кип.	1,0—3,0
Сталь 06ХН28МДТ	< 34	20—Т кип.	< 0,1
Титан	10—20	25—105	< 0,05
	40	25	< 0,05
Цирконий	10	30—110	< 0,05
	20	30	< 0,05
Чугун серый	< 0,1; pH > 7	25	< 0,05
	> 0,1	25	> 10,0
Чугун СЧ15, СЧ17	< 34	25—105	< 1,3
Полиамиды	< 34	20—60	стоек
Поливинилхлорид	< 34	20	стоек
		65	относительно стоек
Полиэтилен	< 34	20—60	стоек
Полипропилен	< 34	20—60	стоек
Резина на основе бутилкаучука	10	20—65	стоек
	насыщенный раствор	65	стоек
Стекло	< 34	20—60	стоек
Фторопласт	любая	20—100	стоек

• Выделение газообразного хлора:

Гипохлорит натрия может выделять свободный хлор при воздействии на него концентрированной соляной кислоты (см. реакцию 91). Это необходимо учитывать при работе, хранении и транспортировании, как гипохлорита натрия, так и соляной кислоты.

3.3.6.6. Определение концентрации активного хлора в гипохлорите натрия.

Определение концентрации активного хлора в гипохлорите натрия регламентируется ГОСТом 11086 – 76.

Концентрацию активного хлора в воде, после внесения в неё гипохлорита натрия, определяют также, как и после хлорирования газообразным хлором (см. п. 3.3.5.7.).

3.3.6.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гипохлорита натрия.

Гипохлорит натрия не горюч и невзрывоопасен. Концентрированные растворы гипохлорита натрия при контакте с органическими горючими веществами (опилки, ветошь и др.) в процессе высыхания могут вызвать их самовозгорание.

Индивидуальная защита персонала должна осуществляться с применением специальной одежды и индивидуальных средств защиты: противогазов марки Б или БКФ, резиновых перчаток, защитных очков.

Вызывает атрофию кожи, которая делается гладкой, белой, блестящей.

3.3.6.8. Оказание первой помощи при поражении гипохлоритом натрия.

При попадании раствора гипохлорита натрия на кожные покровы необходимо обмыть их обильной струёй воды в течение 10-12 мин, при попадании брызг продукта в глаза следует немедленно промыть их обильным количеством воды и направить пострадавшего к врачу.

Меры предупреждения см. Хлор. **[40].**

3.3.7. Гипохлорит кальция и хлорная известь.

Гипохлорит кальция является аналогом гипохлорита натрия. Твердый гипохлорит кальция выпускается в виде

порошка, таблеток и гранул. Препараты гипохлорита кальция отличаются высоким содержанием активного хлора, хорошей стабильностью, высокой растворимостью в воде и малой гигроскопичностью. Гранулированный продукт широко используется для дезинфекции посуды и оборудования в пищевой промышленности, в промышленных прачечных и в бытовой химии.

3.3.7.1. Физико-химические свойства.

Гипохлорит кальция ($Ca(ClO)_2$) и хлорная известь ($CaCl(OCl)$) представляют собой порошкообразный продукт белого цвета или слабоокрашенный с резким запахом хлора. Также как и гипохлорит натрия, они способны выделять газообразный хлор под действием соляной кислоты:

$$CaCl(OCl) + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow \quad (102)$$

$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2\uparrow \quad (103)$$

Содержание активного хлора гипохлорита кальция нейтрального не менее 45%, у двухосновной соли гипохлорита кальция не менее 37%.

3.3.7.2. Получение гипохлорита кальция.

Гипохлорит кальция нейтральный получают хлорированием известкового молока ($Ca(OH)_2$) в присутствии гипохлорита натрия или без него при 30 °С, с последующим выделением мелкокристалличекого осадка и его высушиванием:

$$Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O \quad (104)$$

3.3.7.3. Применение гипохлорита кальция и хлорной извести.

Гипохлорит кальция применяется для:

- обеззараживания питьевой воды;
- для обеззараживания воды плавательных бассейнов: хлорная известь, гипохлорит кальция нейтральный марки А;
- для дегазации, в том числе боевых отравляющих веществ;
- для отбелки тканей и целлюлозы;
- в качестве окислителя в химических производствах;
- для дезинфекции и обеззараживания сточных вод.

3.3.7.4. Дезинфицирующее действие гипохлорита кальция и хлорной извести.

Вещества обладают бактерицидным действием по отношению к возбудителям туберкулеза и особо опасным инфекциям - сибирская язва, чума, холера, туляремия.

Также смотри п. 3.3.6.4. Дезинфицирующее действие гипохлорита натрия.

3.3.7.5. Особенности использования и дозирования гипохлорита кальция и хлорной извести.

• Снижение активности хлора:

При использовании гипохлорита кальция и хлорной извести необходимо учитывать, что они, как и гипохлорит натрия, склонны к постепенному разложению и снижению своей активности.

• Разложение с образованием абразивного вещества:

Кроме того, под действием углекислого газа атмосферы, происходит разложение:

$$2\,CaCl(OCl) + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3\downarrow + Cl_2O\uparrow \quad (105)$$

с образованием монооксида хлора и карбоната кальция (мел), который образует осадок, обладающий абразивным действием.

• Подщелачивание воды:

Поскольку гипохлорит кальция и хлорную известь получают из известкового молока, то состав технического продукта приближённо отвечает формуле $\boldsymbol{3CaCl(OCl) \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O}$. Наличие в составе вещества сильного основания, которым является $Ca(OH)_2$, определяет его способность подщелачивать воду.

• Выделение газообразного хлора:

Гипохлорит кальция и хлорная известь могут выделять свободный хлор при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой (см. реакции 102 и 103). Это необходимо учитывать при работе с гипохлоритом кальция и хлорной известью.

3.3.7.6. Определение концентрации активного хлора.

Определение концентрации активного хлора в воде, после внесения в неё гипохлорита кальция или хлорной извести проводят также, как и после хлорирования газообразным хлором (см. п. 3.3.5.7. Определение активного хлора в воде).

3.3.7.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гипохлорита кальция.

Гипохлорит кальция нейтральный и хлорная известь относятся к не горючим веществам, взрывобезопасны, по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности при введении в желудок, 4-го класса опасности при нанесении на кожу и 2-го класса опасности при ингаляции в насыщающих концентрациях паров. Оказывает местно-раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз.

Обладают ингаляционной опасностью за счет выделения хлора.

3.3.7.8. Оказание первой помощи при поражении гипохлорита кальция.

При раздражения органов дыхания необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух или в хорошо проветриваемое помещение, обеспечить покой, согревание, прополоскать носоглотку, дать выпить теплое щелочное питье – молоко с пищевой содой (1 чайная ложка на стакан воды). При необходимости обратиться к врачу.

При попадании в глаза необходимо немедленно промыть глаза под струей воды в течение 10-15 минут и сразу обратиться к окулисту! При попадании на кожу смыть средство большим количеством воды.

При попадании в желудок необходимо выпить несколько стаканов воды, принять 10-20 таблеток измельченного активированного угля, рвоту не вызывать. Обраться к врачу **[40]**.

3.3.8. Хлорамины.

Одним из дезинфектантов, рекомендуемым СНиП 2.04.02-84 и СанПиН 2.1.2.1188-03, являются хлорамины. Они образуются в питьевой воде после её аммонизации и последующего хлорирования или после хлорирования природной воды, которая изначально содержит ионы аммония. В воде бассейнов хлорамины появляются также, если водопровродная вода подвергалась аммонизации на станциях обработки или в результате жизнедеятельности человека.

3.3.8.1. Физико-химические свойства.

Спектр хлораминов достаточно широк*, в данной работе речь пойдёт о хлорпроизводных аммиака: монохлорамине (NH_2Cl), дихлорамине (NHCl2) и трихлорамине (NCl_3).

**К хлораминам относятся также органические амины с общей формулой RRNCl, где R -органический остаток. К хлораминам также относят N-хлорамиды и N,N-дихлорамиды органических карбоновых и сульфокислот с общими формулами соответственно $RCONH_{2-x}Cl_x$ и $RSO_2NH_{2-x}Cl_x$, где x =1-2, R - алкил или арил; N-хлоримины или - хлоримиды.*

Хлорамины - сильные окислители и хлорирующие агенты, обладают резким запахом, раздражают слизистые оболочки.

3.3.8.2. Получение хлораминов.

Хлорамин Б получают хлорированием щелочного бензолсульфамида газообразным хлором, а также обработкой смеси (1:1) дихлорамида и амида бензолсульфокислоты водным раствором NaOH.

Хлорамины образуются при взаимодействии Cl_2 или активного хлора гипохлоритов с аммиаком или мочевиной, которые находятся в воде.

3.3.8.3. Применение хлораминов.

Хлорамины применяются для:

- предотвращения образования хлорфенолов, которые могут образовываться при взаимодействии свободного хлора с органическими веществами класса фенолов;
- обеспечения продолжительного обеззараживающего действия вводимого дезинфектанта (активного хлора);
- для предотвращения вторичного загрязнения воды, определяемого по микробиологическим показателям, при ее транспортировке по городским водопроводным сетям.
- для профилактической дезинфекции ванн бассейнов после слива воды, а также помещений и инвентаря (в виде 0,5 %-ного водного раствора).

3.3.8.4. Дезинфицирующее действие хлораминов.

Механизм антисептического действия хлораминов связан с образованием хлорноватистой кислоты, которая действует и как окислитель, и как средство, хлорирующее амино- и иминогруппы белков и других веществ, входящих в состав микроорганизмов.

Хлорамины, а также средство "Хлорамин Б" обладают бактерицидным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, вирулицидным действием (включая возбудителей полиомиелита, гепатита В и ВИЧ-инфекции), фунгицидной активностью.

3.3.8.5. Особенности хлорирования в присутствии аминов.

Проведение процесса хлорирования в присутствии аминов (аммиака) сложный процесс, зависящий от многих параметров воды. В зависимости от концентрации аммиака, используемого хлорсодержащего дезинфектанта и его дозы в воде могут находиться те или иные формы активного хлора. Основные формы активного хлора, присутствующего в воде представлены в таблице 42. Зелёным цветом обозначены те формы активного хлора, которые присутствуют в воде, красным – которые отсутствуют.

Таблица 42

В присутствии свободного хлора	В отсутствии свободного хлора
Cl_2	Cl_2
HClO	HClO
ClO^-	ClO^-
NH_2Cl	NH_2Cl
$NHCl_2$	$NHCl_2$
NCl_3	NCl_3

Из таблицы видно, что при наличии свободного хлора, в воде присутствуют только дихлорамин и трихлорамин. При отсутствии в воде свободного хлора в ней находятся – монохлорамин и дихлорамин **[48]**.

При ведении процесса хлорирования воды изменение концентрации остаточного хлора, от количества введённого, может иметь линейную зависимость, а может иметь ярко выраженные изломы.

Не линейный характер обусловлен наличием в воде аммиака (см. рис. 77) **[49]**.

Отрезок кривой до первой точки перегиба соответствует образованию хлораминов, далее идёт снижение содержания общего активного хлора из-за разрушения хлораминов хлором:

$$2\,NH_2Cl + 3\,Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,HClO + 2\,N_2 + 6\,HCl$$

Вторая точка перегиба соответствует моменту полного окисления хлораминов избыточным хлором. При дальнейшем увеличении дозы снова наблюдается линейное увеличение концентрации остаточного активного хлора.

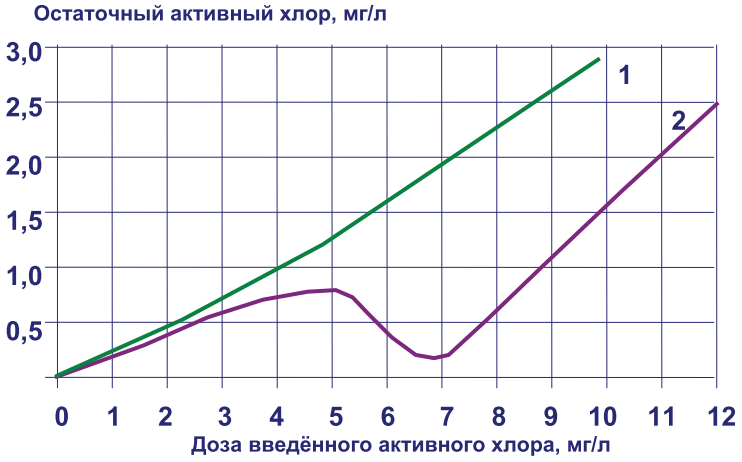


Рис.77. Зависимость концентрации остаточного АХ от дозы введённого АХ в отсутствии аммиака (1), в присутствии аммиака (2).

3.3.8.6. Определение хлораминов.

Определение монохлорамина и дихлорамина проводят согласно ГОСТа 18190-72 по методу Пейлина (см. п. 3.3.5.7. Определение активного хлора в воде).

3.3.8.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлораминов.

Хлорамины по параметрам острой токсичности по ГОСТ 12.1.007-76 относится к 3 классу умеренно опасных веществ при введении в желудок, мало опасно по степени летучести (пары), в виде порошка обладает выраженным местно-раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз.

Рабочие растворы до 1% (по препарату) при многократных воздействиях не вызывают местно-раздражающего действия, а рабочие растворы более 1% - вызывают сухость кожи, в аэрозольной форме вызывают раздражение органов дыхания и слизистых оболочек глаз.

Хлорамин Б относится к трудно горючим веществам, пылевоздушная смесь взрывобезопасна, при нагревании выше 150°С разлагается с выделением хлора и хлористого водорода (2-й класс опасности).

Хлорамин Б по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности.

Индивидуальная защитная одежда, сапоги и средства индивидуальной защиты: для органов дыхания – универсальные респираторы типа РПГ-67 или РУ-60 М с патроном марки В, для глаз – герметичные очки, для кожи рук – перчатки резиновые.

3.3.8.8. Оказание первой помощи при поражении хлораминами.

При появлении раздражения верхних дыхательных путей и глаз пострадавшего следует вывести на свежий воздух или в хорошо проветриваемое помещение, обеспечить покой, согревание, прополоскать рот 2%-ным раствором питьевой соды, дать теплое питье с содой (1 чайная ложка соды на стакан воды) или молоко.

При попадании средства в желудок следует выпить несколько стаканов воды с 10-20-ю измельченными таблетками активированного угля. Рвоту не вызывать!

При попадании средства на кожу смыть его большим количеством воды или 2%-ным раствором питьевой соды.

При попадании средства в глаза промыть их проточной водой или 2%-ным раствором питьевой соды в течение 10-15 минут. При необходимости обратиться к врачу **[40]**.

3.3.9. Диоксид хлора.

В настоящее время большое внимание уделяется образованию побочных продуктов, при проведении дезинфекции с применением хлорсодержащих дезинфектантов в процессах водоподготовки для питьевых целей, а также в пищевой промышленности.

Диоксид хлора может быть альтернативой активному хлору в некоторых областях водоподготовки, благодаря различию в воздействии на неорганические и органические вещества, а также на микроорганизмы. Количество побочных веществ, получаемых в результате реакции диоксида хлора с органическими загрязнителями воды, настолько мало, что никак не отражается на органолептические и токсикологические свойства воды и ими можно пренебречь.

3.3.9.1. Физико-химические свойства.

Диоксид хлора (ClO_2) – газ жёлтого цвета (рис. 78), малоустойчив, разлагается на свету, при повышенной температуре и при pH > 12; взрывоопасен при концентрации в воздухе более 10% и при контакте с окислителями. Растворимость в воде 26,1 г/л при 25°С. В щелочной среде диспропорционирует **[5]**:

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O \qquad (106)$$

Восстанавливается сульфитами, аминами до хлорит-иона:

$$2NH_4OH + 6ClO_2 + 6NaOH = 6NaClO_2 + N_2\uparrow + 8H_2O \qquad (107)$$

Стандартный электродный потенциал $E^0(ClO_2/ ClO_2^-)$ = 0,94 В. Также стандартные электродные потенциалы диоксида хлора в нейтральных и кислых средах, представлены в таблице 10.



Рис. 78. Раствор ClO2 полученный по методике приготовления аттестованных смесей.

3.3.9.2. Получение диоксида хлора.

В лабораторных условиях диоксид хлора можно получить по методике приготовления аттестованных смесей, руководствуясь РМГ 60-2003 ГСИ «Смеси аттестованные», по реакции (111).

В промышленных масштабах диоксид хлора получают несколькими способами:

1) Восстановление хлората натрия в кислой среде в присутствии восстановителей – сернистого ангидрида SO_2; щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$; метанола:

$$2\ NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2\ ClO_2\uparrow + 2\ NaHSO_4 \qquad (108)$$

2) Действием газообразного хлора на раствор хлорита натрия:

$$2\ NaClO_2 + Cl_2 = 2\ ClO_2\uparrow + 2\ NaCl \qquad (109)$$

3) Действием гипохлорита натрия и соляной кислоты на раствор хлорита натрия:

$$2\ NaClO_2 + NaClO + 2\ HCl = 2\ ClO_2\uparrow + 3\ NaCl + H_2O \qquad (110)$$

4) Действием соляной кислоты на раствор хлорита натрия:

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl = 4\ ClO_2\uparrow + 5\ NaCl + 2\ H_2O \qquad (111)$$

Реакция (108) применима в условиях крупномасштабного производства, остальные процессы можно реализовать с использованием передвижных установок. Реализация процесса 2 подразумевает использование газообразного хлора. Процесс 3 идёт также через стадию образования газообразного хлора при взаимодействии гипохлорита натрия и соляной кислоты. Соотношение исходного продукта хлората или хлорита натрия к конечному продукту – диоксиду хлора в процессах 1 – 3 составляет 1 : 1. В процессе 4 соотношение 1 : 0,8. Тем не менее, именно этот процесс из-за своей простоты: использование всего двух реагентов, отказ от хлора, использование менее токсичных веществ, нашёл наибольшее применение.

3.3.9.3. Применение диоксида хлора.

Свидетельство о государственной регистрации диоксида хлора как дезинфектанта №77.99.1.2.У.7184.6.05 от 28.06.2005 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (г. Москва). Государственная регистрация разрешает обеззараживание питьевой воды диоксидом хлора в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения на территории РФ. На использование диоксида хлора получено также Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.249.Д.002540.05.05 от 13.05.2005 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (г. Москва). Заключением удостоверяется, что хлорит натрия соответствует санитарным правилам СанПиН 2.1.4.1074-01.

Экспертное заключение по результатам дезинфектологической экспертизы № 3-194/04 от 01.12.2004 г., выдано ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН (г. Москва). В заключении подтверждается активность и безопасность диоксида хлора, и даются рекомендации по использованию диоксида хлора для обработки воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Диоксид хлора - эффективный бактерицид широкого спектра действия. Он более эффективен при борьбе с вирусами по сравнению с хлором, убивает патогенные организмы, стойкие к хлору, например, капсулированные паразиты *Giavdia* и *Cryptosporidium*.

Диоксид хлора не вступает в реакцию с аммонийным азотом и первичными аминами, хлорамины не образуются. Не образует тригалометанов.

Эффективно разрушает фенолы, которые придают неприятный запах питьевой воде, окисляет железо и марганец.

Стоимость двуокиси хлора в 5 – 10 раз превышает стоимость хлора, что делает экономически нецелесообразным её использование в ряде случаев.

Диоксид хлора, в отличие от хлора, не может перевозиться в виде сжатого газа т.к. взрывоопасна и должна вырабатываться на месте.

Диоксид хлора, полученный на месте некоторыми методами, может содержать значительное количество свободного хлора, что сводит на нет положительный эффект при использовании его в качестве дезифектанта, позволяющего избежать образование хлораминов и тригалометанов*.

** Здесь можно упомянуть установку «АКВАХЛОР» где реализован электрохимический синтез газообразной смеси оксидантов – хлора, диоксида хлора и озона из концентрированного раствора (200 – 250 г/л) хлорида натрия* ***[50]****.*

Смесь оксидантов образуется в результате следующих электрохимических реакций:

$$NaCl + H_2O - \bar{e} \rightarrow NaOH + 0{,}5\,H_2 + 0{,}5\,Cl_2$$

(одновременно в прианодной среде протекают следующие реакции: $Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$ *)*

$$2\,NaCl + 6\,H_2O - 10\bar{e} \rightarrow 2\,NaOH + 5\,H_2 + 2\,ClO_2$$

$$HCl + 2\,H_2O - 5\bar{e} \rightarrow ClO_2 + 5\,H^+$$

В анодной камере происходит образование озона в результате электрохимического разложения воды:

$$3\,H_2O - 6\,\bar{e} \rightarrow O_3 + 6\,H^+$$

Далее смесь газов использовалась для первичного обеззараживания части исходной воды поверхностного источника.

При использовании диоксида хлора, полученного из хлорита натрия и соляной кислоты, для обеззараживания питьевой воды, необходимо учитывать не только концентрацию ClO_2, но и $NaClO_2$ и значение pH. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) относительно диоксида хлора рекомендует следующее **[51]**:

Диоксид хлора. Рекомендуемая величина не устанавливается в связи с его быстрым распадом и поскольку временная рекомендуемая величина для хлорита обеспечивает достаточную защиту от потенциальной токсичности диоксида хлора. Порог вкуса и запаха для этого соединения составляет 0,4 мг/л. *Хлорит*. Временная рекомендуемая величина составляет 200 мкг/л (0,2 мг/л). Эта величина рассматривается как временная, поскольку применение диоксида хлора в качестве обеззараживающего средства может приводить к превышению ориентировочной величины для хлорита, но трудности, связанные с соблюдением рекомендуемой величины, никогда не должны ставить под угрозу необходимое обеззараживание.

Для хлората, как наименее активного побочного продукта диоксида хлора, до настоящего времени существовало следующее мнение экспертов ВОЗ: *"Имеющиеся данные о действии хлората на человека и экспериментальных животных считаются недостаточными для установления рекомендуемой величины"*. Для наших стран остается прежним норматив СССР 20 мг/л **[52]**. Другие исследователи рекомендуют величину на уровне 0,7 мг/л **[53].**

Проблема безопасности диоксида хлора является одной из самых противоречивых в токсикологии окислителей как средств обеззараживания воды. Это достаточно подробно освещено работе **[54]**.

Анализ существующих литературных данных показывает существенные различия в величине полученных безопасных уровней воздействия. Например, результаты хронических экспериментов на лабораторных животных **[55]** показали, что диоксид хлора, даже в больших концентрациях — 0,5 и 5 мг/кг (или 10 и 100 мг/л) не оказывает выраженного токсического действия на организм. По данным **[56]** минимальный уровень отрицательного воздействия составляет
25 мг/л (1,9 мг/кг/день), отсутствие наблюдаемого отрицательного воздействия **[57]** как более жесткий норматив находится на уровне 30 мг/л (3,5 мг/кг/день).

3.3.9.4. Дезинфицирующее действие диоксида хлора.

Продолжительность контакта диоксида хлора с питьевой водой для её дезинфекции, в большинстве случаев, составляет не более одной минуты, при концентрации ClO_2 равной 0,1 мг/л.

Дезинфицирующие свойства диоксида хлора сильнее, чем у хлора, особенно при повышенных значениях pH.

Диоксид хлора можно рассматривать как дезинфектант, обладающий пролонгированным действием и оказывающим двойное действие, бактерицидное и вирулицидное в форме ClO_2, и бактериостатическое и слабое бактерицидное в форме хлорита (ClO_2^-). Как обеззараживающий агент он может оставаться активным в воде в течение 48 часов **[58]**.

3.3.9.5. Особенности использования и дозирования диоксида хлора. Система обеззараживания Oxiperm Pro.

Особенности использования диоксида хлора обусловлены его физико-химическими свойствами – сильным дезинфицирующим воздействием на микроорганизмы, не способностью образовывать хлорамины и другие хлорорганические соединения, способностью подкислять обрабатываемую воду, применением хлорита натрия и соляной кислоты.

• Подкисление обрабатываемой воды:

Происходит в результате использования избытка соляной кислоты для проведения синтеза диоксида хлора в реакторе. Основные параметры процесса получения диоксида хлора представлены в таблице 43.

Этот факт необходимо учитывать при организации дезинфекции в системах с замкнутым или частично замкнутым водопользованием.

• Образование солей:

Также в процессе синтеза диоксида хлора происходит образование достаточно большого количества хлорита натрия, который может привести к увеличению солесодержания оборотной воды.

Таблица 43

Стехиометрические данные	**Вода**	**5 · 90,5**	**4 · 36,5**	**4 · 67,5**	**5 · 58,5**	
Уравнение реакции	$5\ NaClO_2 + 4\ HCl = 4\ ClO_2\uparrow + 5\ NaCl + 2\ H_2O$					
Производительность установки, л/час	2,5	0,14	0,15	-	-	
Концентрация реагентов, %	-	7,5	9,0	-	-	
Производительность установки, г/час	-	11	14	**5**	-	
Стехиометрический расход/выход, г		11	3,55	6.56	7,11	
Выход продукта, %	-	-	-	85	-	
Продукты реакции	Общий объём 2,8 л	-	10,45 г/час 0,286 г-экв/час	5 г/час	7,11 г/час	

• Применение соляной кислоты:

По применению соляной кислоты см. п. 3.4.2.2.

Получение диоксида хлора из хлорита натрия и соляной кислоты реализовано фирмой Grundfos в системах типа OXIPERM 164 (D, C), из хлорита натрия и газообразного хлора в системах типа OXIPERM 166 A/G. Эти системы достаточно полно описаны в работе **[1]**. Следующей системой получения и дозирования диоксида хлора, выгодно отличающейся от предыдущих систем, является система OXIPERM PRO, представленная на рис. 79.

Основным технологическим отличием системы OXIPERM PRO от систем OXIPERM 164 (D, C) является независимое протекание двух технологических процессов: первый – приготовление концентрированного раствора ClO_2 и второй - дозирование раствора ClO_2 в систему водопотребления Заказчика.

Принципиальные технологические системы установок OXIPERM PRO и OXIPERM 164 представлены на рисунке 80.

В установках OXIPERM 164 реактор представляет собой полый цилиндр, заполненный кольцами Рашига, для образования большей площади контакта реагирующих веществ и, по сути, является сосудом «идеального» вытеснения. Образующийся в процессе смешивания двух реагентов диоксид хлора постепенно вытесняется новыми порциями хлорита натрия и соляной кислоты.

Этот процесс не очень подходит для дезинфекции объектов с переменной производительностью - когда производительность минимальна или процесс дезинфекции останавливается. Исходные реагенты находятся в реакторе больше времени, необходимого для протекания реакции, а образовавшийся в реакторе дезинфектант может разложиться.

В установках OXIPERM PRO реактор состоит из двух частей – непосредственно реактора и ёмкости-накопителя готового продукта, что позволяет независимо вести два процесса – приготовление концентрированного раствора диоксида хлора и его дозирование.

Более подробно о данной системе будет сказано в разделе 3.5.3.2.



Рис. 79. Система дезинфекции воды OXIPERM PRO.

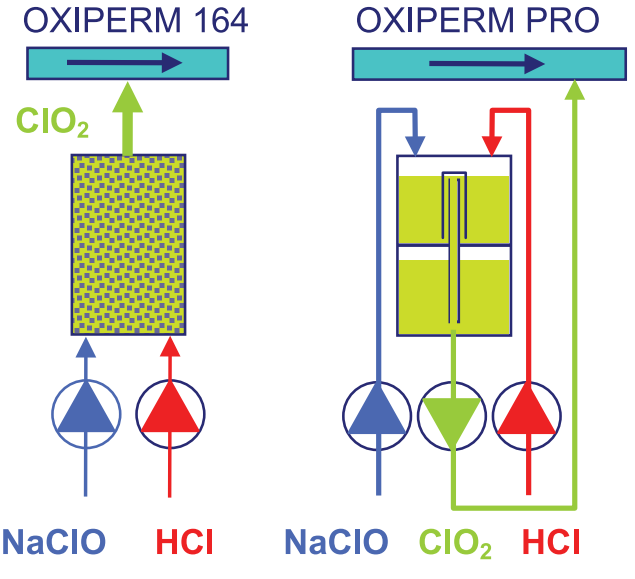


Рис. 80. Принципиальные технологические системы установок OXIPERM 164 и OXIPERM PRO.

3.3.9.6. Определение концентрации диоксида хлора.

Определение концентрации диоксида хлора в воде можно проводить с помощью фотометра DIT, который позволяет проводить определение в диапазоне 0.03 – 10 мг/л ClO_2 от 15 до 25 °С [39]. Определение проводится с теми же реагентами, что и при определении содержания свободного хлора. Ход определения представлен на рис. 81.

Действия, выполняемые оператором							
Команды	**Выбрать «photom»**	**Выбрать «ClO2free»**	**Выбрать «measure»**	**Добавить 3 капли реагента Reag. 1**	**Добавить 1 каплю реагента Reag. 2**	**Добавить 10 мл воды**	**Вставить пробирку в отверстие фотометра**
							
Подтверждение действия	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**	**OK**
							Прочитать на дисплее результат свободного хлора в мг/л

Рис. 81. Определение концентрации диоксида хлора с использованием фотометра DIT.

Для фотометра DIT существует также методика определения концентраций диоксида хлора, свободного хлора, общего хлора и хлорит-иона при совместном их присутствии в воде.

Для измерения и регулирования диоксида хлора в воде используются анализаторы типа DIA-1(A), DIA-2(A), DIA-2Q, DIP, DIS-D с измерительными ячейками AQC D-1, D-2, D-3, а также система Oxiperm PRO с измерительной ячейкой AQC D-6.

3.3.9.7. Характеристика опасных и вредных производственных факторов диоксида хлора.

Диоксида хлора взрывоопасен при концентрации в воздухе более 10% и при контакте с окислителями. При остром отравлении – раздражение слизистой глаз, верхних дыхательных путей, кашель, слабость, головокружение, рвота.

3.3.9.8. Оказание первой помощи при поражении диоксидом хлора.

Меры предупреждения см. Хлор **[40]**.

3.3.10. Другие галогенсодержащие дезинфектанты: иодат и бромат натрия.

Йодирование или бромирование воды – это метод дезинфекции, при котором применяются соединения содержащие йод ($NaIO_3$) или бром ($NaBrO_3$).

Как бактерицидный агент, йод известен довольно давно и широко применяется в медицине. Кроме того, йодирование воды может быть причиной появления специфических запахов. Йодирование это наиболее эффективный процесс обеззараживания малых объемов воды в полевых условиях. Йод сохраняет бактерицидные свойства даже при очень низких концентрациях.

Йод очень эффективен в борьбе против всех патогенных бактерий, препятствует росту планктона и водорослей и, в отличие от хлора, не вызывает раздражения слизистой оболочки глаз. Йод активнее хлора при воздействии на водоросли независимо от изменения pH воды.

Наибольшую активность в воде проявляет йод, входящий в состав HI (йодистоводородная кислота).

Другим эффективным и простым методом обеззараживания воды, в том числе для бассейнов, является бромирование. Броматы обладают пролонгированным дезинфицирующим действием. Остаточное содержание брома в воде должно быть несколько больше дозы хлора (0,8 – 1,5 мг/л), но он, в отличие от хлора, не оказывает отрицательного влияния на человека, не имеет запаха и не токсичен.

3.3.11. Сернистый ангидрид.

Одним из веществ, наиболее часто применяемых в пищевой промышленности, является сернистый ангидрид или диоксид серы, известный также под именем - консервант Е-220.

3.3.11.1. Физико-химические свойства сернистого ангидрида.

Сернистый ангидрид (оксид серы (IV), диоксид серы, сернистый газ) — бесцветный газ, формула SO_2. В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом (запах загорающейся спички).

Под давлением сжижается при комнатной температуре. Диоксид серы относится к кислотным оксидам. Растворяется в воде с образованием нестойкой сернистой кислоты. Растворимость 11,5 г/100 г воды при 20 °С, снижается с ростом температуры. Растворяется также в этаноле и серной кислоте.

$$SO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_3 \qquad (112)$$

Со щелочами образует сульфиты (соли сернистой кислоты):

$$SO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O \quad (113)$$

$$H_2SO_3 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2\,H_2O \quad (114)$$

Химическая активность SO_2 весьма велика. Наиболее ярко выражены восстановительные свойства SO_2, степень окисления серы в таких реакциях повышается:

$$5\,SO_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 \quad (115)$$

Данная реакция является качественной реакцией на сульфит-ион SO_3^{2-} и на SO_2 (обесцвечивание фиолетового раствора).

3.3.11.2. Получение сернистого ангидрида.

Диоксид серы образуется при сжигании серы на воздухе, в частности, при обжиге сульфидных руд металлов. Легко сжижается (т. кип. –10° С).

Диоксид серы выпускают по ГОСТ 2918-79 «Ангидрид сернистый жидкий технический».

Жидкий сернистый ангидрид хранят в стальных баллонах по ГОСТ 949-73 под давлением 0,6 МПа (6 кгс/см^2) или в специальных стальных емкостях, рассчитанных на давление не менее 1,5 МПа (15 кгс/см^2) при рабочем давлении не более 0,8 МПа (8 кгс/см^2).

3.3.11.3. Применение сернистого ангидрида.

Диоксид используют в производстве серной кислоты, в холодильных установках, для отбеливания текстиля, древесной массы, соломы, свекловичного сахара, для консервации фруктов и овощей, для дезинфекции, в пивоваренных и пищевых производствах.

В процессе производства пива, наряду с осадителями, способствующими устранению помутнений, стабилизаторами, влияющими на длительность сохранения «пивной шапки» используется и диоксид серы – в качестве консерванта.

Пастеризация пива, как правило, не может обеспечить срок хранения более полугода. И если производитель хочет не просто торговать разливным пивом, а чтобы его бутылочное или баночное пиво хранилось более 6 месяцев, ему придется добавить в пиво консервант: бензоат, аскорбиновую кислоту или **диоксид серы**.

Если на этикетке стоит буква «Е» с любым трехзначным числом, срок хранения более 6 месяцев, то в пиве присутствуют консерванты. Диоксид серы (Sulphur Dioxide) это консервант Е-220.

Кроме этого диоксид серы тормозит ферментативное потемнение овощей и фруктов, замедляет образование меланоидинов. Виноград перед естественной (солнечной) сушкой подвергают слабому поверхностному окуриванию сернистым газом. Сернистый ангидрид используется также для улучшения качества консервированной цветной капусты. Предварительная обработка цветной капусты в течение 2 часов 0,2%-ным раствором сернистого ангидрида обеспечивает отбеливающий эффект, приводит к частичному частичному уничтожению микрофлоры на соцветиях, благодаря чему становится возможным снизить температуру стерилизации консервов с 116 до 108 градусов.

3.3.11.4. Дезинфицирующее действие сернистого ангидрида.

Диоксид серы и сульфиты тормозят развитие бактерий в свежем мясе и мясопродуктах. Одновременно сернистая кислота стабилизирует окраску мяса. В результате у потребителя может сложиться обманчивое впечатление о свежести мяса. Поэтому в настоящее время во многих странах применение сернистой кислоты в мясе рассматривается как фальсификация и введение в заблуждение.

Сернистую кислоту используют как промежуточный консервант при переработке фруктов как анти-микробное средство. Кроме этого она почти всегда выполняет и другие функции - защита от окислительных (ферментативных и не ферментативных) реакций побурения, защита от реакций окрашивания, от разрушения витаминов. Необходимая в этих случаях концентрация сернистой кислоты часто выше концентрации, которая требуется для защиты от микроорганизмов. На практике (в зависимости от вида продукта) добавляют от 0,01 до 0,2% SO_2, а в отдельных случаях и более. Остаточное количество сернистого газа в конечном продукте редко превышает 0,01 %, чаще оно значительно ниже.

Основной напиток, в котором применяется диоксид серы - вино и полупродукты для его производства. Диоксид серы применяют в производстве сока. Её добавляют к свежевыдавленному соку для замедления роста уксуснокислых бактерий, диких дрожжей и плесневых грибов. Культурные дрожжи при правильной обработке сернистым газом не погибают; поэтому добавление его к соку обеспечивает быстрое и гарантированное брожение. Кроме того, обработка сернистым ангидридом замедляет развитие бактерий, разрушающих органические кислоты. Для соков с низким содержанием кислот, получаемых при нормальной температуре, требуется примерно 40— 50 мг двуокиси серы на 1л. Для соков, богатых кислотами, достаточно 30-40 мг/л.

Большее количество $S0_2$ (1500-2000 мг/л) позволяет вообще исключить брожение.

В соответствии со своим спектром действия диоксид серы прежде всего уменьшает бактериальные изменения вина («болезни вина») — уксусное скисание, молочнокислое и маннитное брожение, мышиный привкус и ожирение кислоты **[59]**.

3.3.11.5. Системы, применяемые для дозирования диоксида серы.

Для дозирования диоксида серы применяются те же системы, что и для дозирования газообразного хлора. Они представлены в работе **[1]**.

3.3.11.6. Характеристика опасных и вредных производственных факторов сернистого ангидрида.

Жидкий сернистый ангидрид взрыво- и пожаробезопасен, ядовит, по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности по ГОСТ 12.1.005-88. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений 10 мг/м^3.

Диоксид серы раздражает дыхательные пути, вызывая спазм бронхов и увеличение сопротивления дыхательных путей.

Порог восприятия запаха – 0,003, у наиболее чувствительных – 0,00087 мг/л.

Раздражение горла вызывает концентрация 0,02 мг/л, кашель – 0,05 мг/л; 0,12 мг/л можно выдержать 3 мин. Смерть наступает как после отравления (через несколько часов) от отёка лёгких, так и значительно позже (через 20 дней – 10 месяцев) от заболевания органов дыхания.

Симптомы при отравлении сернистым газом - насморк, кашель, охриплость, першение в горле. При вдыхании сернистого газа более высокой концентрации - удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен острый отёк лёгких.

ПДК (предельно допустимая концентрация) максимально-разового воздействия — 0,5 мг/м^3.

Работа с жидким сернистым ангидридом должна проводиться в резиновых сапогах, суконной спецодежде, суконных рукавицах, на рабочем месте должен быть фильтрующий противогаз марки В или БКФ. В аварийных случаях (разлив жидкого сернистого ангидрида) необходимо дополнительно пользоваться изолирующим противогазом, резиновым костюмом и резиновыми перчатками.

Для дегазации жидкого сернистого ангидрида используют мел или известь с последующей заливкой водой, для дегазации газовой волны используют газообразный аммиак из баллонов.

3.3.11.7. Оказание первой помощи при поражении сернистым ангидридом.

Вынести на свежий воздух, освободить от стесняющей одежды. Ингаляция кислорода, промывание глаз, носа, полоскание 2% раствором соды. Вызвать врача **[40]**.

3.3.12. Трихлоризоциануровая кислота.

Помимо общеизвестных дезинфектантов, таких как хлор, озон и т.п., существует масса других, с такими «пугающими» названиями как Трихлоризоциануровая кислота (ТХЦК), которая представляет собой белый гранулированный продукт, содержащий 90% активного хлора. Водные растворы препарата бесцветные, прозрачные. Растворы ТХЦК обладают высокой антимикробной активностью в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий, дерматофитов, вирусов, спор бацилл. По своей эффективности препарат в 10 раз превосходит хлорную известь. Растворы ТХЦК активны в широком диапазоне pH. Наличие белковых примесей в среде снижает активность препарата. Прочность хлопчатобумажной ткани после обработки препаратом снижается незначительно. По токсичности ТХЦК относится к III классу умеренно опасных веществ (ГОСТ 1.12.007-76).

3.3.13. Сравнение основных методов обеззараживания воды.

Применение организациями тех или иных дезинфицирующих веществ определяется целым рядом факторов влияющих на этот выбор. Однако в мире прослеживаются тенденции на снижение наиболее опасных веществ. В таблице 44 представлен удельный вес применения в США таких дезинфектантов как хлор, гипохлорит натрия, озон и др. от их общего объёма и тенденции увеличения или сокращения доли их использования [60].

Таблица 44

Агент	Вес	Тенденция
Газообразный хлор	55%	сокращение
Гипохлорит натрия (доставка наливом)	29%	рост
Гипохлорит натрия (производство на месте)	8%	рост
Гипохлорит кальция	7%	нет изменений
Хлорамины	15%	нет изменений
Диоксид хлора	8%	нет изменений
Озон	7%	рост
Ультрафиолетовое излучение	1%	рост

В таблице 45 приведены основные сравнительные характеристики процессов, применяемых для обеззараживания воды. Однако в каждом конкретном случае необходимо проводить расчёт, учитывающий особенности объекта.

Таблица 45

Дезинфектант	ОВП E_o В	Органолептические свойства	Образование побочных веществ	Технические сложности	Прочее
Озон	2.07	Нет привкуса	Кислород	Высокая стоимость оборуд.	Ядовит
Перекись водорода	1.77	Нет привкуса	Вода или кислород	Высокая стоимость реагента	-
Перманганат калия	1.67	Привкус	MnO_2 ; Mn^{2+}	Высокая стоимость реагента	Осадок MnO_2
Диоксид хлора	1.57	Привкус	Хлориды Cl^-, хлорамины и др.	Высокая стоимость реагента	Ядовит
Хлорноватистая кислота	1.49	Привкус	Хлориды Cl-, хлорамины и др.	-	-
Хлор	1.36	Привкус	Хлориды Cl^-, хлорамины и др.	Специальное оборудование	Коррозия оборудования Ядовит
Кислород	1.23	Нет привкуса	Нет	Опасность пожара	-
Бром	1.09	Привкус	Бромиды	Высокая стоимость реагента	-
Йод	0.54	Привкус	Иодаты	Высокая стоимость реагента	-

3.4. Другие реагенты, применяемые в процессах водоподготовки

3.4.1. Фтор (фториды).

Фтор - **F** (от греческого: phthoros - разрушение; латинское название - fluorum), химический элемент VII группы периодической системы, относится к галогенам. Атомный номер - 9, атомная масса - 18,99. Фтор довольно распространённый элемент, его содержание в земной коре – 0,02 ат.%. Фтор входит в состав следующих наиболее распространённых минералов: плавиковый шпат (флюорит) – CaF_2, криолит - Na_3AlF_6, и фторапатит - $Ca_5(PO_4)_3F$. В водных растворах существует в виде фторид-ионов F^-, в кислых растворах связывается в комплексы HF_2^- и $H_nF^-_{n+1}$ **[48]**.

Фториды жизненно необходимы для здорового функционирования организма. Дефицит фтора приводит к тому, что кальций, составляющий основу костных тканей, не накапливается в организме, а наличие фтора способствует его задержанию в костной системе.

Однако избыток фтора в питьевой воде приводит к выведению кальция из костей. Соли фтора накапливаются в костях, вызывая остеохондроз, изменение цвета и формы зубов, направления их роста. При дальнейшем накоплении происходит огрубление суставов и их неподвижность, образуются костные наросты. Большие дозы фтора также связывают и удаляют магний из лимфы крови.

Интервал между полезной и вредной дозой фтроидов очень мал: менее 0,5 мг/л – слишком мало, 1-1,5 мг/л – достаточное количество, более 1,5 мг/л – слишком много.

ГОСТ(ом) 2874-82 определяется допустимая концентрация фторидов в питьевой воде в размере 1,5 мг/л. При данной концентрации фторидов в воде не наблюдается никаких отрицательных последствий для организма человека.

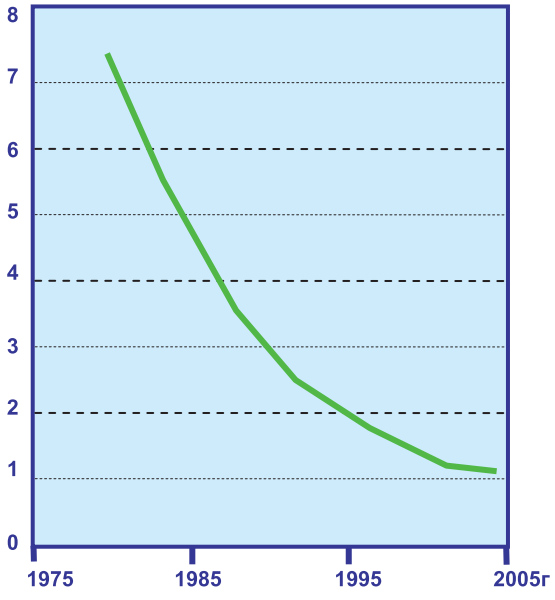


Рис. 82. Средний показатель распространенности кариеса у детей до 10 лет.

Добавление фторидов в питьевую воду объясняется способностью фтора противодействовать разрушению зубов. Эта способность связана с сильным сродством этого иона к зубной эмали – твёрдому белому наружному слою зубов. Минеральную основу эмали составляет гидроксиапатит. Когда остатки пищи застревают между зубами, бактерии поглощают содержащиеся в них сахара и выделяют молочную кислоту, которая настолько снижает pH, что гидроксиапатит начинает растворяться. Ионы фтора вытесняют гидроксильные группы в молекулах гидроксиапатита, в результате образуются более устойчивые к кислоте кристаллы фторапатита.

В 1967 г. *Colgate-Palmolive* добавила в свою пасту *Colgate* ***монофторфосфат натрия***. В водоснабжении пошли другим путём, и вместо солей фтора, стали использовать более дешёвые кремнефториды – гексафторкремниевую кислоту (H_2SiF_6), отход процесса производства минеральных удобрений, при котором фосфориты обрабатывают серной кислотой.

До сих пор проблема фторирования питьевой воды считается открытой и нельзя однозначно сказать - полезно это или нет. Тем более, что общий показатель распространённости кариеса (см. рис. 82) падает как в странах, использующих фторированое воды (США, Австралия, Новая Зеландия), так и в странах, где фторирование не применяется (Бельгия, Финляндия, Италия) **[61]**.

3.4.1.1 Определение фторид-ионов.

Основным методом определения ионов фтора в растворах является потенциометрический метод с использованием специальных селективных электродов. Чувствительный элемент электродов – мембрану, чаще всего изготовляют из монокристаллического фторида лантана (LaF_3), легированного дифторидами драгоценных металлов. Кроме этого, в аналитических лабораториях применяют гравиметрический или объемный методы, основанные на осаждении руднорастворимых соединений фтора - PbClF, CaF_2, ThF_4 и др.

Компактная измерительная система Grundfos (рис.83) на базе анализаторов Conex DIA-1(A) или Conex DIA-2Q служит для определения концентрация фторидов в воде. Измерение выполняется с помощью электрода, содержащего монокристаллическую диафрагму из фторида лантана. Данный кристалл представляет собой ионный проводник, в котором могут двигаться только ионы фтора. Если электрод погружается в пробу воды, на электроде создается потенциал, зависящий от концентрации свободных ионов фтора в пробе воды.

Этот потенциал измеряется, сравнивается с эталоном, и затем, используя калибровочные данные, преобразуется в величину, соответствующую концентрации фторид-ионов.



Рис. 83. Компактная измерительная система Conex DIA-1,F для определения концентрация фторидов в воде.

3.4.2. Кислоты

Спектр кислот, используемых в промышленности, в процессах водоподготовки, в пищевой отрасли достаточно широк. Наиболее широкое применение нашли такие кислоты как: соляная – HCl, серная - H_2SO_4, ортофосфорная - H_3PO_4, азотная - HNO_3, уксусная - CH_3COOH, надуксусная - CH_3COOOH и некоторые другие кислоты.

Концентрированные кислоты относятся к сильным окислителям. При работе с концентрированными кислотами необходимо исключить попадание их на бумагу, древесину, масло, и замасленные предметы. Исключить контакт с органическими соединениями.

Не допускать перекачку концентрированной азотной кислоты содержащей оксиды азота (кислота имеет желто-коричневый цвет) устройствами, имеющими рабочие титановые части (в присутствии окислов азота титан приобретает пирофорные свойства).

Концентрированные кислоты должны храниться в специально отведенном помещении в специализированных емкостях вставленных в полиэтиленовые или деревянные обрешетки.

Уксусная кислота должна храниться отдельно от других минеральных кислот.

В случае разлива кислоты смывают с поверхностей пола и оборудования большим количеством воды или щелочного раствора. Кислые сточные воды перед поступлением в систему общезаводской канализации должны нейтрализоваться на локальных очистных установках.

3.4.2.1. Серная кислота. Физико-химические свойства.

Чистая серная кислота (H_2SO_4) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, широко применяется в промышленности и в процессах водоподготовки. Водные растворы серной кислоты используется:

- для регенерации катионитов при H^+ - катионировании;
- для снижения pH воды в бассейнах при использовании дезинфектантов, содержащих щёлочь;
- при проведении процесса нейтрализации сточных вод и пр.

Как правило, применяются водные растворы серной кислоты с разной концентрацией, для приготовления которых используется концентрированная кислота (93 – 95%) марки «хч» по ГОСТ 4204-77 или марки «осч» ГОСТ 14262-78.

Концентрированная серная кислота имеет ряд особенностей:

- растворение концентрированной серной кислоты в воде сопровождается значительным выделением тепла и некоторым уменьшением общего объёма системы;
- аномалии в ряду значений температуры замерзания: если в бак кислоты концентрацией 75% добавлять кислоту концентрацией 92,5%, то возможна кристаллизация кислоты при достижении концентрации 81–88%. Значения температуры замерзания водных растворов серной кислоты представлены в таблице 46;

Таблица 46

Температура замерзания (застывания) водных растворов серной кислоты **[62]**

Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С	Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С	Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С	Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С	Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С	Концентр H_2SO_4 %	Т. замерзания °С
1	- 0,2	15	- 11,25	50	- 34,20	70	- 42,00	81	+ 1,50	88	+ 0,50
2	- 0,5	20	- 19,00	52	- 30,90	74	- 40,00	82	+ 4,80	89	- 4,20
3	- 0,8	30	- 41,20	55	- 27,10	75	- 51,00	83	+ 7,00	90	- 10,20
5	- 1,75	35	- 58,50	58	- 24,50	76	- 28,10	84	+ 8,00	92	- 25,60
8	- 3,7	40	- 65,20	60	- 25,80	78	- 13,60	85	+ 7,90	96	- 13,60
10	- 5,5	45	- 46,80	65	- 35,30	80	- 3,00	87	+ 4,10	98	+ 0,10

Также наблюдается увеличение вязкости с ростом концентрации кислоты.

Таблица 47

Значения динамической вязкости (η) водных растворов серной кислоты (10^{-3} Па · с)

Концентр. H_2SO_4 %	Температура °C			Концентр. H_2SO_4 %	Температура °C		
	0	25	50		0	25	50
5	1,97	1,01	0,62	55	8,00	4,27	2,75
10	2,14	1,22	0,69	60	10,23	5,37	3,36
15	2,32	1,26	0,74	65	13,98	6,85	4,14
20	2,58	1,40	0,83	70	19,95	9,02	5,13
25	3,02	1,60	0,97	75	31,50	12,30	6,41
30	3,41	1,90	1,13	80	твёрдая	17,40	8,09
35	3,95	2,18	1,33	85	твёрдая	19,72	9,18
40	4,57	2,51	1,58	90	47,59	18,20	9,09
45	5,43	2,95	1,89	95	44,93	17,68	9,10
50	6,48	3,55	2,27	99,6	твёрдая	24,20	10,80

Серная кислота растворяется в воде в любых соотношениях, плотность растворов изменяется от 1,000 г/см^3 при концентрации 0,261% (2,608 г/л) до 1,835 г/см^3 при концентрации 95,72% (1757 г/л).

Все эти особенности необходимо учитывать при подборе оборудования и организации дозирования.

3.4.2.1.1. Особенности дозирования серной кислоты.

Подбирая обрудование и разрабатывая технологическую схему для дозирования серной кислоты, необходимо учитывать её физико-химические свойства, описанные выше, кроме того, необходимо учитывать, что серная кислота – агрессивна по отношению к большинству металлов.

• Агрессивность.

Если концентрация серной кислоты составляет менее 10% - ее агрессивность ограниченна. В этом случае допустимо применение аустенитных сталей и, возможно, титана при низких температурах. При повышенных температурах (близких к 100oC) необходимо использовать более коррозионно-стойкие материалы, такие как хастеллой.

В диапазоне концентраций от 10 до 90%, серная кислота более коррозионно активна. Титан и хастеллой с-276 подвергаются быстрой коррозии в серной кислоте при температурах ниже 100oC.

Концентрированная серная кислота - менее коррозионно активна. Здесь возможно применение обычного железа и его сплавов.

Наиболее приемлемым материалом для исполнения проточных частей дозирующего насоса является PVDF, который стоек в широком диапазоне концентраций.

• Возможность кристаллизации.

При дозировании серной кислоты с концентрацией 75 – 88% необходимо учитывать возможность её кристаллизации и забивки всасывающего и нагнетающего трубопроводов. Необходимо следить за температурным режимом, при необходимости использовать обогрев емкостей и трубопроводов.

• Вязкость.

Необходимо учитывать повышенную вязкость при подборе дозирующего насоса: наличие подпру-жиненных клапанов, режим «анти кавитация», исполнение HV (повышенная вязкость).

• Плотность.

При дозировании концентрированной серной кислоты необходимо учитывать её плотность, которая вносит существенные коррективы в высоту всасывания и нагнетания. Если максимальная высота всасывания насоса для воды составляет, например, 3 метра, то для серной кислоты с плотностью ρ = 1,8 г/см^3 , она составит 3 : 1,8 = 1,67 м. На рисунке 84 представлена типичная ошибка обвязки насосов (насосы типа DMH 257) дозирующих 96% серную кислоту. Насосы располагаются на отметке 4,7 м от нижнего уровня ёмкости с серной кислотой, хотя по Руководству по монтажу и эксплуатации (таблица 48), должны работать «под заливом».

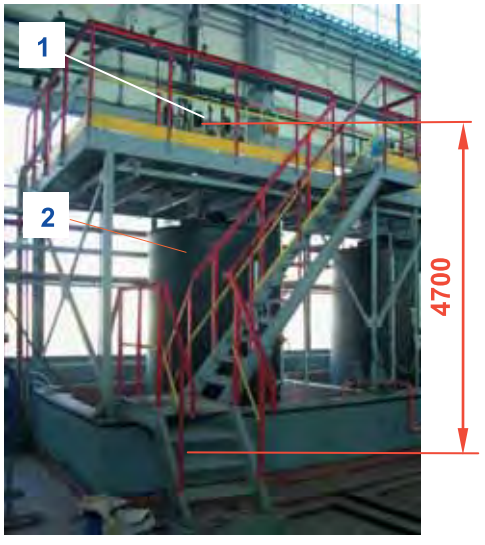


Рис. 84. Неправильный монтаж дозирующих насосов.
1 – Место расположения насосов;
2 – Ёмкость с 96% H_2SO_4.

Таблица 48

Модель	DMH 257 (146 ходов/мин)		
Частота ходов	Менее 63	64 - 120	Более 121
Макс. вязкость мПа•с	200	50	5
Макс. давление на входе (бар)	0.8		
Противодавление на выходе (бар)	2		
Высота всасывания для среды с макс. вязкостью	Затопленная всасывающая линия		

Также, повышенная вязкость кислоты (η ≈ 18 мПа·с) не позволит работать насосу с максимальной производительностью.

• Аппаратурно-технологическая схема дозирования.

Неправильное расположение дозирующих насосов (рис. 84) в большинстве случаев обусловлено сложностью организации выпуска жидкости из нижней части ёмкости, т.к. ёмкости хранения серной кислоты снабжаются «рубашками» для её обогрева. На рисунке 85 представлена аппаратурно-технологическая схема дозирования с верхним забором жидкости, позволяющая учесть все конструктивные особенности ёмкости.

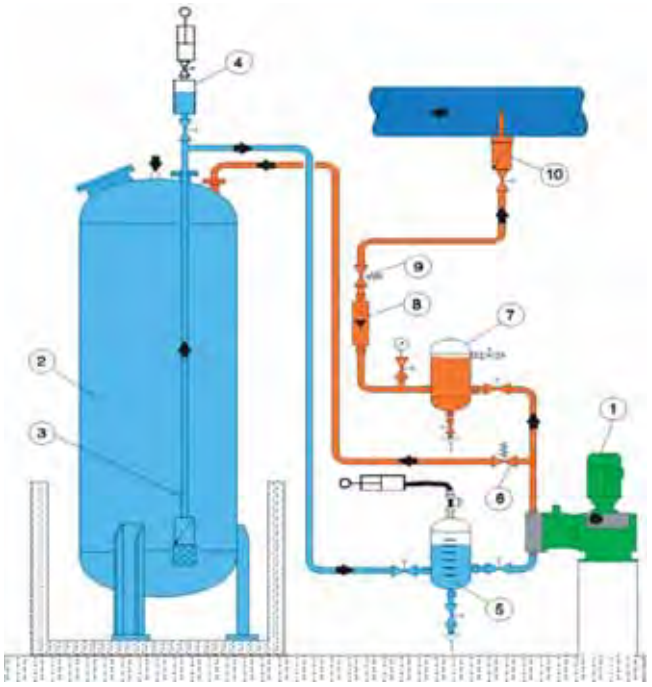


Рис. 85. Аппаратурно-технологическая схема дозирования с верхним забором жидкости.

1 – Насос – дозатор
2 – Ёмкость
3 – Жёсткая всасывающая линия
4 – Устройство заливки линии
5 – Демпфер пульсации на линии всасывания
6 – Предохранительный клапан
7 - Демпфер пульсации на линии нагнетания
8 – Индикатор потока
9 – Клапан поддерж. давления
10 – Инжекционный клапан

• Промывка оборудования.

Хотя серная кислота и относится к пожаро и взрывобезопасным веществам, но при соприкосновении её с водой происходит реакция с выделением тепла и пара, что может повлеч за собой нанесение материального ущерба и вреда здоровью. Поэтому, перед промывкой оборудования, серная кислота должна быть слита из проточных частей. Аппаратурно-технологическая схема должна обеспечивать полный слив кислоты, не допускается наличия в схеме «карманов», где могло бы скопиться неболшое количество реагента. При необходимости линии демонтируются и промываются отдельно. Промывку проводят холодной водой, контролируя на выходе значение pH по универсальной индикаторной бумаге до pH ≈ 4 – 5.

3.4.2.1.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов серной кислоты.

Серная кислота пожаро и взрывобезопасна, при соприкосновении серной кислоты с водой происходит реакция с выделением тепла и пара. Серная кислота H_2SO_4 и ее растворы токсичны. ПДК паров серной кислоты в воздухе рабочей зоне 1 мг/м^3.

По степени воздействия на организм серная кислота относится к веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76.

Серная кислота является сильным окислителем, при вдыхании паров серной кислоты происходит поражение дыхательных путей, затрудняется дыхание, происходит отек слизистой оболочки горла; при попадании на кожный покров и глаза вызывает сильный химический ожог.

3.4.2.1.3. Оказание первой помощи при поражении серной кислотой.

При поражении концентрированной кислотой кожных покровов и слизистой оболочки глаз пораженное место промыть большим количеством воды, а после 2%-м раствором соды. После пострадавшему можно дать теплого молоко или боржоми. Обратиться к врачу **[40]**.

3.4.2.2. Соляная кислота. Физико-химические свойства.

Соляная кислота (HCl) - раствор хлористого водорода (HCl) в воде – бесцветная жидкость с резким запахом; сильная одноосновная кислота. Концентрированная соляная кислота на воздухе дымит. Соляная кислота выпускается согласно ГОСТ 14261-77 «Кислота соляная особой чистоты. Технические условия», ГОСТ 3118-77 «Соляная кислота (реактив)», ГОСТ 857-95 «Кислота соляная синтетическая техническая». Последняя выпускается двух марок «А» и «Б» и также допускается для пищевой промышленности по согласованию с потребителем. Её характеристики представлены в таблице 49.

Технологические процессы с применением соляной кислоты должны соответствовать требованиям санитарных правил № 1042-73. Производственные помещения должны быть оборудованы вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021 и СНиП 2.04.05-91 и подводом воды, отвечающей требованиям ГОСТ 2874.

Таблица 49

Наименование	Норма для марки		
	А	Б	
		Высшего сорта	Первого сорта
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость	Прозрачная жидкость жёлтого цвета	
Массовая доля HCl, %, не менее	35	33	31,5
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,001	0,002	0,015
Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,010	0,015	0,100
Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,002	0,002	0,008
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0001	0,0001	0,0002
Массовая доля ртути (Hg), % не более	0,0003	0,0004	0,0005

3.4.2.2.1. Особенности использования соляной кислоты.

Особенности использования соляной кислоты обусловлены её физико-химическими свойствами, сильной агрессивностью и повышенной летучестью.

• Выделение хлора.

Как правило, в бассейнах при исползовании концентрированного раствора гипохлорита натрия, в качестве нейтрализующего агента используется концентрированная соляная кислота. При неправильной эксплуатации или при возникновении аварийной ситуации возможно попадание соляной кислоты в гипо-хлорит натрия или наоборот. При этом происходит реакция:

$$NaClO + 2\,HCl = NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

с выделением газообразного хлора.

Поэтому, к исползованию этих двух реагентов предъявляются определённые требования:

- не допускается их совместное хранение;
- емкости с реагентами должны быть размещены в поддонах, исключающих их смешивание при нарушении герметичности емкостей;
- оборудование и технологические линии должны быть смонтированы таким образом, чтобы исключить смешивание реагентов при возникновении аварийной ситуации;
- помещение, где расположено оборудование, должно быть оснащено вытяжной вентиляцией.

• Агрессивность.

Так как соляная кислота агрессивна, то должно быть исключено её контактирование с металлическими поверхностями. Дозирующая головка и трубопроводы должны быть выполнены из полимерных материалов – полипропилен (PP), поливинилхлорид (PVC), PVDF.

• Летучесть.

(см. п. 3.3.3.6. Особенности использования и дозирования надуксусной кислоты).

3.4.2.2.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов соляной кислоты.

Соляная кислота – токсична, вызывает сильные ожоги слизистых оболочек, удушье, разрушает зубы. ПДК паров соляной кислоты в воздухе рабочей зоны - 5мг/м^3. Соляная кислота – относится ко второму классу опасности. Все работы с соляной кислотой должны проводиться в спецодежде по ГОСТ 12.4.103 и в защитных очках типа Г по ГОСТ 12.4.013. Все работающие должны быть обеспечены промышленными фильтрующими противогазами марки «В».

3.4.2.2.3. Оказание первой помощи при поражении соляной кислотой.

При поражении парами кислоты немедленно вывести пострадавшего на свежий воздух, освободить от стесняющей дыхания одежды. Промыть глаза, нос, прополоскать рот 2% раствором соды. Обеспечить тепло на область шеи.

При попадании кислоты в глаза промыть их водой, а не раствором питьевой соды !

После промывания впустить в глаза по 1 капле 2% раствора новокаина. Обратиться к врачу **[40]**.

3.4.3. Бисульфит натрия.

3.4.3.1. Физико-химические свойства бисульфита натрия.

Бисульфит натрия ($NaHSO_3$) синонимы: гидросульфит натрия, натрий кислый сернистокислый. Выпускается по ГОСТ 902-76. Внешний вид: светло-желтый раствор (допускаются коричневый оттенок и присутствие твердой фазы в виде кристаллов).

Технические характеристики бисульфита натрия представлены в таблице 50.

Таблица 50

Технические характеристики	Марка А	Марка Б
Массовая доля, % $NaHSO_3$ в пересчете на SO_2 не менее	24,0 - 25,5	22,5
Массовая доля, % Na_2SO_3 в пересчете на SO_2	0,5	1,0
Массовая доля, % (Fe) в пересчете на FeO не более	0,005	0,01
Массовая доля, % несвязанной двуокиси серы (SO_2)	выдерживает испытание	

Бисульфит натрия применяется в легкой, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности - для крашения и беления тканей, для отбеливания древесной и бумажной массы. В пищевой промышленности применяется как консервирующее средство (пищевая добавка, консервант Е 222), в кожевенной - при обработке кож. Также применяется для очистки сточных вод в качестве восстановителя при обезвреживании хром (VI)-содержащих стоков, используется при проведении процесса дехлорирования воды в бассейнах:

$$NaClO + NaHSO_3 = HCl + Na_2SO_4 \qquad (115)$$

Примечание:

В качестве поглотителя хлора при выбросах используется раствор сульфита натрия Na_2SO_3:

$$Cl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl \qquad (116)$$

3.4.3.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов бисульфита натрия.

Бисульфит натрия и его растворы пожаро- взрывобезопасны. Токсичность бисульфита натрия определяется возможностью выделения из раствора сернистого ангидрида (SO_2).

3.4.4. Натрий хлорид

3.4.4.1. Натрий хлорид. Физико-химические свойства.

(NaCl), синонимы: хлорид натрия, хлористый натрий, галит, соль каменная, поваренная соль – в быту. Растворы хлорида натрия используются в качестве регенерационных растворов при натрий-катионировании и натрийхлор-ионировании воды. Водные растворы используются с концентрацией: 5; 8; 10; 20; 26 массовых %.

Растворимость NaCl слабо зависит от температуры. (см. таблицу 51) **[9]**.

Таблица 51

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость NaCl, %	26,3	26,4	26,7	27,1	27,6	28,3

Концентрацию водных растворов хлорида натрия определяют по плотности (см.Приложение 1).



Рис. 86. Образование высолов в сатураторе

Раствор хлорида натрия используется также для электролитического получения гипохлорита натрия в установках Selcoperm.

При длительном стоянии растворов происходит частичное испарение воды и образование высолов на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов в виде кристаллов NaCl (рис. 86). В дальнейшем это может привести к проколам дозирующих мембран, к нарушению герметичности и забиванию шариковых клапанов, к плохой работе предохранительного клапана и клапана поддержания давления, залипанию поплавка датчика уровня, к забивке трубопроводов.

3.4.4.2. Характеристика опасных и вредных производственных факторов хлорида натрия.

Хлорид натрия и его растворы пожаро-взрывобезопасны, не токсичны.

3.4.5. Натрий гидроксид

3.4.5.1. Физико-химические свойства гидроксида натрия.

Натрий гидроксид (NaOH), синонимы: гидроксид натрия, едкий натр, натриевая щелочь, гидрат окиси натрия, каустическая сода, каустик, натриевый щелок. Гидроксид натрия применяется для регенерации анионитов при деминерализации воды, нейтрализации кислых сточных вод, корректирования pH воды в бассейнах при использовании газообразного хлора и в других случаях. Также применяется в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки, эмульгатора стабилизатора Е 524.

Поставляется в сухом виде (гранулы белого цвета, чешуйки) и в виде водного раствора с концентрацией 25 или 42%.

Выпускается по ГОСТ 11078-78, марка «А» и «Б». Гидроксид натрия марки «А» используется, в том числе в медицинской и пищевой промышленности.

Концентрированные растворы гидроксида натрия обладают повышенной вязкостью (см. табл. 52) и способны кристаллизоваться (застывать). Температура замерзания (застывания) водных растворов гидроксида натрия представлена в таблице 53 **[62]**.

Таблица 52

Концентрация NaOH, г/л	20	40	60	80	120	160	200
Вязкость, мПа·с	0,997	1,116	1.248	1.396	1.754	2.228	2.867
Концентрация NaOH, г/л	240	280	320	360	400	440	480
Вязкость, мПа·с	3.727	4.869	6.351	8.230	10.554	13.362	16.677
Концентрация NaOH, г/л	520	560	600	640	580	620	660
Вязкость, , мПа·с	20.503	24.826	29.604	34.767	40.212	45.800	51.354

Таблица 53

Концентрация NaOH, %	0,2	2	4	10	42	50
Температура замерзания, °С	- 1,0	- 2,0	- 4,0	- 10,0	+ 12,0	+11,0

3.4.5.2. Особенности дозирования гидроксида натрия.

Требования к подбору оборудования и разработке технологической схемы такие же, как и для дозирования серной кислоты: необходимо учитывать физико-химические свойства гидроксида натрия и что NaOH – сильная щёлочь.

• Агрессивность.

Гидроксид натрия не так агрессивен по отношению к полимерным материалам и сталям. Материалом для исполнения проточных частей дозирующего насоса может быть полипропилен (PP), поливинил-хлорид (PVC), менее стоек PVDF. Однако стоит иметь в виду, что материалом корпусов для некоторых насосов является алюминий. При попадании раствора щёлочи на поверхность или во внутрь корпуса насоса может происходить реакция с выделением водорода:

$$2\,NaOH + 2\,Al + 2H_2O = 2\,NaAlO_2 + 3\,H_2\uparrow \qquad (117)$$

Это необходимо учитывать при подборе насоса и организации процессе дозирования.

• Возможность кристаллизации.

При дозировании гидроксида натрия с концентрацией выше 30% необходимо учитывать возможность её кристаллизации и забивки всасывающего и нагнетающего трубопроводов. Необходимо следить за температурным режимом, при необходимости использовать обогрев емкостей и трубопроводов.

• Вязкость.

Необходимо учитывать повышенную вязкость при подборе дозирующего насоса: наличие подпружиненных клапанов, режим антикавитации, исполнение HV (повышенная вязкость).

• Плотность.

При дозировании концентрированного раствора гидроксида натрия необходимо учитывать его плотность, которая может внести существенные коррективы в высоту всасывания и нагнетания.

• Промывка оборудования.

Щелочные растворы промываются достаточно плохо. Перед промывкой оборудования необходимо слить раствор гидроксида натрия из проточных частей. Аппаратурно-технологическая схема должна обеспечивать полный слив щёлочи, не допускается наличия в схеме «карманов», где могло бы скопиться небольшое количество реагента. При необходимости линии демонтируются и промываются отдельно. Промывку проводят тёплой водой, контролируя на выходе значение pH по универсальной индикаторной бумаге до pH ≈ 8 – 9. Для получения нейтральной среды, промывку необходимо проводить слабым раствором кислоты с финальной промывкой водой.

3.4.5.3. Характеристика опасных и вредных производственных факторов гидроксида натрия.

Натрия гидроксид - сильное основание. Разрушает большинство органических материалов (бумагу, ткани, кожу и др.). Вызывает тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек; ПДК в воздухе 0,5 мг/м^3.

При поражении щелочью кожных покровов необходимо обмывание пораженного места струей воды в течение 10-ти минут, затем примочки из 5% раствора уксусной, виннокаменной, соляной или лимонной кислоты. При попадании в глаза – тщательное немедленное промывание струей воды в течение 10 – 30 мин. Затем закапать 2% раствор новокаина. Обратиться к врачу **[40]**.

3.4.6. Аммиак, аммиачная вода.

3.4.6.1. Физико-химические свойства.

Аммиак (NH_3) – бесцветный газ с резким запахом (от греческого hals ammoniakos, что буквально означает - амонова соль, так назывался нашатырь, который получали близ храма бога Амона в Египте).

Аммиак очень хорошо растворяется в воде. При 20 °С один объём воды растворяет 700 объёмов аммиака.

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_3 + H_2O \qquad (118)$$

Примечание: *Т.к. константа ионизации $NH_3 \cdot H_2O$ достаточно низка К = 1,8 ·10-5, то ионное соединение NH_4OH не существует. Щелочная реакция растворов аммиака говорит о присутствии ионов OH^- и NH_4^+ (pKb = 4,75)*

Водные растворы аммиака называются аммиачной водой и также обладают резким запахом из-за выделяющегося аммиака. Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна.

Жидкий аммиак перевозят в стальных баллонах окрашенных в желтый цвет и имеющих надпись “Аммиак” черного цвета, также в железнодорожных и автомобильных цистернах.

3.4.6.2. Дозирование аммиачной воды.

При организации дозирования аммиачной воды необходимо учитывать её повышенную летучесть, выделение аммиака и его возможность образовывать взрывоопасные смеси с воздухом.

3.4.6.3. Характеристика опасных и вредных производственных факторов аммиачной воды.

При содержании в воздухе 0,5% по объему аммиак сильно раздражает слизистые оболочки. При остром отравлении поражаются глаза и дыхательные пути. Попадание его в глаза может привести к полной слепоте. При концентрации 2% (14 г/л) наблюдается заметное раздражение кожи, а при 3% ожог кожи с образованием пузырей. ПДК—20мг/м^3. Относится к четвертому классу опасности.

Растворы аммиака относятся к горючим жидкостям.

Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна, КПВ 15-28%; для воздушно-аммиачных смесей, содержащих 9 - 57% по объему аммиака.

3.4.6.4. Оказание первой помощи при поражении аммиаком и аммиачной водой.

При попадании брызг аммиачной воды в глаза немедленно обильное промывание широко раскрытого глаза водой или 0,5 – 1 % раствором квасцов; вазелиновое или оливковое масло.

При поражении кожи – обмывание чистой водой, наложение примочки из 5% раствора уксусной, виннокаменной, соляной или лимонной кислот.

При отравлении аммиаком через дыхательные пути – свежий воздух, вдыхание теплых водяных паров с добавлением уксуса. Пить теплое молоко с боржомом или содой. При нарушении или остановке дыхания – искусственное дыхание **[40]**.



Очистные сооружения



Градирни



Бассейны, аквапарки.



Пищевая промышленность

Рис. 87. Объекты дезинфекции

3.5. Объекты дезинфекции.

Определение объектов и проведение дезинфекции на этих объектах регламентируется соответствующими Санитарно - эпидемиологическими нормативами и правилами. Эти нормативы и правила устанавливают санитарно-эпидемиологические требования к проектированию, строительству и режиму эксплуатации объектов, качеству поступающей и содержащейся в них воды и ее обеззараживанию, а также к уборке и дезинфекции помещений.

Выполнение предъявляемых требований СанПиНов обеспечивает эпидемическую безопасность в отношении грибковых, вирусных, бактериальных и паразитарных заболеваний, передаваемых через воду, и продукты, предупреждает возможность вредного влияния химического состава воды на организм человека, раздражающего действия на слизистые и кожу и интоксикаций при поступлении вредных веществ при дыхании, через неповрежденную кожу и при заглатывании воды.

Наиболее часто (рис. 87) оборудование Grundfos используется на объектах водоканалов (дезинфекция хозяйственно-питьевой воды), городских очистных сооружениях, в пищевой промышленности – обработка плодов и овощей, обработка мяса и птицы, дезинфекция тары после мойки, дезинфекция оборудования при производстве молочно-кислых продуктов и напитков, а также в бассейнах и аквапарках.

3.5.1. Водоканалы.

Системы водоснабжения городов РФ разнообразны и иногда сильно отличаются друг от друга. Например, Санкт-Петербург, включает в себя 9 водопроводных станций, среднесуточная подача воды в город составляет около 2,3 млн. м^3/сутки. Особенностью Санкт-Петербурга является расположение очистных станций в непосредственной близости от жилых районов, поэтому применяемые технологии должны быть безопасны для проживающего в них населения. Основным источником водоснабжения Санкт-Петербурга является р. Нева, средний расход которой составляет 2500 м^3/с. От истока до Санкт-Петербурга на протяжении 74 км своего течения Нева принимает сточные воды различной степени очистки от крупных промышленных предприятий и населенных пунктов. Загрязнения поступают также с поверхностным стоком, от водного транспорта, от населенных пунктов, расположенных на берегах притоков.

Водоканал города Подольск, Московской области, также насчитывает несколько водозаборных станций, только источником водоснабжения служат артезианские скважины, некоторые из которых расположены непосредственно в жилых районах.

Если до недавнего времени использование жидкого хлора было основным методом обеззараживания питьевой воды, практически во всех городах РФ, то введение
в 2001 г. новых требований к качеству по очистке и особенно обеззараживанию питьевой воды поставило перед водоканалами ряд проблем, которые потребовали изменения существующих и применения новых технологий ее подготовки.

Хранение хлора на складах и использование его в производстве представляет реальную опасность не только для обслуживающего персонала, но и для населения городов и населённых пунктов. В крупных городах опасность усугубляется тем, что ядовитый газ хранится под давлением в значительных количествах (до 100 тонн) на водопроводных станциях иногда непосредственно в черте города. Существует потенциальная возможность возникновения чрезвычайной ситуации на станциях хлорирования, что чревато поражением прилегающих территорий и проживающего на ней населения ядовитым газом.

Эти обстоятельства, а также принятый недавно федеральный закон «О промышленной безопасности производственных объектов», предусматривающий страхование потенциально опасных производств и взимание страховых взносов с потребителей сжиженного хлора в размере до 70000 минимальных оплат труда, обусловливают необходимость поиска альтернативных хлору вариантов обеззараживания.

При видимой простоте и дешевизне применения жидкого хлора процесс хлорирования требует строгого соблюдения правил безопасной эксплуатации хлораторных, а затраты на обеспечение безопасности при хлорировании воды превосходят затраты на собственно хлорирование воды.

Поэтому многие водоканалы ищут выход из создавшейся ситуации в замене жидкого хлора на растворы гипохлорита натрия – привозного или получаемого на месте электролитическим методом из поваренной соли.

Процесс дезинфекции на объектах водоканала, при внешней своей простоте, достаточно сложен и зависит от многих параметров:

• источник водоснабжения:

(артезианские воды, как правило, характеризуются повышенным содержанием ионов железа, иногда сульфидов; поверхностные источники – повышенными значениями окисляемости, мутности, цветности, микробиологической составляющей);

• сезонное изменение состава воды:

(как правило, для поверхностных источников водоснабжения);

• применяемый дезинфектант:

(иногда при переходе с газообразного хлора на гипохлорит натрия происходит небольшое помутнение обрабатываемой воды);

• состояние коммуникаций (трубопроводов) и емкостного оборудования;

• технология водоподготовки (применяемые фильтрующие загрузки, коагулянты, флокулянты).

• аналитическое сопровождение процесса дезинфекции:

(использование старых методов определения остаточного свободного активного хлора – с метиловым оранжевым и суммарного хлора – йодометрический метод, которые не достаточно точны, трудоёмки и имеют ограничения по минимальному содержанию активного хлора в пробе воды).

Использование высококонцентрированных растворов гипохлорита натрия для многих водоканалов может вызывать ряд проблем. Как правило, это связано с необходимостью организации транспортирования на значительное расстояние больших количеств гипохлорита натрия, который неустойчив и может терять до 30% своей активности за 10 дней.

К тому же до недавнего времени использование концентрированного гипохлорита натрия имело ряд нерешенных проблем:

1. Отсутствие отраслевых правил безопасности при обращении с гипохлоритом натрия.

2. Отсутствие нормативно установленного класса опасности вещества (на гипохлорит натрия). В справочнике «Федеральные санитарные правила, нормы и гигиенические нормативы» (1998 год) раздел 2.2.5 «Химические факторы производственной среды», в перечне ГН 2.2.5.686-98 (ПДК в воздухе рабочей зоны) и перечне ГН 2.2.5.687-98 (ОБУВ вредных веществ в воздухе рабочей зоны) данные по этому веществу отсутствовали.

3. Предписание Госгортехнадзора о том, что объекты, использующие гипохлорит натрия, должны быть идентифицированы в соответствии с Федеральным законом № 116 ФЗ от 21.07.1997 г «О промышленной безопасности опасных производственных объектов». Согласно Приложению 1 № 116 ФЗ от 21.07.1997 г. объекты, на которых обращается гипохлорит натрия, идентифицируются как опасные производственные объекты.

В соответствии с письмом Российского регистра потенциально опасных химических и биологических веществ гипохлорит марки «А» по ГОСТ 11086-76 был отнесен к 4 классу опасности в соответствии с классификацией ГОСТ 12.1.007-76 «СССБ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».



Рис. 88. Цех по производству раствора гипохлорита натрия (0,8%)
Водоканал г. Сыктывкар.
Установки:
1 - Selcoperm SES 5кг – 2 шт.
2 - Selcoperm SES 20кг – 2 шт.



Рис. 89. Установка Selcoperm 195-125. Подольский Водоканал.

3.5.1.1. Применение установок Selcoperm для электролитического получения гипохлорита натрия.

С учетом всех факторов многие водоканалы (г.г. Сыктывкар (рис. 88), Иваново, Архангельск) приняли решение о строительстве цехов (участков) по производству низкоконцентрированного (до 0,8%) гипохлорита натрия с использованием установок Selcoperm. В г. Подольске водозаборы были оснащены установками малой производительности - Selcoperm 195-125 (рис. 89).

В городах Сыктывкар, Иваново, Архангельск применяются более мощные установки - Selcoperm 5000 и 20000. На рисунке 88 представлены: здание цеха приготовления раствора гипохлорита натрия (I), участок растворения поваренной соли (II), электролизный участок (III) с установками Selcoperm 5000 (1) и 20000 (2) и емкостями накопления готового продукта – 0,8% раствора NaClO (IV) на стадии ввода оборудования в эксплуатацию. Столь большие проекты ведутся Группой управления проектами Грундфос (ГУП) и включают в себя проведение всего комплекса работ, которые заканчиваются вводом оборудования в эксплуатацию и последующим гарантийным и послегарантийным обслуживанием объекта.

Вводимые в эксплуатацию цеха полностью автоматизированы. Все процессы: умягчение и подогрев воды, растворение поваренной соли в сатураторах, подача солевого раствора на системы электролиза, заполнение промежуточных емкостей готовым продуктом, заполнение баков хранения готового продукта, дозирование гипохлорита натрия и контроль рабочих параметров технологического оборудования отражаются на мониторе шкафа управления (рис. 90) и находятся под контролем диспетчеров.

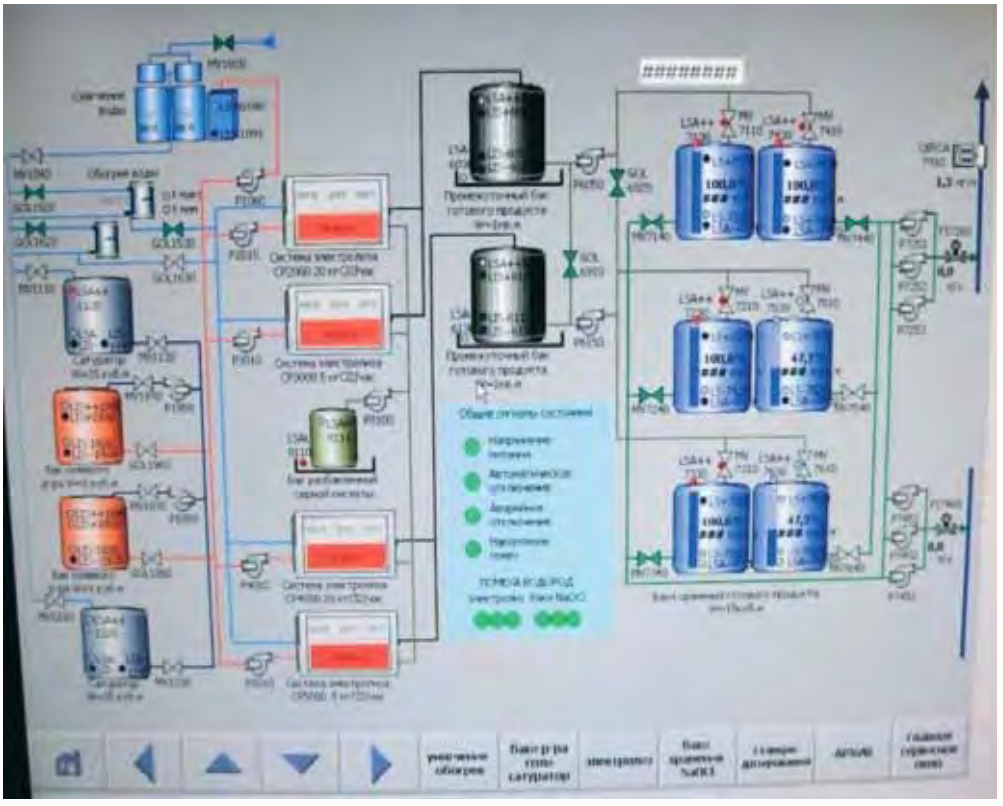


Рис. 90. Панель управления цехом получения гипохлорита натрия (процесс пуско-наладки).

Весь процесс получения раствора гипохлорита натрия (0,8%) электролитическим методом, независимо от производительности системы, и дальнейшее его использование, состоит из следующих этапов:

- растворение хлорида натрия (NaCl) в сатураторе с образованием насыщенного раствора;
- умягчение воды подаваемой на разбавление NaCl;
- разбавление насыщенного раствора NaCl до концентрации 20 – 30 г/л;
- дозированная подача раствора NaCl (20 – 30 г/л) в электролитическую ячейку;
- электролитическое получение раствора гипохлорита натрия концентрацией до 0,8%;
- сбор раствора гипохлорита натрия в бак(и) хранения, отдув водорода;
- дозирование раствора гипохлорита натрия;
- производственный контроль и обслуживание установки.

Остановимся на некоторых из них более подробно.

3.5.1.1.1. Растворение хлорида натрия.

К хлориду натрия, используемому для производства раствора гипохлорита натрия, предъявляются определённые требования, которые представлены в Руководстве по монтажу и эксплуатации [63].

Содержание вредных веществ (в мг/кг сухого NaCl) не должно превышать значений, представленных в таблице 54.

Таблица 54

Параметр	Влажность %	Бромиды (Br-) %	Кальций (Ca) %	Магний (Mg) %	Мышьяк (As) мг/кг	Кадмий (Cd) мг/кг	Хром (Cr) мг/кг
Максимальное значение	0,6 – 5,0	0,01	0,01	0,01	13	1,3	13
Параметр	Железо (Fe) мг/кг	Ртуть (Hg) мг/кг	Марганец (Mn) мг/кг	Никель (Ni) мг/кг	Свинец (Pb) мг/кг	Сурьма (Sb) мг/кг	Селен (Se) мг/кг
Максимальное значение	10	0,26	10	13	13	2,6	2,6

Повышенная влажность соли может привести к её слёживанию, образованию крупных кусков и плохому растворению в сатураторе.



Рис. 91. Система получения раствора гипохлорита натрия Selcoperm 195-125.

Повышенное содержание бромидов может привести к появлению их в питьевой воде (ПДК = 0,2 мг/л; класс опасности 2) и образованию броматов (BrO_3^-) при электролизе.

Повышенное содержание кальция, магния и железа в исходной соли приводит к их отложению на электродах электролитической ячейки.

Остальные вещества могут быть внесены в питьевую воду при растворении соли. Их концентрация регламентируется Гигиеническими нормативами содержания вредных веществ в питьевой воде -СанПиН 2.1.4.1074-01.

В зависимости от производительности всей системы на стадии проектирования подбирается количество сатураторов и их объем. На рисунке 91 показаны: сатуратор (1), непосредственно установка (2) с шкафом управления (3), бак готового продукта (4) с насосом дозатором (5), система вентиляции (6) и анализатор свободного хлора с измерительной ячейкой (7) установки Selcoperm производительностью 125 г/час по активному хлору. В этом случае загрузка сатуратора хлоридом натрия осуществляется вручную. Используется таблетированная соль или соль с ***противослёживающей добавкой E535, E536****.

Примечание:* ***Противослёживающая добавка E535, E536.*
ФЕРРОЦИАНИД НАТРИЯ - E535,
ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ - E536, добавка, препятствующая слеживанию и комкованию. Добавка разрешена к применению в странах Европы, в России разрешена с 1996г.





Рис. 92. Процесс загрузки хлорида натрия в бункер транспортёра перед его подачей в сатуратор (стадия пуско-наладочных работ).

При эксплуатации больших систем - загрузка механизирована (рис. 92). Соль поставляется в мягких контейнерах типа Big-Beg и загружается в сатуратор с помощью транспортёра.

Подача воды в сатуратор осуществляется сверху-вниз, необходимо следить, чтобы сатуратор всегда был полностью заполнен солью. Уровень воды не должен быть виден.

Для растворения соли используется умягчённая вода. Температура воды не существенно влияет на растворимость хлорида натрия, которая составляет 26,3% и 26,4% при 0°C и 20°C соответственно [9].

3.5.1.1.2. Умягчение разбавляющей воды.

Умягчённая вода с концентрацией по карбонату кальция ($CaCO_3$) менее 20 мг/л (0,4 мг-экв/л) используется для растворения соли, а также для разбавления насыщенного солевого раствора до требуемой концентрации (20 – 30 г/л) перед подачей его в электролитическую ячейку. Использование жесткой воды недопустимо, т.к. в процессе электролиза происходит оседание солей жесткости на электродах, что ведёт к снижению эффективности процесса.

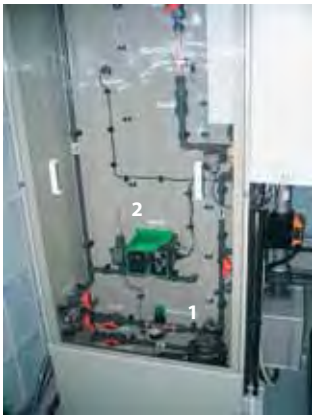


Рис. 93. Установка Selcoperm 195-125:
1 - умягчитель;
2 – насос дозатор.

Для гарантированного проведения процесса с использованием умягчённой воды, фильтр с ионообменный смолой, для систем Selcoperm серии 195, встроен непосредственно в установку (см. рис. 93). Данный умягчитель имеет водяной привод.

Для «больших» систем (см. рис. 94) применяются отдельные установки умягчения воды. В них применяется сильнокислотные катиониты, которые позволяют при скоростях потока 20 – 40 м/час умягчать воду с исходной жёсткостью 5 – 10 мг-экв/л до 0,1 мг-экв/л. Регенерация ионообменной смолы проводится раствором соли из сатуратора автоматически по сигналу счётчика очищенной воды. При наладке умягчителя определяют (расчётным путём или экспериментально) объём воды, который может умягчить ионообменный фильтр. Данные вводят в блок управления. Регенерация происходит каждый раз, как через ионообменный фильтр пройдёт расчётное количество воды. Хотя это и позволяет обеспечить высокое качество умягчённой воды, тем не менее установки Selcoperm комплектуются специальным набором для экспресс-анализа (см. п. 1.3.11.) определения параметров воды, позволяющими дополнительно контролировать процесс умягчения.



Рис. 94. Установка умягчения воды.
Водоканал г. Сыктывкар.

Т.к. в воде, особенно подземных источников, содержится много растворённого железа, которое гидролизуясь, образует нерастворимый гидроксид $Fe(OH)_3$, то появляется большая опасность попадания его в ионообменный фильтр, что ведёт к «заиливанию» и снижению эффективности работы. При высоком содержании растворённого железа в исходной воде необходимо перед умягчением проводить обезжелезивание воды.

3.5.1.1.3. Электролитическое получение раствора гипохлорита натрия.

Принцип работы электролизёра, химизм процесса (рис.95) и технические решения по удалению водорода достаточно полно описаны в работах [1] и [2].

Напомним некоторые технические характеристики систем получения раствора NaClO:
- производительность систем от 3 до 96 кг по активному хлору в сутки,
- плотность электрического тока менее 1200 А/м^2,
- концентрация раствора NaCl, поступающего в электролизер – 20 - 30 г/л.

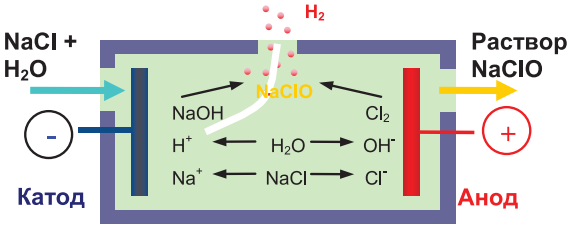


Рис. 95. Получение раствора гипохлорита натрия в электролитической ячейке.

Характеристики конечного продукта – раствора NaClO:
- температура продукта на выходе из электролиза не ниже 35°С;
- концентрация по активному хлору - менее 0,8% (менее 8 г/л);
– значение pH ~ 8 - 8,5;
– удельный вес раствора ~ 1,014;
– период полураспада при температуре продукта ~ 6000 дней;
– температура замерзания ~ –1,1 °С;

Расход реагентов и электроэнергии составляет:
- 3 - 3,5 кг хлорида натрия на1 кг активного хлора;
- 4,5 - 5 кВт на1 кг активного хлора.

3.5.1.1.4. Производственный контроль и обслуживание установки.

С панели управления (рис. 96) осуществляется постоянный контроль, и регулируются следующие параметры:
– расход воды;
– концентрация раствора NaCl;
– сила тока;
– напряжение;
– температура;

В ходе эксплуатации установки, с помощью набора для экспресс-анализа, также проверяется концентрация солевого раствора (по плотности: 1,016 – 1,020 г/см3), концентрация готового продукта (по активному хлору), температура готового продукта, качество умягчённой воды (жёсткость).

Т.к. в процессе эксплуатации установок Selcoperm происходит выделение водорода, то помещения должны иметь соответствующую категорию и оборудоваться приточной и вытяжной системами вентиляции, а также системой контроля и сигнализации водорода (рис. 96).

Водород при смеси с воздухом образует взрывоопасную смесь - так называемый гремучий газ. Наибольшую взрывоопасность этот газ имеет при объёмном отношении водорода и кислорода 2:1, или водорода и воздуха приблизительно 2:5. Также водород пожароопасен. Взрывоопасные концентрации водорода с кислородом возникают от 4 % до 96 % объёмных. При смеси с воздухом от 4 % до 75(74) % объёмных.



Рис. 96. Контроль установки Selcoperm 195-125 с панели управления.

Внутри помещения должен быть нанесен знак, запрещающий курение и использования открытого огня, предупреждающая надпись должна также находиться у входа в помещение.

Рис. 97. Система контроля и сигнализации водорода в воздухе рабочей зоны





Обслуживание установки включает в себя ежедневное, еженедельное, ежемесячное и ежегодное обслуживания, описание которых представлено в руководстве по монтажу и эксплуатации [63]. Наряду с образованием гипохлорита натрия и водорода, в электролизёре идут побочные процессы, обусловленные, наличием остаточных количеств солей жёсткости и следов железа. Эти процессы приводят к тому, что на электродах со временем образуются отложения, в основном карбоната кальция (рис. 98). Отложения на пластинах электродов можно увидеть в виде белого налёта. Но даже если умягчитель неисправен, используется жёсткая вода или соль с повышенным содержанием кальция, конструкция электролизёра позволяет проводить очистку кислотой не чаще, чем при ежегодном обслуживании.

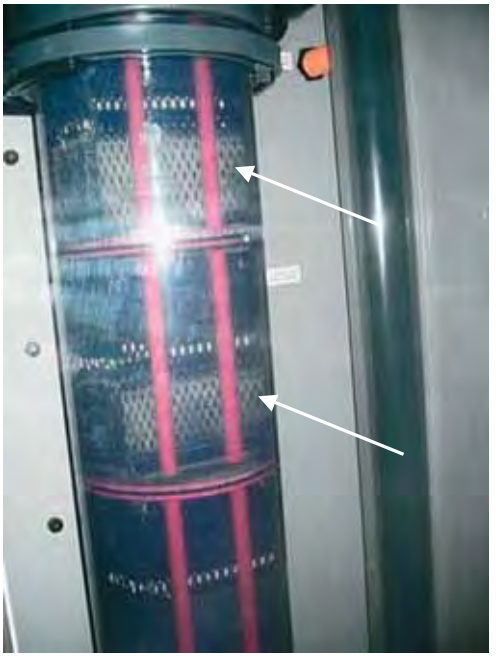


Рис. 98. Отложения карбоната кальция в электролитической ячейке.

Для проведения промывки электролизёра(ов) в состав установки или в состав электролизного цеха входит станция кислотной промывки (см. рис.99).

Для промывки используется качественная соляная кислота (марка не ниже х.ч.) с концентрацией 5 – 7 %. Содержание фтора в кислоте – недопустимо. Допускается использование серной кислоты соответствующего качества.

При проведении работ с кислотами необходимо использовать средства индивидуальной защиты: кислотостойкий костюм (комбинезон), резиновые сапоги (бахилы), резиновые перчатки, маску, противогаз с соответствующими фильтрующими коробками, головной убор. Спецодежда не должна подвертываться и иметь заломов во избежание попадания в них брызг кислоты. Штаны должны носиться поверх обуви. Карманы на спецодежде должны иметь клапаны (см. п. 3.4.2.).

Раствор кислоты прокачивается через электролизёр в течение 5 – 10 минут с помощью дозирующего насоса, входящего в состав станции промывки. **На рабочем месте необходимо иметь 2% раствор соды!**





Рис. 99. Станция кислотной промывки электролизёра:
1 - для установки Selcoperm 195-125;
2 - для установок Selcoperm 195-5000 и 20000

3.5.1.2. Дозирование раствора гипохлорита натрия.

Важной задачей для водоканалов является дозирование и измерение концентрации используемого дезинфектанта – хлора, гипохлорита натрия и др.



Рис. 100. Дозирование раствора гипохлорита натрия с использованием насосов DDI 209

При использовании концентрированных растворов гипохлорита натрия, предпочтительнее использовать насосы DMI 208, DDI 209 с системой Plus^3, для дозирования растворов с концентрацией менее 20 г/л можно использовать насосы типа DMI, DDI, DMS, DME и DMX (см. п. 3.3.6.5. Особенности использования и дозирования гипохлорита натрия).

На рисунке 100 показан бак готового продукта, установленный в поддоне, который снабжён датчиком уровня. Дозирование раствора гипохлорита натрия осуществляется в поток воды с помощью насоса DDI 209 (второй резервный) по аналоговому сигналу от расходомера.

При больших расходах дозирования и высоком противодавлении (более 3-х бар) применяются эксцентриковые винтовые насосы (см. рис. 101) типа BN фирмы Seepex с частотным регулированием.

Раствор из бака хранения готового продукта (1) по линии (2), снабжённой устройством (3) для калибровки насосов, всасывается винтовыми насосами (4) станции вторичного хлорирования (5) и подаётся через клапан поддержания давления (6) и расходомер (7) в линию вторичного хлорирования (8).

Схема обвязки винтового насоса (1), представленная на рисунке 102, обеспечивает его работу с постоянным противодавлением, которое может быть установлено с помощью клапана поддержания давления (2) по манометру (3). Калибровка насоса осуществляется с помощью, предварительно оттарированного, калибровочного цилиндра (4) при закрытом шаровом кране (5) и открытом шаровом кране (6) соединения с атмосферой.

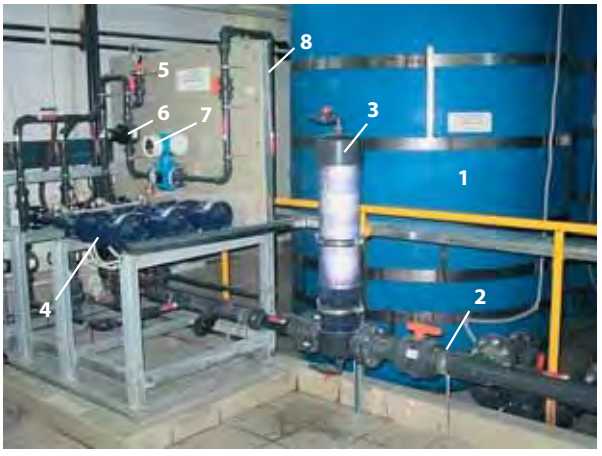


Рис. 101. Дозирование раствора гипохлорита натрия с использованием насосов BN фирмы Seepex.

При увеличении противодавления выше допустимого или при забивке нагнетающей линии (аварийный режим - обозначен красным крестом), открывается предохранительный клапан (7), давление открытия которого устанавливается также по манометру (3) и насос начинает работать по замкнутому контуру.

Данная схема обвязки и установки предохранительного клапана

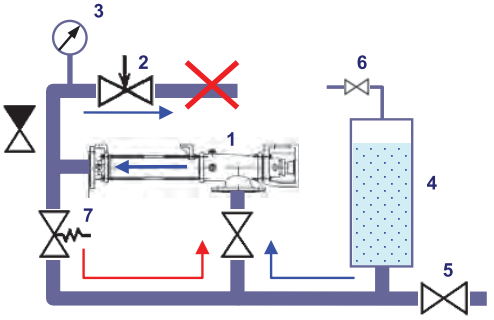


Рис. 102. Схема обвязки винтового насоса

применяется и для других дозирующих станций, где, например, используются мембранные насосы (рис. 103). Однако, плавность подачи винтового насоса, в отличие от мембранных, исключает возникновение гидравлических ударов при аварийном режиме особенно на больших расходах. Проведённая технологическая проверка [64] показала, что при применении технологической схемы, рекомендованной в руководстве по монтажу и эксплуатации насоса DDI 222 (см. рис. 104), т.е. сброс раствора после предохранительного клапана в дополнительную ёмкость или ёмкость с исходным раствором, гидравлических ударов при аварийном режиме не наблюдалось.



Рис. 103. Станция дозирования гипохлорита натрия с использованием мембранных насосов DDI 222.

В схемах, представленных на рисунках 103 и 104, не предусмотрен манометр для настройки давления открытия клапана поддержания давления и предохранительного клапана, а также контроля давления в линии нагнетания в процессе работы установки. Манометр (поз.1, рис. 103), установленный на демпфере пульсации, показывает давление сжатого газа (от минимального P1, до максимального P2) в самом демпфере пульсации и не может служить прибором для настройки этих клапанов.

При проектировании станций дозирования следует учитывать особенности работы мембранных насосов, необходимость настройки дополнительного оборудования и соблюдение требований руководства по монтажу и эксплуатации.

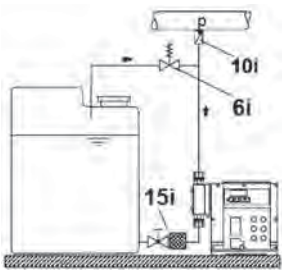


Рис. 104. Рекомендованная схема обвязки насоса и установки предохранительного клапана (DDI 222).

3.5.1.3. Применение и расчёт демпферов пульсаций.

На рисунке 105 представлена диаграмма изменения расхода в течение цикла дозирования для мембранного насоса DME19-6 (установленная производительность 180 мл/час) на линии нагнетания которого установлен клапан поддержания давления, отрегулированный на 3 бара.

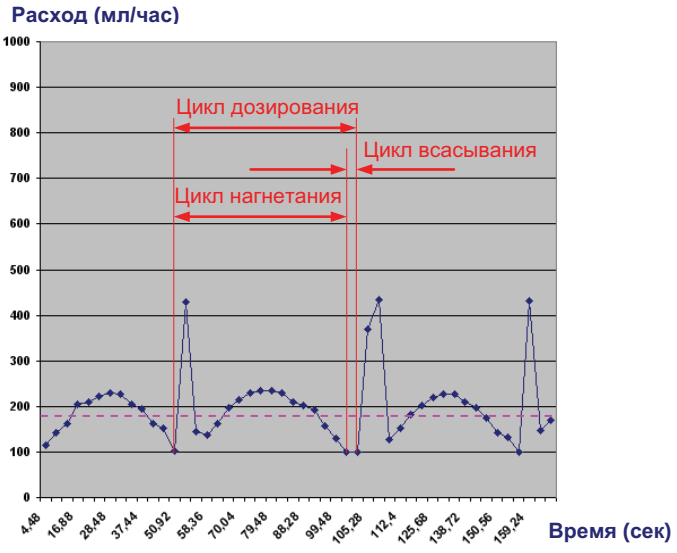


Рис. 105. Диаграмма изменения расхода в течение цикла дозирования для насоса DME19-6 (180 мл/час) с клапаном поддержания давления (3 бар).

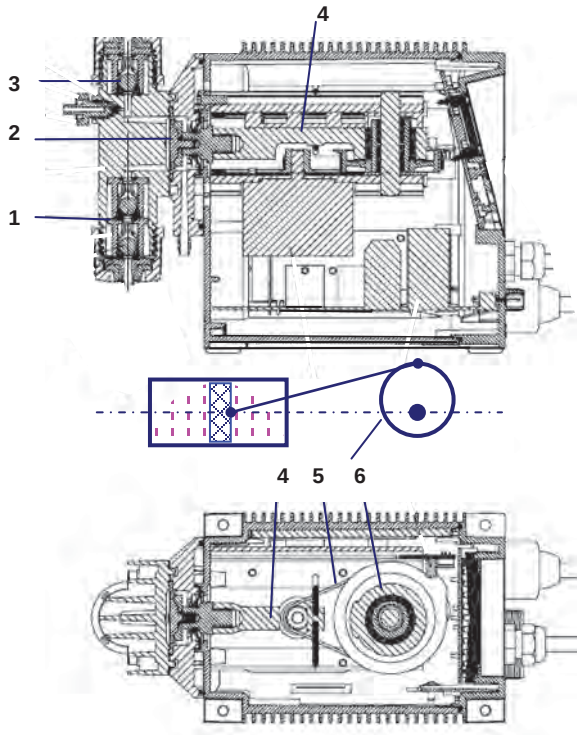


Рис. 106. Чертёж насоса DME19-6 в разрезе.
1 - Клапаны на линии всасывания
2 - Дозирующая мембрана
3 - Клапан на линии нагнетания
4 - Шток
5 - Шкив
6 - Кулачок

Пик в начале цикла нагнетания обусловлен конструкцией дозирующей головки, а именно - наличием шарикового клапана (3) рис. 106. В начале цикла дозирования происходит пиковое увеличение давления необходимое для открытия клапана и как следствие – увеличение расхода. Далее наблюдается резкий спад и синусоидальное изменение производительности, которая достигает своего максимума в середине хода штока (4) соединённого с мембраной (2). Шаговый двигатель обеспечивает разную скорость штока при всасывании и нагнетании, а синусоидальное изменение производительности в цикле нагнетания обусловлено принципом действия кулачкового механизма (6).

Пиковую нагрузку, при работе насоса-дозатора, необходимо учитывать при расчёте трубопровода, который в этом случае должен быть рассчитан по максимальному мгновенному расходу.

Для снятия пиковых нагрузок при использовании насосов такого типа используется демпфер пульсаций.

Демпфер пульсаций (рис. 107) представляет собой емкостной аппарат, выполненный из материала пригодного для использования в конкретной среде, разделённый на две зоны специальной перегородкой **[65]**.

В одной зоне находится газ, обычно ***воздух**** (или азот) под определённым давлением (давление предварительной зарядки демпфера газом «Ро» обязательно должно быть ниже давления в контуре, к которому подключен демпфер), другая зона предназначена для жидкости.

Для изготовления перегородки, разделяющей две среды, используются в основном два материала: каучук (нитрильный - Nitrile, этиленпропиленовый - EPDM, фтороуглеродный - FPM, бутиловый - Butyl, силиконовый и т. д.) или PTFE.

** Атмосферный воздух можно использовать при давлениях ниже 10 бар, а также в тех случаях, когда отсутствует химические реакции между кислородом воздуха и перекачиваемой жидкостью.*

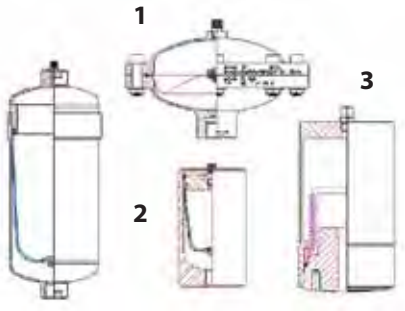


Рис. 107. Демпфер пульсации.
1 – Мембранный.
2 – Камерный.
3 – Сильфонный.

Перегородка из каучука может иметь форму мембраны или камеры, перегородка из ПТФЭ — форму мембраны или сильфона. Названия демпферов соответствуют форме перегородки – камерный демпфер, мембранный или сильфонный, соответственно. Материал и вид перегородки выбираются в зависимости от характеристик контура, к которому подключается демпфер: давления, температуры и агрессивности среды, перекачиваемой в контуре.

Работа демпфера пульсации в гидравлической линии с мембранным или поршневым дозирующим насосом должна стабилизировать переменный и пульсирующий поток в каждом цикле дозирования такого типа насосов.

Главная задача, это дозирование постоянного объема жидкости в течение одного полного цикла независимо от сопротивления потока и давления.

При использовании демпфера пульсаций объем жидкости, подаваемый насосом за один цикл дозирования, делится на две части: одна поступает в контур, другая — в демпфер пульсаций. Этот объем жидкости сразу же возвращается в контур во время цикла всасывания насоса. Обозначим количество жидкости, поступающее в демпфер и выходящее из него в каждом цикле через «dv».

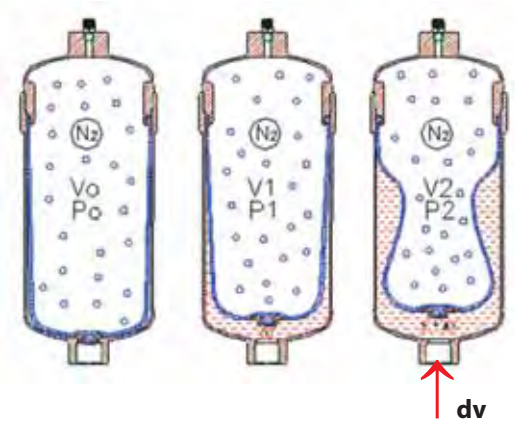


Рис. 108. Принцип работы демпфера пульсации.

При поступлении в демпфер объема жидкости «dv», (см. рис. 108) объем газа, заполняющего демпфер, уменьшится, а его давление возрастет. Сумма конечного объема газа и объема жидкости, поступившей в демпфер, будет равна начальному объему газа. Начальный объем газа равен полному объему или вместимости демпфера. Требуемый объем демпфера неизвестен и подлежит расчету. Он зависит от характеристик насоса. Обозначим объем демпфера через «Vo».

Тогда можно записать: **V2 + dv = Vo**, (V2 — конечный объем газа).

Каждый демпфер характеризуется постоянной, зависящей от давления зарядки демпфера газом и его объема:

Po • Vo = constant

Если при работе вся поступившая в демпфер жидкость, выходит из него в каждом цикле, то в этом случае возможно преждевременное повреждение камеры или перегородки при ударе установленной на ней вставки о дно демпфера. Чтобы этого не происходило, в демпфере оставляют неиспользуемый объем жидкости «v».

Для этих условий можно записать следующую формулу:

V2 + dv + v = Vo

Обычно этот объем принимается равным 10% полного объема демпфера. Тогда предыдущую формулу можно записать в виде:

V2 + dv + 0,1Vo = Vo; отсюда получим **Vo = (V2 + dv)/0,9**

Для расчета объема демпфера необходимы следующие исходные данные:
«dv» - объем жидкости, который должен остаться в демпфере;
«P1» и «P2» — минимальное и максимальное допустимое давление в контуре, соответственно.

Пример 11: *Пусть теоретическое или рабочее давление в нагнетательной линии насоса равно Pt, а допустимые остаточные пульсации составляют ± 5% от этого давления, тогда P1 и P2 можно рассчитать по формулам:*

$P1 = Pt - (5/100) \cdot Pt$ и $P2 = Pt + (5/100) \cdot Pt$

Зная значения dv, P1 и P2, можно рассчитать объем демпфера «Vo».
В соответствии с законом Бойля для изотермического сжатия газа можно записать следующее соотношение:

$Po \cdot Vo = P1 \cdot V1 = P2 \cdot V2 = Constant.$ (1)

если $V1 = Vo - v$ и $v = 0,1 \cdot Vo$
то $V1 = 0,9 \cdot Vo$ (2)
и $V2 = V1 - dv$ (3)
из (1) и (2) получим $Po = 0,9 \cdot P1$ (4)

Из уравнений (1), (2), (3) и (4) следует:

$Po \cdot Vo = P2 \cdot V2;$

$\underline{0,9P1 \cdot Vo} = P2 \cdot (V1 - dv) = \underline{P2\,(0,9Vo - dv)}$

из подчеркнутых соотношений получим окончательную формулу

$$Vo = \frac{P2 \cdot dv}{0,9\,(P2 - P1)} \quad (5)$$

Это теоретическая упрощенная формула для расчета объема демпфера в зависимости от dv, P1 и P2. Использованная выше формула (1) не соответствует реальности, так при (быстром) сжатии газа его температура увеличивается, и наблюдается дальнейшее повышение давления, а при расширении температура газа падает, вызывая дополнительное снижение давления. Это корректируется введением в уравнение (5) величины g (отношение удельных теплоемкостей газа при постоянном давлении и объеме), которая для большинства газов равна 1,41. Это эмпирическая величина. На практике можно принять g = 1,25. Тогда уравнение (5) запишется следующим образом:

$$Vo = 1{,}25 \frac{P2 \cdot dv}{0{,}9\,(P2 - P1)} = 1.39 \frac{P2 \cdot dv}{P2 - P1}$$

Эта формула может быть использована для расчётов демпферов пульсаций в большинстве случаев. Объём демпфера пульсации, рассчитанный по этой формуле, может отличаться от объёма стандартного демпфера, выпускаемого изготовителем*. При выборе стандартного демпфера рекомендуется использовать демпферы меньшего объема, чем полученного расчётным путём.

** **Примечание:** При расчётах не учитывалось влияние изменений температуры перекачиваемой жидкости и окружающего воздуха. Они приведут к изменению давления зарядки, которая проводится при 20 °C. Изменение температуры на 10°C приведет к изменению давления газа на ~3%.*

В любом гидравлическом контуре давление на выходе насоса зависит от расхода, длины и диаметра трубопровода, вязкости жидкости, шероховатости внутренней поверхности трубопровода.

При движении в трубе скорость жидкости изменяется по сечению (рис. 108 (а). По оси трубы скорость максимальная, а вблизи стенки она приближается к нулю.

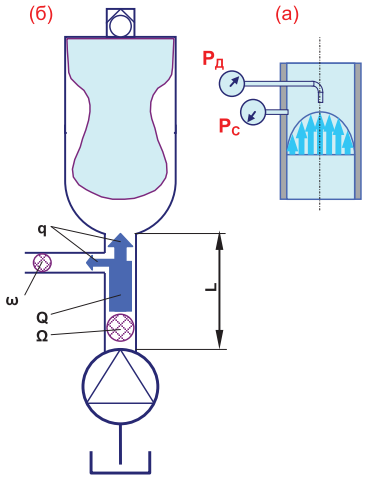


Рис. 109. Оптимальная установка демпфера пульсаций.

При увеличении средней скорости жидкости разность между динамическим давлением ($Р_д$), измеренным в направлении течения жидкости, и статическим давлением (РС), измеренным перпендикулярно направлению течения жидкости, возрастает.

На рисунке 109 (б) показаны оптимальный вариант установки демпфера и величины, определяющие эффективную работу системы дозирования:

ω – площадь сечения трубопровода, рассчитываемое по среднему расходу;

q - средний расход;

Ω – площадь сечения короткого участка трубопровода, рассчитываемого по максимальному мгновенному расходу;

Q - максимальный мгновенный расход;

L - минимально возможное расстояние между насосом и демпфером.

В 99% случаев промышленного применения выполнение следующих рекомендаций обеспечит высокую эффективность работы демпфера.

1) Демпфер необходимо устанавливать так, чтобы его ось совпала с осью выходного патрубка насоса.

2) Расстояние между выходным патрубком насоса и присоединительным штуцером демпфера должно быть как можно меньше.

3) Диаметр участка трубопровода между насосом и демпфером рассчитывается по максимальной мгновенной подаче насоса.

4) Диаметр участка трубопровода от демпфера до контура рассчитывается по среднему расходу.

При установке демпфера на большом расстоянии от насоса на отводе, диаметр которого меньше диаметра основного контура, эффективность демпфера значительно уменьшается.

На рисунке 110 представлена типовая схема установки дозирующего оборудования, в том числе и демпферов пульсаций, как на нагнетающей линии, так и на линии всасывания. На линии всасывания дозируемая среда подвержена воздействию высоких ускорений, при слишком больших значениях которого, может наблюдаться разрыв потока жидкости (кавитация). Демпферы пульсаций на всасывающей стороне обеспечивают формирование однородного потока среды даже в подобных условиях.

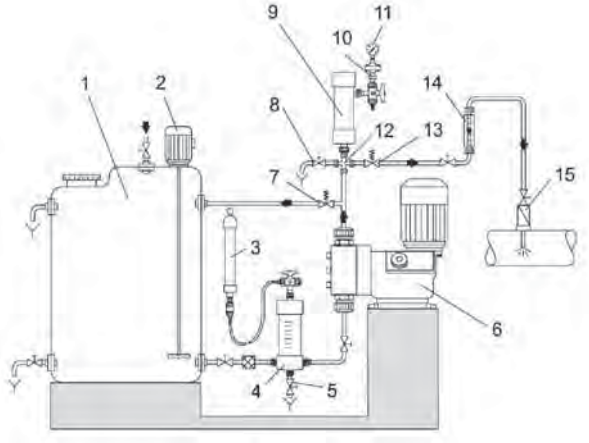


Рис. 110. Типовая схема установки дозирующего оборудования.

1 – Резервуар.
2 – Перемешивающее устройство.
3 – Всасывающее устройство.
4 - Демпфер пульсаций на стороне всасывания без разделительной диафрагмы.
5 – Сливной кран.
6 – Насос-дозатор.
7 – Предохранительный клапан.
8 - Сливной кран.
9 - Демпфер пульсаций на стороне всасывания с разделительной диафрагмой.
10 – Разделительная мембрана.
11 – Манометр.
12 – Крестовина.
13 – Клапан поддержания давления.
14 – Инжекционный клапан.

3.5.1.4. Измерение концентрации остаточного активного хлора.

Измерение концентрации остаточного активного хлора в лабораториях Водоканалов производится по ГОСТ 18190-72 «Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора». Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 определение концентрации остаточного хлора проводится лабораторией водоканала - не реже одного раза в час, остальные реагенты не реже одного раза в смену.



Рис. 111. Измерение свободного остаточного хлора с использованием анализатора Conex DIA–1 и ячейки AQC D1 на Подольском водоканале.

3.5.1.4.1. Измерение концентрации свободного остаточного активного хлора.

Использование анализаторов типа Conex DIA–1(2; 2Q) (рис. 111), а также DIS-D с измерительными ячейками AQC D1/D2/D3 позволяет вести постоянный контроль остаточного свободного хлора, значения pH или ОВП (кроме DIS-D).

Применение того или иного анализатора определяется стабильностью потока воды, применяемым дезинфектантом, наличием аминов/аммиака в воде или применением процесса хлораммонизации, необходимостью контролировать несколько параметров, вести процесс регулирования измеряемых параметров (2-х или 3-х позиционный контроллер, комбинированный контроллер), а также стоимостью оборудования.

Основные параметры анализаторов типа Conex DIA и Conex DIS представлены в таблице 55.

Таблица 55

Наименование	Conex DIA-1	Conex DIA-2		Conex DIA-2Q		Conex DIS-C	Conex DIS-PR	Conex DIS-D
Количество контролируемых параметров	1	2		2		1	1	1
Параметр 1 (PG1)	pH; ОВП; СвАХ*; ClO_2; O_3; H_2O_2; CH_3COOH F^-	СвАХ*; ClO_2; O_3; H_2O_2;		СвАХ*; ClO_2; O_3; H_2O_2; H_3COOOH		Электропро-водимость: - Кондукто-метрическое измерение; - Индукционное измерние	pH; ОВП;	СвАХ*; ClO_2; O_3;
Параметр 2 (PG2)	-	pH		pH; ОВП; F^-		-	-	-
Количество беспотен-циальных реле управления устанавливаемое на:	2	PG1	PG2	PG1	PG2	2	1	1
		1	1	1	1			
Концевой выключатель	+	+	+	+	+	+	+	+
2-х позиционный контроллер:								
- P / PI / PID	+	+	+	+	+	P / PI	P / PI	P / PI
- импульсный	+	+	+	+	+	+	+	+
- частотно-импульсный	+	+	+	+	+	+	+	+
3-х поз. контроллер	+	-	-	-	-	-	-	-
Контроллер уст. значения	+	+	+	+	+	+	+	+
Пропорциональный контроллер	-	-	-	+	+	+	+	+
Комбинированный контроллер	-	-	-	+	+	-	-	-
Аналоговый непрерывный контроллер	1	1	1	1	1	+	+	+
Температура эксплуатации, °C	от 0 до +50							
Температура хранения и транспортировки, °C	от -20 до +65							
Допустимая относительная влажность воздуха	Максимально 90% при 40°C (без конденсации)							

* СвАХ – свободный активный хлор.



Рис. 112. Ячейки AQC для измерения остаточного свободного хлора:
D1 - Для напорной линии с очищающим мотором.
D2 - Для напорной линии с гидромеханической очисткой измерительного электрода.
D3 - Для безнапорной линии с гидромеханической очисткой измерительного электрода.

Выбор той или иной измерительной ячейки также определяется условиями эксплуатации. Для измерения остаточного свободного хлора предлагаются следующие ячейки, представленные на рис. 112.

Подробное описание состава и устройства измерительных ячеек представлены в соответствующих руководствах по монтажу и эксплуатации [66, 67, 68], а также в [15].

Опыт работы показывает, что использование ячеек с с гидромеханической очисткой измерительного электрода предпочтительнее чем с использованием очищающего мотора. Здесь можно указать следующие причины:

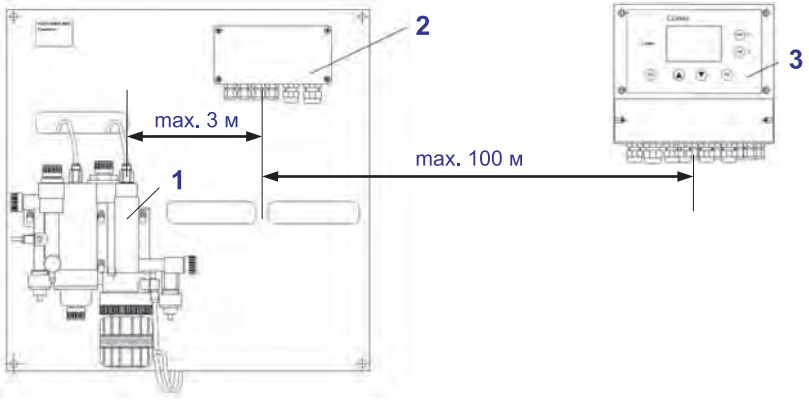


Рис. 113. Максимально допустимые расстояния между измерительной ячейкой AQC (D1/D2/D3) (1), интерфейсом датчика (2) и анализатором Conex DIA (3).

- при постоянной работе происходит разогрев самого очищающего мотора, и анализатор выдаёт сигнал «ОШИБКА ОЧИЩАЮЩЕГО МОТОРА». Сбросить эту «ошибку» можно только отключив команду «КОНТРОЛЬ ОЧИЩАЮЩЕГО МОТОРА»;
- в системах с переменным расходом воды или при недостатке давления может прекратиться подача воды на ячейку и произойти разогрев воды в камере измерительного электроде и электрода сравнения;
- также разогрев происходит при проведении калибровки электрода pH, когда перекрывается подача воды на измерительную ячейку.

При невозможности размещения измерительной ячейки в непосредственной близи (≤ 3 м) от анализатора применяется потенциостатическая измерительная ячейка AQC с интерфейсом датчика (рис. 112). При этом максимально допустимая длина кабеля между измерительной ячейки AQC и интерфейсом датчика составит не более 3 м, а между интерфейсом датчика и анализатором Conex DIA не более 100 м.

3.5.1.4.2. Измерение концентрации общего остаточного активного хлора.

При использовании водоканалами процесса хлораммонизации или при наличии в воде ионов аммония применима система для измерения общего остаточного хлора (ООХ) (см.п. 3.5.2.2. рис. 120). Если в процессе измерения и регулирования концентрации ООХ необходимо вести измерение или корректировку pH, то данную систему необходимо дополнить проточным держателем электрода pH (рис. 114).

Проба воды из трубопровода (1) проходит через проточный держатель (2), в котором установлен электрод измерения pH (3), а затем по гибкому шлангу поступает в систему (4) измерения общего хлора состоящую из трубопроводной арматуры (5) измерительной ячейки D4 (6), оборудованной очищающим мотором (7) и электродом сравнения (8). Одновременно в ячейку (6) из двух канистр (9) с помощью двух перистальтических насосов (10) через систему трёхходовых кранов (11) подаются реагенты. Измеренный сигнал общего хлора и значения pH поступают на анализатор типа Conex DIA (12) по кабелям (13) и (14) соответственно. Управление станциями дозирования раствора гипохлорита натрия (15) и соляной кислоты (16) осуществляется анализатором по кабелям (17) и (18) соответственно.

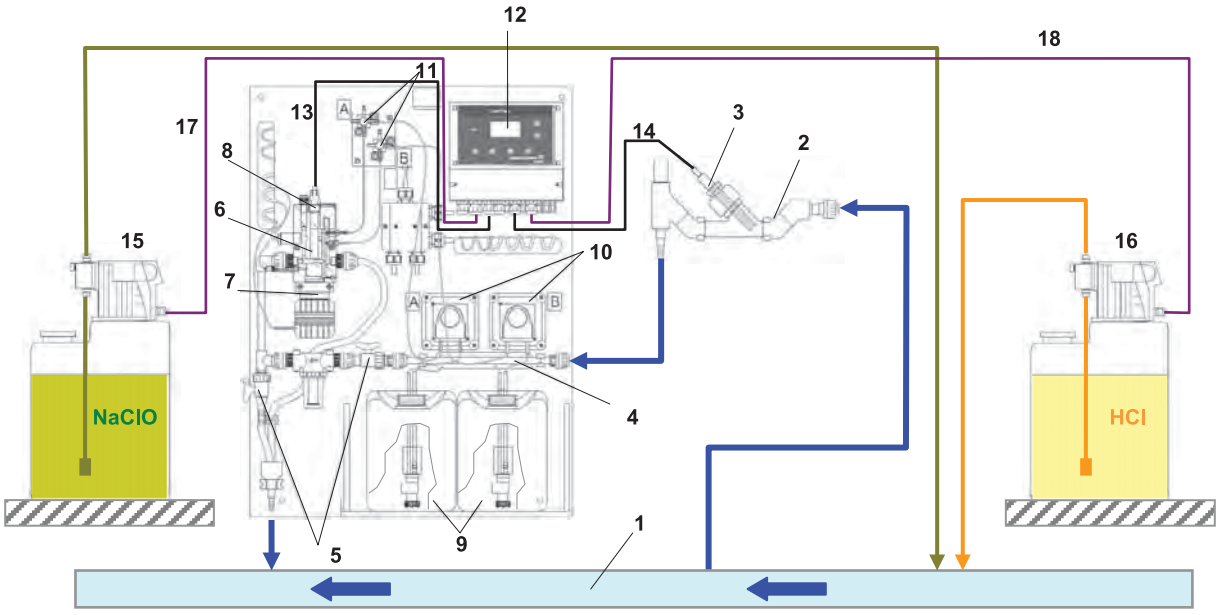


Рис. 114. Принципиальная схема измерения и регулирования общего остаточного хлора с измерением и корректировкой pH.

Данная схема применима также для проведения процесса дезинфекции и корректировки pH в бассейнах. Особенно это актуально для поддержания необходимой концентрации остаточного хлора в ваннах, предназначенных для детей.

Одной из проблем, возникающей при проектировании или при подборе оборудования является соблюдение расстояния между контрольно-измерительным и исполнительным оборудованием, с учётом вида их коммутирования и особенностями прокладки этих коммуникаций.

На таких объектах как водоканалы очень часто приходится разносить контрольно-измерительное оборудование, насосы дозаторы, аналоговые или импульсные расходомеры и пр. на довольно большие расстояния. Это расстояние может влиять и на выбор вида управления или регулирования насосом и, соответственно, на выбор самого оборудования. На рисунках 115 и 116 представлены основные виды оборудования с указанием расстояний для разных видов управления.

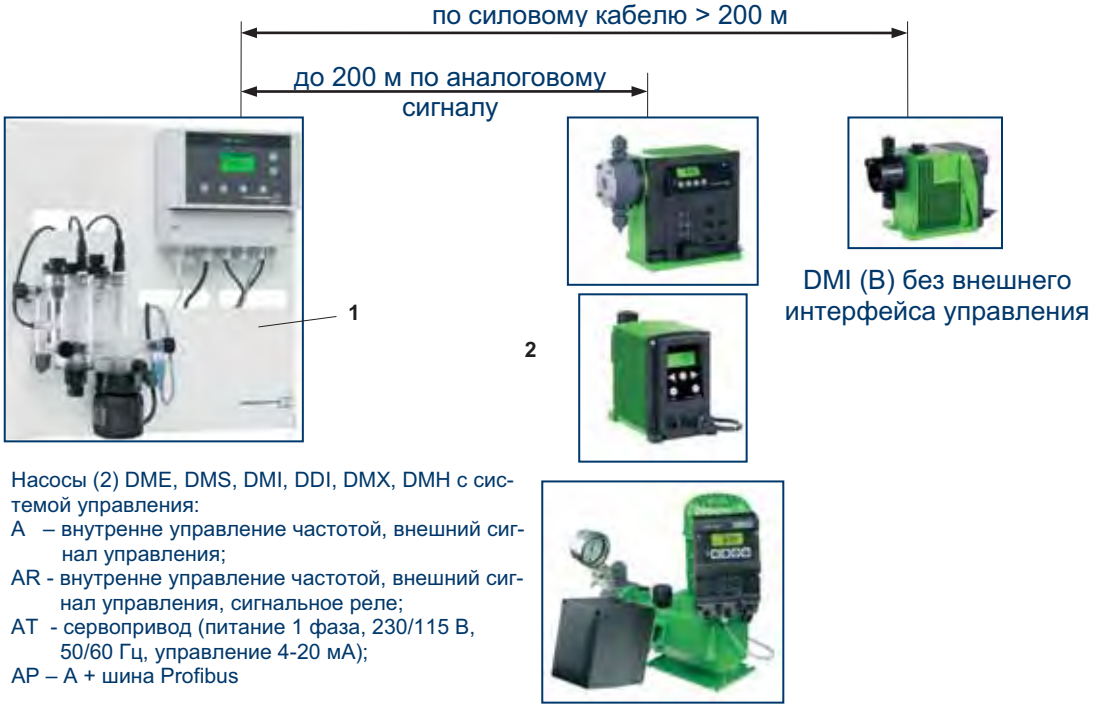


Рис.115. Максимально допустимые расстояния между контрольно-измерительной системой на базе анализатора Conex (1) и дозирующими насосами (2) в зависимости от способа регулирования.

Допустимые длины соединяющих кабелей для расходомеров указаны в их руководствах по монтажу и эксплуатации. Там же имеется информация о факторах влияющих на точность показаний. Для электромагнитной системы измерения потока Proline Promag 50P, 53P, представленной на рисунке 116, показана зависимость максимально допустимой длины соединяющих кабелей от электрической проводимости перекачиваемой среды.

Измерение расхода деминерализованной воды возможно при минимальной проводимости = 20 µS/cm (мкС/см). Заштрихованная область - допустимый диапазон для средней проводимости.

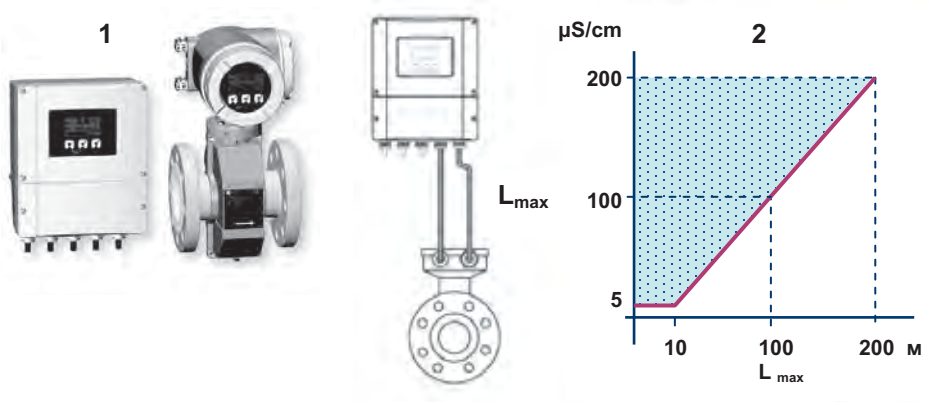


Рис.116. Внешний вид электромагнитной системы измерения потока Proline Promag 50P, 53P (1).
Зависимость максимально допустимой длины кабеля от электропроводимости перекачиваемой среды (2).

Чтобы гарантировать точность передачи сигнала контрольно-измерительного оборудования при достаточном удалении, при монтаже необходимо выполнить следующие требования:

• Прокладывание кабеля необходимо осуществить в отдельной трубе. Исключить движение и вибрацию кабеля, если величина измеряемого параметра близка к минимальному значению.

• Маршрут кабеля должен проходить, минуя электрические механизмы и элементы переключения напряжения.

• Гарантируемый равный потенциал между датчиком и передающим устройством.

3.5.2. Бассейны.

3.5.2.1. Особенности эксплуатации бассейнов.

В отличие от рек, прудов и озёр, где происходит естественный процесс биологической очистки воды, искусственно построенные плавательные бассейны не содержат в достаточном количестве различных симбиотических микроорганизмов. При попадании патогенных микроорганизмов, передаваемых людьми, в естественную среду, они сталкиваются с неидеальными условиями для развития - борьба за существование, недостаток питательных веществ, воздействие низких температур, метаболические процессы других организмов. Всё это создаёт условия не возможности создания колоний, которые могли бы вызвать эпидемию и инфицирование. Плавательные бассейны, по сравнению с естественной средой – идеальная среда для развития неблагоприятной микробиологической среды для человека. Каждый человек, посетивший бассейн, вносит в воду от 300 до 400 миллионов бактерий.

В таблице 56 представлен перечень заболеваний инфекционной природы, которые могут передаваться через воду плавательных бассейнов [69].

Таблица 56

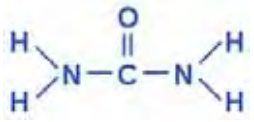
№	Заболевания	Степень связи с водным фактором
1	Аденовирусная фаринго-конъюнктивальная лихорадка	высокая
2	Эпидермофития («чесотка пловцов»)	
3	Вирусный гепатит А	существенная
4	Коксаки инфекция	
5	Дизентерия	
6	Отиты, синуситы, тонзиллиты, конъюктивиты	
7	Туберкулез кожи	
8	Грибковые заболевания кожи	
9	Легионеллез	
10	Энтеробиоз	
11	Лямблиоз	
12	Криптоспоридиоз	
13	Амебный менингоэнцефалит	возможная
14	Полиомиелит	
15	Трахома	
16	Контагиозный Моллюск	
17	Гонорейный вульвовагинит	
18	Аскаридоз	
19	Трихоцефалез	
20	Острыне сальмонеллезные гастроэнтериты	
21	Стронгилоидоз	

В связи с тем, что представленные грибковые, вирусные, бактериальные и паразитарные микроорганизмы вступают в контакт с человеком, возникает очень высокая вероятность инфицирования.

Ускоренному метаболизму микроорганизмов, их размножению и увеличению численности до колоний, способных вызывать эпидемиологическое заражение, способствуют также благоприятная среда и относительно высокие температуры воды (24 - 32°С).

Кроме микроорганизмов в воду бассейна с каждым купальщиком поступает около 0,5 г. органических материалов в виде отмерших частиц кожи, кожного жира, пота, содержащего амины, косметики и т.п. Не исключается также внесение в воду бассейна продуктов жизнедеятельности человека в виде ***мочевины****.

** **Мочевина** - диамид угольной кислоты (он же карбамид $(NH_2)_2CO$).*



Человек выделяет в сутки 25 – 30 г мочевины в основном в виде мочи (1 – 1.5 литра). При объёме мочевого пузыря 250 – 500 мл за один раз в воду бассейна может попасть 6.25 г мочевины, что переведёт в связанное состояние ≈ 18 г свободного хлора. При норме свободного хлора 0,3 - 0,5 мг/л это соответствует 36 – 60 м³ воды, т.е. в этом объёме воды остаточного свободного хлора находиться не будет и, значит, во всём бассейне концентрация свободного хлора упадёт. В то же время концентрация связанного хлора будет неуклонно расти. В СанПиН 2.1.2.568-96 устанавливается концентрация общего остаточного хлора на уровне 0,8 – 1,2 мг/л.

Ниже приведена формула расчёта времени (Т час) превышения максимальной концентрации общего остаточного хлора (1,2 мг/л) при условиях:

- *Объем бассейна $V_{БАС}$ — 1000 м³*
- *Замена воды $V_{ЗАМ}$ — 5 м³/час*
- *Количество активного хлора перешедшего в связанное состояние, $Q_{СвХ}$ — 18 г/за 8 часов или 2.25 г/час*
- *Норма свободного активного хлора, $C_{СвАХ}$ (макс.) — 0,5 мг/л*
- *Норма общего остаточного хлора, $C_{ООХ}$ (макс.) — 1.2 мг/л*

$$T = \frac{C_{ООХ} - C_{СвАХ}}{Q_{СвХ} / V_{БАС} \, (1 - V_{ЗАМ} / V_{БАС})} = \frac{1,2 - 0,5}{2,25 / 1000 \cdot (1 - 5 / 1000)} = 312 \text{ час}$$

Подставляя в формулу количественные характеристики бассейна, необходимые концентрации свободного и общего остаточного хлора, а также количество несанкционированных попаданий в воду бассейна продуктов жизнедеятельности человека, получаем, что через 312 часов эксплуатации весь остаточный свободный хлор перейдёт в связанное состояние. Дальнейшее добавление свободного активного хлора приведёт к превышению концентрации общего остаточного хлора и невозможности эксплуатации бассейна.

Каждый из объектов имеет свою специфику дезинфекции, отличающую его даже среди однотипных, выполненных по одному проекту. Небольшая разница в составе воды, реагенты и оборудование от разных производителей, небольшие изменения в технологической схеме и технологии могут привести к тому, что процесс дезинфекции на этих объектах будут отличаться существенным образом.



Рис. 117. Многофункциональный анализатор DIP

Так, например, в бассейнах Санкт-Петербурга используется водопроводная вода, прошедшая процесс хлораммонизации, а в бассейнах Белгородской области, водопроводная вода характеризуется относительно высоким положительным индексом Ланжелье, поэтому: в первом случае проблематично использование систем измерения свободного хлора, а во втором случае проблематично использование вообще любых систем без стабилизационной обработки воды.

Даже в рамках одного объекта (бассейна), кроме разных требований к дезинфекции, например, «детской ванны» (0,1-0,3 мг/л по свободному остаточному хлору) и «общей ванны» (не менее 0,3 – не более 0,5 мг/л) необходимо учитывать особенности детского организма – невозможность самоконтроля, и, как следствие, переход остаточного свободного хлора в связанное состояние.

3.5.2.2. Измерение концентрации остаточного свободного и общего активного хлора.

Измерение концентрации остаточного активного хлора в лабораториях бассейнов производится по ГОСТу 18190-72 «Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора» с метилоранжем и общего остаточного хлора йодометрическим методом.

Специально для бассейнов фирмой Grundfos разработан многофункциональный анализатор DIP (Dosing Instrumentation Pool)
(рис. 117), который измеряет до трёх параметров воды и регулирует два параметра одновременно.
DIP одновременно измеряет :

- свободный остаточный хлор/диоксид хлора /остаточный озон;
- значение pH;
- окислительно-восстановительный потенциал (ОВП).

и регулирует два параметра:

- свободный остаточный хлор/диоксид хлора/остаточный озон;
- значение pH.

На рисунке 118 представлена Система водоподготовки и дезинфекции воды в оздоровительно-спортивном комплексе (г. Старый Оскол).

Измерения свободного активного хлора и pH проводится с использованием анализатора DIP и проточной измерительной ячейки AQC D2.

Для дозирования гипохлорита натрия, серной кислоты и коагулянта – раствора сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) применены цифровые насосы типа DDI 209, работающие в аналоговом режиме.



Рис. 118. Система водоподготовки и дезинфекции воды в бассейне (г. Старый Оскол).



Рис. 119. Оздоровительный комплекс г. Красноярск «Бобровая падь».

Для измерения концентрации озона используется анализатор DIA - 1 с проточной очной измерительной ячейкой AQC D2.

Практически такая же система применена на оздоровительном комплексе «Бобровая падь» в г. Красноярске (рис. 119).

Применение подобных систем на воде содержащей аммиак, хотя бы в допустимых количествах (до 2 мг/л по азоту) – проблематично, из-за образования хлораминов.

При использовании процесса хлораммонизации или при загрязнении воды мочевиной свободный остаточный хлор взаимодействует с аммиаком (аминами), растворённым в воде (119) и переходит в связанное состояние (120).

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH \qquad (119)$$

$$NH_4OH + NaClO = NH_2Cl + NaOH + H_2O \qquad (120)$$

При дальнейшем дозировании гипохлорита натрия увеличение концентрации свободного хлора не происходит т.к. идёт образование дихлораминов и трихлораминов:

$$NH_2Cl + NaClO = NHCl_2 + NaOH \qquad (121)$$

$$NHCl_2 + NaClO = NCl_3 + NaOH \qquad (122)$$



Рис. 120. Компактная система для измерения общего хлора 314 – 310

Подобная ситуация может привести к тому, что настроенный на поддержание определённой концентрации свободного хлора регулятор анализатора будет вырабатывать максимальный регулирующий сигнал и насос-дозатор будет работать с максимальной производительностью. При замкнутом водообороте, который существует в бассейнах, будет происходить увеличение концентрации связанного, а значит и общего хлора, и, при определённых условиях, его концентрация может превысить максимально допустимую – 1.2 мг/л.

Для бассейнов, которые используют хлораммонизированную водопроводную воду или артезианскую воду содержащую аммиак, применима компактная система для измерения общего хлора 314 – 310, представленная на рис. 120.

Система состоит из анализатора типа Conex® DIA-1 или Conex® DIA-2Q (1), измерительной ячейки D-4 (2), двух перистальтических насосов (3 и 4) для дозирования реагентов (реагент «А» (6) -буферный раствор pH = 4.5 и реагент «В» (7) раствор иодида калия KJ), двух кранов подачи реагентов (5) и системы подачи и слива воды (8).

Определение общего остаточного хлора в измерительной ячейке (Cl_2, HClO, ClO^-, NH_2Cl, $NHCl_2$ и NCl_3) основано на выделении йода (J_2) при добавлении к подкисленной буферным раствором воде иодида калия.

Добавление ацетатного буферного раствора с pH = 4,5 в этом случае необходимо для того, чтобы убрать из раствора хлор в виде Cl_2, который существует в более «кислых» областях и взаимодействует с иодидом калия в соотношении 1 : 1, в то время как в остальные формы активного хлора взаимодействуют в соотношении 1 : 2.

Применение данной системы позволяет вести процесс измерения и регулирования общего остаточного хлора и дозирования хлорсодержащего дезинфектанта.

3.5.2.3. Примеры использования разных схем подключения оборудования.

В зависимости от используемого дезинфектанта (хлор, гипохлорит натрия и т.п.), состава воды, применяемого контрольно-измерительного оборудования, размещения и удалённости оборудования от реагентов и контролируемой воды – возможны разные варианты подключения оборудования и управление или регулирование процессом.

3.5.2.3.1. Дозирование гипохлорита натрия и корректировка pH с использованием регулятора импульсной частоты.

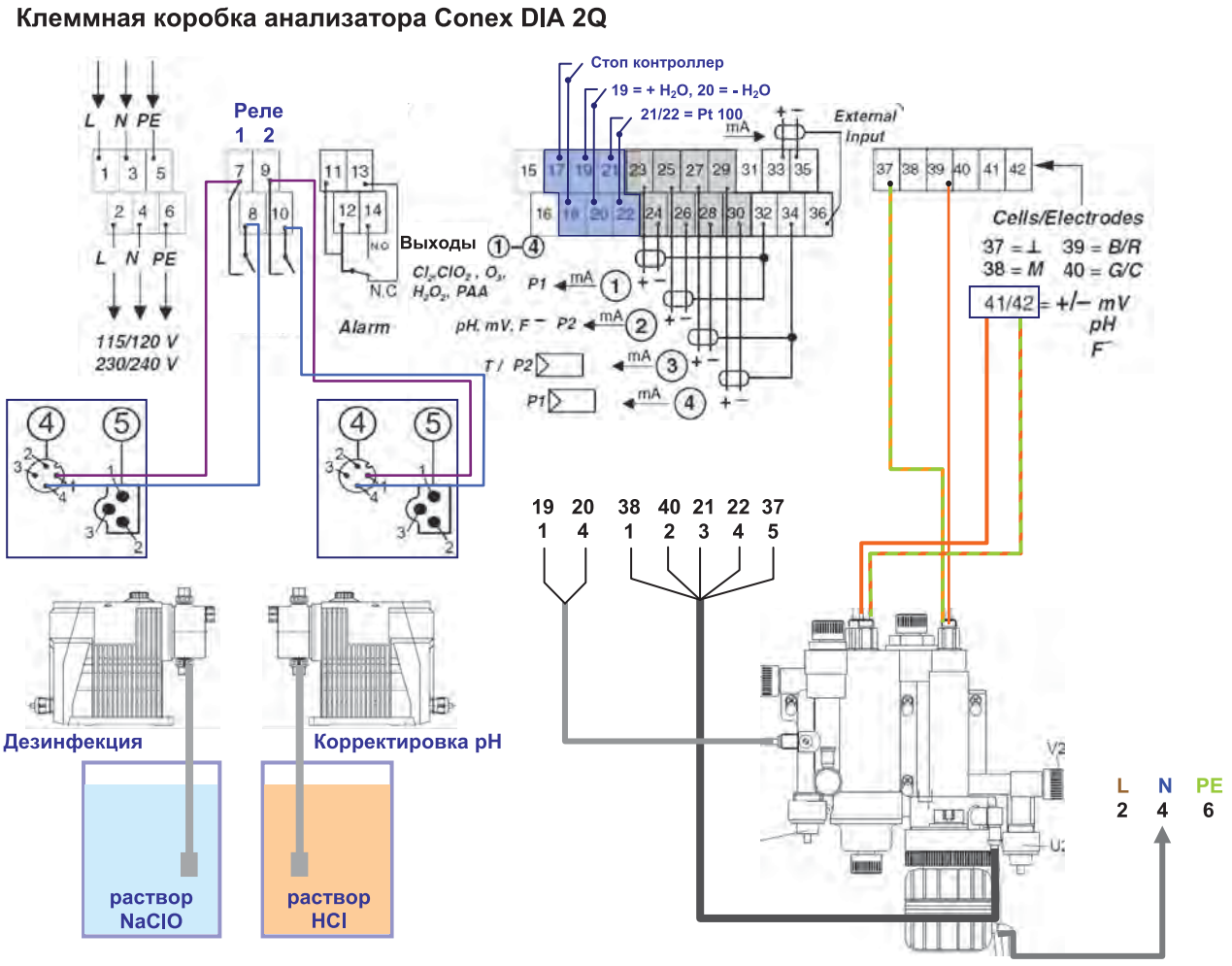


Рис. 121. Дозирование гипохлорита натрия и корректировка pH (дозирующие насосы DMI) с использованием регулятора импульсной частоты (настройка контактов).

Цветовая индикация проводов измерительной ячейки:

1 – Коричневый;

2 - Белый

3 - Черный

4 - Синий

5 - Экран

3.5.2.3.2. Дозирование гипохлорита натрия и корректировка pH с использованием комбинированного регулятора (непрерывное регулирование по аналоговому сигналу).

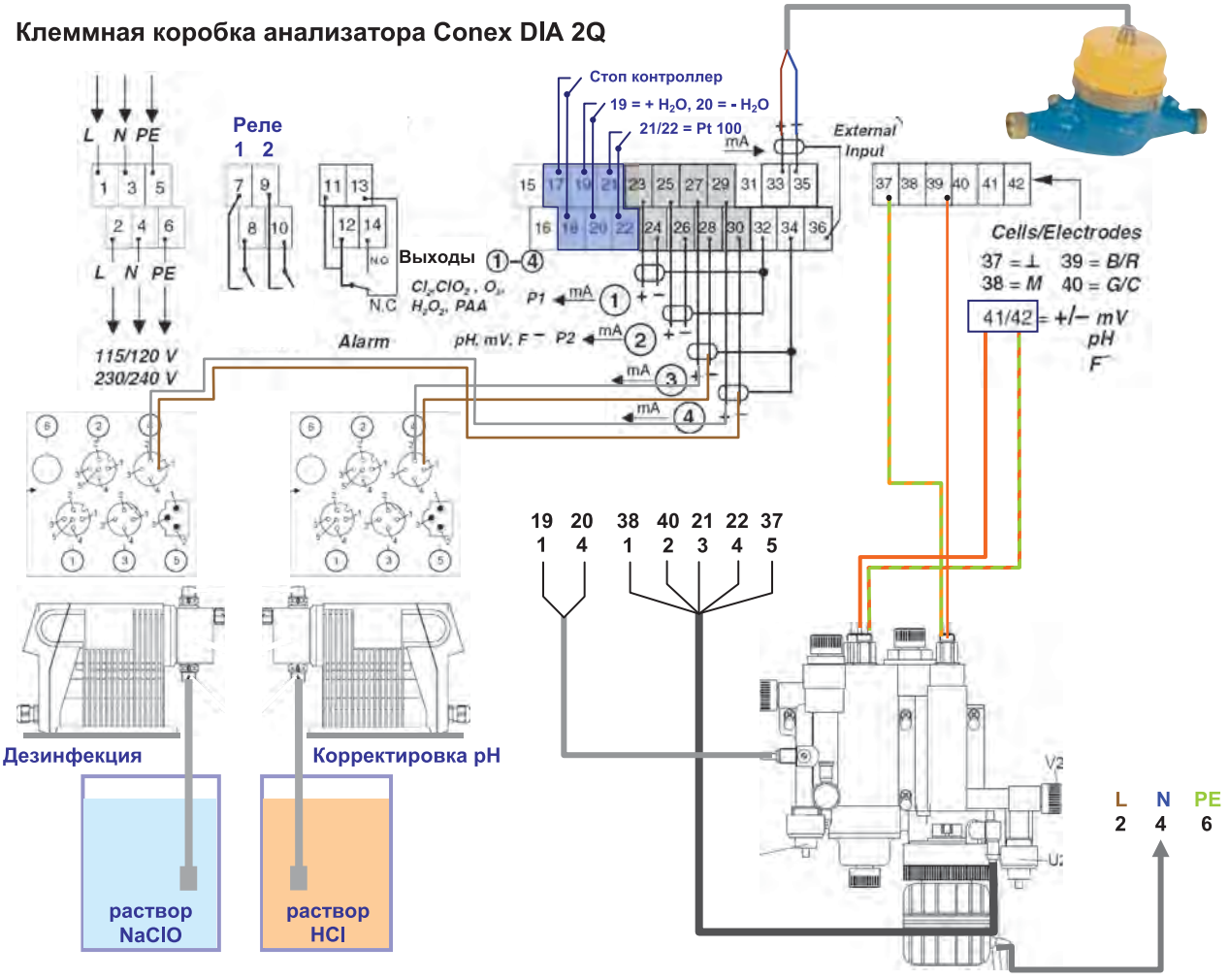


Рис. 122. Дозирование гипохлорита натрия с использованием комбинированного регулятора (по расходу и по значению остаточного хлора) и корректировка pH (непрерывное регулирование по аналоговому сигналу). Применены насосы дозаторы типа DDI 209.
Цветовая индикация проводов измерительной ячейки:
1 – Коричневый; 2 – Белый; 3 – Черный; 4 – Синий; 5 – Экран.

Данная схема особенно применима в условиях переменного качества воды (потребление активного хлора сильно меняется во времени) и непостоянного расхода воды.

3.5.2.3.3. Дозирование гипохлорита натрия с использованием межимпульсного регулятора (электропитание вкл/выкл).

Клеммная коробка анализатора Conex DIA 2Q

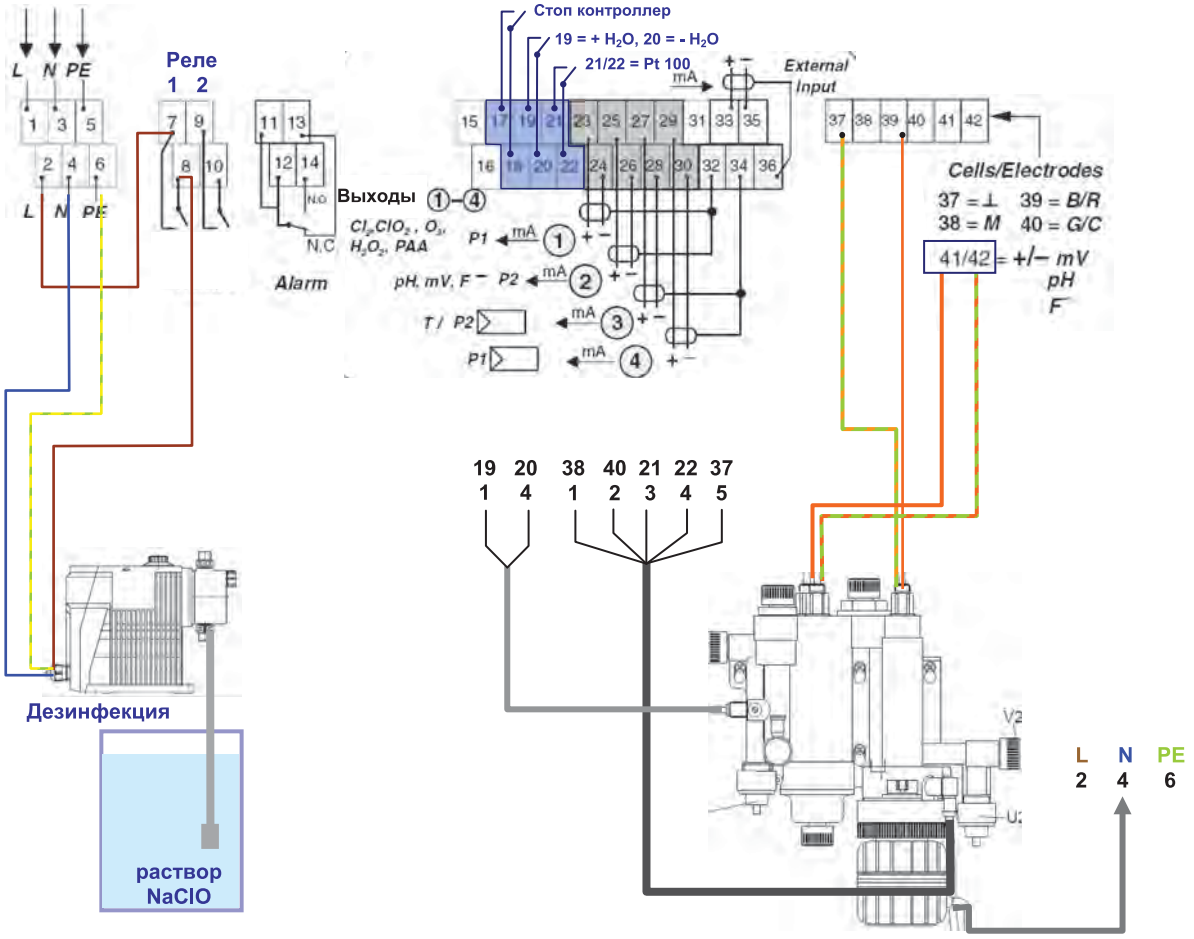


Рис. 123. Дозирование гипохлорита натрия с использованием межимпульсного регулятора (элек-тропитание вкл/выкл).
Цветовая индикация проводов измерительной ячейки:
1 – Коричневый; 2 – Белый; 3 – Черный; 4 – Синий; 5 - Экран

Данная схема применима в условиях большой удалённости насоса-дозатора от системы измерения и контроля. Цифровые дозаторы для данной системы применять нельзя. В условиях бассейна, вместо анализатора Conex DIA 2Q применяется тройной анализатор DIP. Принцип подключения для использования межимпульсного регулятора (электропитание вкл/выкл) такой же.

3.5.2.3.4. Применение тройного анализатора DIP для обработки воды бассейна.

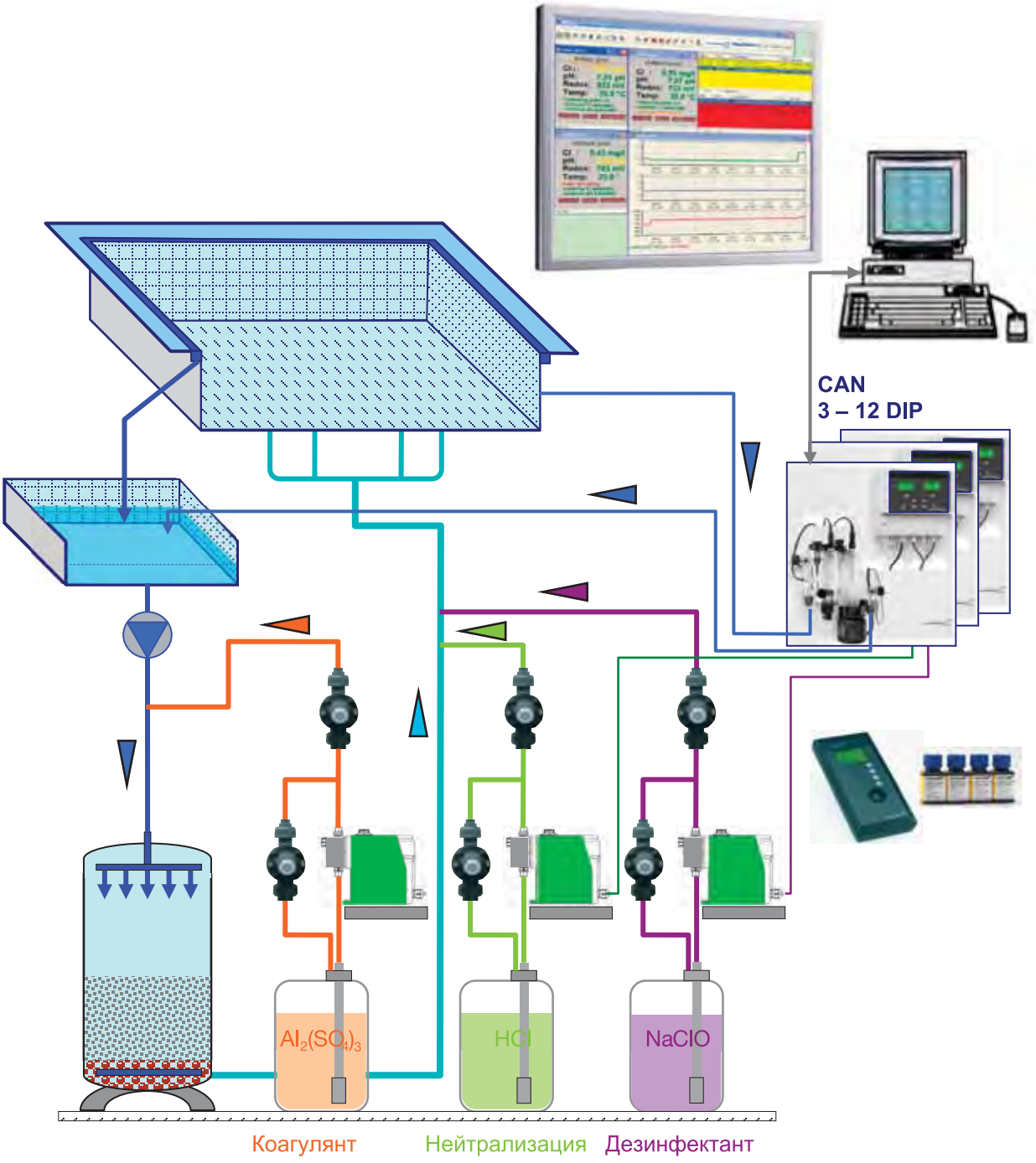


Рис. 124. Аппаратурно-технологическая схема обработки воды бассейна.

На рисунке 124 представлена аппаратурно-технологическая схема дозирования коагулянта, гипо-хлорита натрия и соляной кислоты для корректировки pH с использованием тройного анализатора DIT и программного обеспечения Aquavision.

3.5.3. Пивоварни и объекты пищевой промышленности.

Обязательным условием получения высококачественного пива с отличными органолептическими свойствами и высокой биологической стойкостью является микробиологическая чистота пивоваренного производства на всех стадиях – от сырья до готового пива, разлитого в любую тару.

Пастеризацию пива, столь быстро распространяющуюся в России в последнее время, нельзя рассматривать как способ лёгкого решения задачи - достижения микробиологической чистоты производства. Пастеризация пива, инфицированного на той или иной стадии приготовления, может обеспечить требуемую биологическую стойкость, однако не исправит испорченные, вследствие жизнедеятельности посторонней микрофлоры, вкус и аромат.

3.5.3.1. Микроорганизмы, инфицирующие сусло и пиво.

Сусло и пиво инфицируют различные микроорганизмы [70] - бактерии, грибы и дрожжи, но с точки зрения микробиологии пивоварения важно, что роль различных микроорганизмов, обнаруживаемых в производстве пива, может быть совершенно разной. Одни оказывают сильное влияние на ход технологического процесса и качество пива и его биологическую стойкость, влияние других значительно меньше. Существуют и такие микроорганизмы, которые не являются вредителями пива, но их присутствие указывает на не стерильность технологии.

Однако безвредность инфицирующих пивоваренный процесс микроорганизмов – не вредителей пива, достаточно относительна, т.к. продукты обмена любых развивающихся в пиве или сусле бактерий в конечном итоге, так или иначе, влияют на органолептические свойства пива. Из перечисленных выше групп микроорганизмов, инфицирующих пивоваренное производство, в количественном отношении первое место принадлежит бактериям.

Среди них находятся одни из основных вредителей отечественного пивоваренного производства, а именно ***молочнокислые бактерии***. Также часто на отечественных пивоваренных заводах встречаются и ***уксуснокислые бактерии***, которые способны безвозвратно и быстро испортить пиво.

Следующим представителем являются ***сусловые бактерии***. Эти бактерии могут не размножаться в сбраживаемом пиве или даже погибнуть, но до своей гибели значительно изменяют вкус и аромат пива.

Широкое распространение как вредители производства получили ***дрожжи***. При этом стоит иметь в виду, что после стадии осветления пива культурные дрожжи также должны рассматриваться как вредители.

Низкая биологическая стойкость пива в первую очередь связана с развитием в разлитом пиве культурных и диких дрожжей. Дикие дрожжи особенно опасны тем, что в настоящее время не известно способа очистки от них культурных дрожжей.

Бактерии, выделяемые при производстве пива можно разделить на три вида:

- бактерии-вредители пивоваренного производства;
- бактерии, сопровождающие пивоваренное производство;
- бактерии, являющиеся показателями санитарного состояния производства.

К этим бактериям можно отнести «сусловые бактерии» и большую группу молочнокислых и уксуснокислых бактерий.

• «Сусловые бактерии».

Термин «сусловые бактерии» достаточно условен, т.к. в сусле могут расти и развиваться, бактерии, относящиеся к различным семействам – *Enterobakteriaceae, Pseudomonadaceae, Bacillaceae, Lactobacillaceae*.

Однако под термином «сусловые бактерии» обычно подразумевают бактерии, хорошо развивающиеся в сусле. В пиве они или совсем не размножаются, или достаточно быстро погибают при брожении, вследствие конкуренции с дрожжами и быстрого снижения значения pH.

Наиболее важными сусловыми бактериями являются бактерии р.р. *Zumomonas, Obesumbacterium, Enterobacer, Hafnia.*

Инфицирование сусла этими бактериями часто рассматривается как неопасное, вследствие быстрой гибели их в процессе брожения. Однако, их развитие в сусле, приводит к накоплению ряда продуктов их жизнедеятельности, существенно изменяющих вкус и аромат пива. Кроме того, вследствие развития сусловых бактерий в сусле уменьшается содержание питательных и ростовых веществ, что замедляет его разбраживание дрожжами в первый период брожения.

Сусловые бактерии особенно активно развиваются в сусле при неправильно проведённой подготовке сусла к брожению, слишком низкой норме введения дрожжей, а также их недостаточной физиологической активности. Вследствие указанных факторов конкурирующее действие пивоваренных дрожжей ослабевает, и бактерии получают благоприятные условия для своего развития.

Сусловые бактерии в большинстве представляют собой бесспоровые грамотрицательные короткие палочки, подвижные и неподвижные.

• Бактерии р. *Zumomonas*

В состав этого рода входят только два вида – *Z. Mobilis, Z. Anaerobia*, весьма близкие между собой, но отличающиеся по способности сбраживать углеводы : *Z. Anaerobia* не сбраживает сахарозу, а *Z. Mobilis* – сбраживает. При производстве пива наиболее часто встречается *Z. Mobilis*.

Бактерии этого рода являются наиболее опасными из сусловых бактерий, так как при благоприятных для их развития условиях они могут сильно инфицировать сусло в течении нескольких часов, сделать пиво совершенно не пригодным к употреблени. Особенно опасны они при производстве пива верхового брожения, технология которого предусматривает добавление сахара на стадии дображивания. В этих случаях развитие бактерий р. Zumomonas возможно и на последних стадиях производства пива.

Анаэробы, но способны расти в присутствии небольшого количества кислорода. Растут в диапазоне температур 8-35 °С, оптимум при 30 °С.

Развиваются в широком диапазоне pH от 3,5 до7,5. Устойчивы к антисептическому действию хмеля и высоким концентрациям спирта (до 10%).

Инфицированное бактериями р. Zumomonas пиво приобретает неприятный фруктовый привкус, в частности привкус гнилых яблок. Пиво мутнеет, в некоторых случаях образуется осадок.

• Obessumbacterium proteus

Заражение наиболее часто происходит до начала активного брожения и продолжается в первые сутки брожения. Затем развитие бактерий прекращается, и бактерии оседают, инфицируя дрожжи. Значительное инфицирование сусла этими бактериями может привести к замедленному брожению и снижению прироста дрожжей.

Факультативные анаэробы.

Оптимальная температура для роста25-28°С, максимальная 32-37°С, но могут расти и при низких температурах. Хорошо растут pH 6,0, при снижении pH до 4,4-4,5 размножение их замедляется, а при pH = 4,2 прекращается. Бактерии устойчивы к антисептическому действию хмеля и хорошо растут как в неохмеленном, так и охмеленном сусле. Могут расти в присутствии спирта до 6,0 %.

Придают пиву посторонний слегка гнилостный вкус, а также аромат пастернака и фруктов. Выделяют в пиво протеолитические ферменты, что может ухудшить пенистые свойства пива. В отдельных условиях могут образовываться нитрозамины – вещества, потенциально опасные для человека.

• Молочнокислые бактерии

Молочнокислые бактерии являются одним из наиболее опасных посторонних микроорганизмов в пивоварении. Они достаточно хорошо приспособлены к условиям пивоварения вследствие устойчивости к антисептическому действию хмеля, низким значениям pH, высокому содержанию спирта, низким температурам, и развиваются на всех стадиях пивоваренного производства – от сусла, до пива в бутылках. Среди бактерий инфицирующих пиво наибольший вред приносят именно молочнокислые бактерии.

При производстве пива могут встречаться до 9 видов бактерий р. Lactobacillus. Чаще всего, выделенные из пивоваренного производства бесспоровые, грамположительные, не дающие реакцию на каталазу палочки оказываются бактериями этого рода.

Факультативные анаэробы. Кислород использовать не могут но живут и развиваются в его присуствии. В пределах рода диапазон температур для роста от 5 до 53°С, но есть исключения.

МКБ устойчивы к действию кислот – при оптимуме pH от 5,5 до 5,8. Рост наблюдается и при pH ниже 5,0.

Молочнокислые бактерии вызывают помутнение пива, интенсивность которого изменяется от слабого, до очень сильного. Мутность равномерно распределена по всей поверхности и характеризуется шелковистым блеском. При очень сильном инфицировании наблюдается образование белого осадка бактерий.

Помутнение чаще всего сопровождается повышением кислотности пива и при сильном инфицировании его прокисанием. В отдельных случаях пиво становится вязким.

• Уксуснокислые бактерии

Уксуснокислые бактерии представляют важную для пивоварения группу посторонних микроорганизмов, т.к. при сильном инфицировании они полностью портят вкус и аромат пива.

Бактерии р. *Acetobacter* окисляют этанол в уксусную кислоту, а уксусную кислоту окисляют далее до CO_2 и H_2O.

Бактерии р. *Gluconobacte*r окисляют этанол до уксусной кислоты, иногда слабо, при нейтральной или кислой реакции. Уксусную кислоту и лактат до CO_2 не окисляют.

Уксуснокислые бактерии нетребовательны к питанию. Они устойчивы к антисептическому действию хмеля, высокой кислотности и не реагируют на присутствие спирта.

Влияние на качество пива: Придают кислый вкус и неприятный запах. Иногда изменяет аромат пива, не подкисляя его. Пиво мутнеет, при доступе кислорода на поверхности пива может появиться плёнка. В некоторых случаях пиво становится вязким. В некоторых случаях появляется тягучесть пива.

• Бактерии – показатели санитарного состояния производства.

Присутствие микроорганизмов этой группы свидетельствует о недостаточной гигиене производства. Поэтому, эти микроорганизмы являются индикаторами, предупреждающими о возможном серьёзном инфицировании производства. Сюда относятся в первую очередь бактерии группы кишечной палочки (БГКП).

При незначительном инфицировании не оказывает существенного влияния на вкус, аромат и биологическую стойкость пива.

При значительном инфицировании пиво приобретает вкус и аромат сельдерея, пастернака, иногда фруктовый привкус и запах вареной капусты.

• Дрожжи

В процессе производства пива помимо культурных дрожжей могут развиваться и посторонние виды дрожжей, так называемые дикие дрожжи.

Многие виды диких дрожжей оказывают серьёзное влияние на ход технологического процесса и качество получаемого пива. Другие виды относительно безвредны, тем не менее их присутствие является показателем низкого санитарного уровня производства и поэтому своевременное их выявление весьма полезно.

Вызывают помутнение пива от слабого до очень сильного, образования осадка, иногда очень значительного. Вследствие образования высших спиртов, ацетальдегида, эфиров и других продуктов метаболизма в пиве появляется неприятная горечь, посторонний вкус (царапающий, горький) и аромат (эфирный, винный, фенольный).

Несмотря на то, что дикие дрожжи обычно составляют лишь небольшую часть от общего количества дрожжей, они могут оказывать очень сильное влияние на качество пива.

3.5.3.2. Системы дезинфекции Oxiperm Pro компании Grundfos.

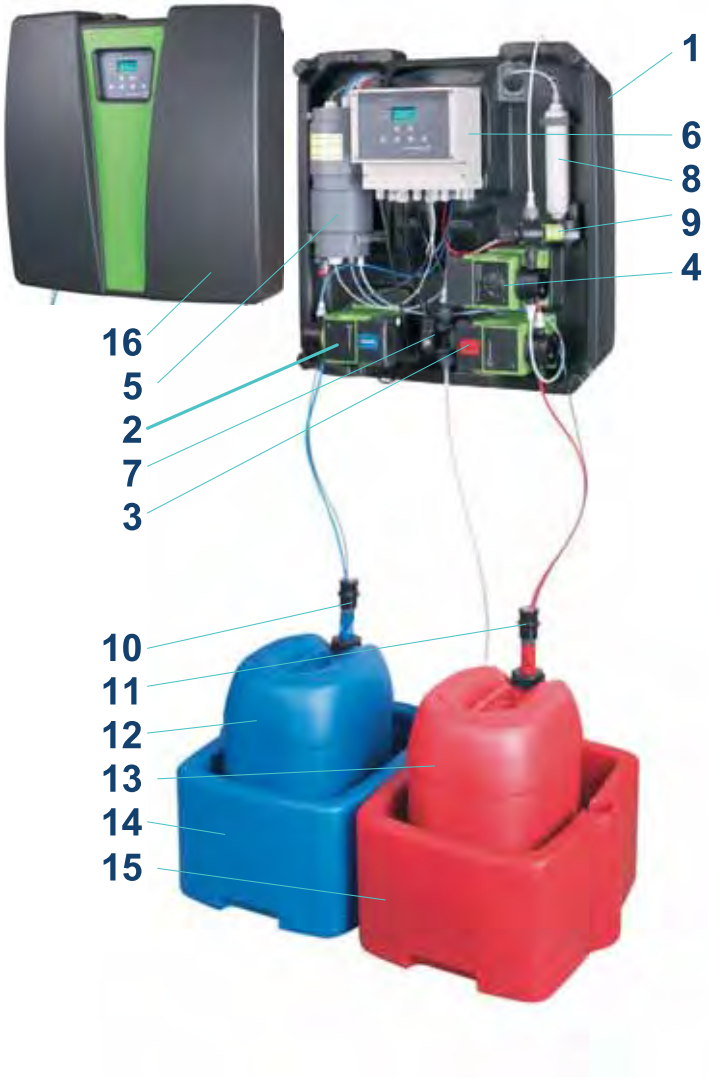


Рис. 125. Система дезинфекции Oxiperm Pro OCD-162-5 /-10.

Инфицирование объектов и продуктов, выпускаемых пищевой промышленностью, часто происходит из-за начального инфицирования сырья. Для ряда производств вода является важнейшим или основным сырьём. Кроме этого она используется в целом ряде процессов, поэтому от качества обеззараживания воды практически зависит всё производство. Большое значение имеет применяемый дезинфектант, он должен отвечать требованиям, предъявляемым к производству. Оптимальным дезинфектантом для большинства производств пищевой промышленности является диоксид хлора. Воздействие диоксида хлора на различные микроорганизмы, его сравнительные характеристики и способы получения были рассмотрены ранее.

В этом разделе более подробно будет сказано о системах дезинфекции Oxiperm Pro (далее по тексту Система).

Выпускаются следующие типы систем: Oxiperm Pro OCD-162-5 /-10 (представлена на рис. 125), Oxiperm Pro OCD-162-30 и Oxiperm Pro OCD-162-60.

Системы применяется для производства и дозирования раствора диоксида хлора для обеззараживания питьевой, технической и охлаждающей воды, а также сточных вод.

Система Oxiperm Pro OCD-162-5 /-10 состоит из пластмассовой несущей рамы (1), на которой смонтированы:

- дозатор раствора хлорита натрия (2);
- дозатор раствора соляной кислоты (3);
- дозатор раствора ClO_2 (4);
- реактор (5);
- анализатор (контроллер) (6);
- магнитный клапан (7);
- фильтр-поглотитель (8);
- многофункциональный клапан (9);
- жёсткая всасывающая линия для хлорита натрия (10);
- жёсткая всасывающая линия для соляной кислоты (11);
- емкость с раствором хлорита натрия (12);
- емкость с раствором соляной кислоты (13);
- поддон для емкости с раствором хлорита натрия (14);
- поддон для емкости с раствором соляной кислоты (15)

Система вешается на стену и закрывается пластмассовой передней панелью (16).

Химикаты находятся в двух оригинальных контейнерах (синий – для хлорита натрия, красный – для соляной кислоты), которые устанавливаются в соответствующие поддоны, расположенные под системой. В каждый контейнер устанавливаются соответствующие всасывающие линии, подсоединенные к дозировочным насосам системы.

Всасывающие линии оборудованы датчиками контроля уровня, которые вырабатывают предупредительный сигнал “почти пустой” и “пустой”.

Рабочий раствор двуокиси хлора с концентрацией ≈ 2 г/л получается в реакторе следующим образом (см. рис. 126):

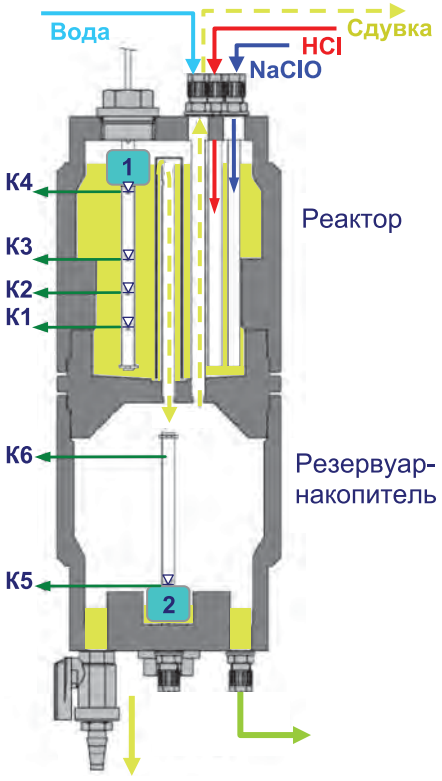


Рис. 126. Принцип работы реактора.

• После того, как готовая партия раствора ClO_2 перетекает из реактора в резервуар-накопитель, поплавок (1) опускается в соответствии с уровнем жидкости в реакторе. Через 60 секунд для системы OCD-162-5 или 70 секунд для системы OCD-162-10 после опускания поплавка ниже минимального уровня (K1), реактор считается пустым.

• При достижении поплавком (1) уровня (K1) и истечения заданного времени, блок управления открывает электромагнитный клапан подачи воды и запускает новый процесс синтеза диоксида хлора.

• Уровень в реакторе поднимается. Когда уровень воды в реакторе достигает уровня (K1), электромагнитный клапан закрывается и подача воды перекращается.

• Блок управления запускает насос дозирования HCl и соляная кислота подается в реактор.

• Когда поплавок (1) достигает уровня (K2), блок управления останавливает насос дозирования HCl и запускает насос дозирования $NaClO_2$. Раствор хлорита натрия подается в реактор.

• Когда поплавок достигает уровня (K3), блок управления останавливает насос дозирования $NaClO_2$.

• Начинается процесс реакции. Длительность реакции составляет 15 минут.

• По истечении времени реакции таймер блока управления снова открывает электромагнитный клапан подачи воды и реактор заполняется водой до уровня (K4).

Теперь в реакторе содержится готовый раствор ClO_2 с концентрацией около 2 г/л. Резервуар-накопитель пока еще заполнен готовым раствором ClO_2 и подача воды отключается.

• Когда поплавок в резервуаре-накопителе достигнет уровня (K5) блок управления выдаёт сигнал “опорожнения” и снова открывается электромагнитный клапан и вода подается в реактор. Реактор переполняется и гидравлический эффект вызывает перетекание всей порции через центральную трубу из реактора в резервуар-накопитель. Когда уровень в резервуаре-накопителе поднимается выше точки (K5) - отключается подача воды.

• Если выбран режим производства диоксида хлора «однократно», то процесс останавливается. В режиме“непрерывно” процесс начинается снова.

Внешний вид и состав систем Oxiperm Pro OCD-162-30 и Oxiperm Pro OCD-162-60 представлен на рис. 127.

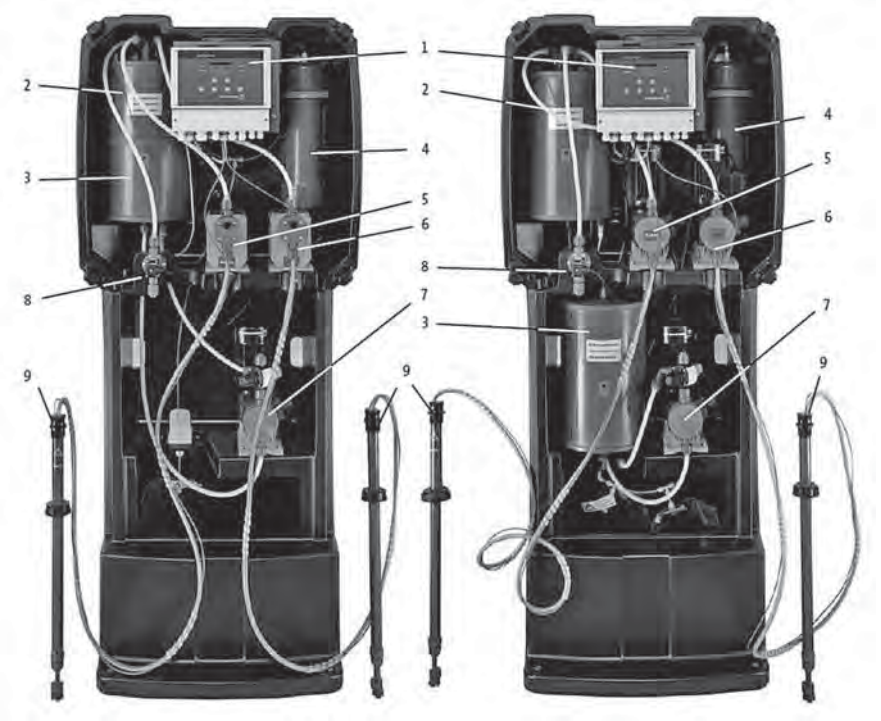


Рис. 127. Системы Oxiperm Pro OCD-162-30 (слева) и Oxiperm Pro OCD-162-60 (справа)

1 – Анализатор и блок управления;
2 – Реактор;
3 – Резервуар-накопитель;
4 – Фильтр-поглотитель;
5 – Дозирующий насос для раствора хлорита натрия;
6 - Дозирующий насос для соляной кислоты;
7 - Дозирующий насос для диоксида хлора;
8 - Соленоидный клапан подачи воды;
9 – Жёсткие всасывающие линии.

Основные технические характеристики систем Oxiperm Pro OCD-162 представлены в таблице 57.

Таблица 57

Производительность системы по ClO_2, грамм/час	Максимальное противодавление, бар		Расход реагентов при макс. производительности, л/час			Тип дозирующего насоса	Вес системы кг	Напряжение /частота	Тип системы
	50 Hz	60 Hz	HCl	$NaClO_2$	H_2O				
5	9	6	0.15	0.14	2.5	DMI	30	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-5-D/G
5	10	10	0.15	0.14	2.5	DDI	26	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-5-P/G
10	7	5	0.31	0.29	5	DMI	32	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-10-D/G
10	10	10	0.31	0.29	5	DDI	28	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-10-P/G
30	10	10	0.88	0.87	14.8	DMX	70	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-30-D/G1
30	10	10	0.88	0.87	14.8	DDI	69	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-30-P/G1
60	10	10	1.71	1.63	32.5	DMX	85	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-60-D/G1
60	10	10	1.71	1.63	32.5	DDI	84	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-60-P/G1
30	10	10	0.88	0.87	14.8	DMX	70	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-30-D/G2
30	10	10	0.88	0.87	14.8	DDI	69	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-30-P/G2
60	10	10	1.71	1.63	32.5	DMX	85	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-60-D/G2
60	10	10	1.71	1.63	32.5	DDI	84	230/240V (50-60 Hz)	OCD-162-60-P/G2

3.5.3.3. Дополнительные принадлежности для систем Oxiperm Pro.

К дополнительным принадлежностям относятся:

- два типа поддонов (красный и синий) для емкостей с реагентами;
- шланги и фитинги;
- инжекционный клапан для ввода ратвора диоксида хлора в трубопровод;
- различные типы расходомеров (индукционный, ультразвуковой, импульсный, аналоговый);
- байпасный модуль смешивания;
- измерительный модуль;
- измерительные ячейки.

Полный перечень и описание принадлежностей к системам Oxiperm Pro представлен в буклете Oxiperm® Pro «Reliable preparation and dosing of chlorine dioxide from diluted solutions for water disinfection».

Остановимся на некоторых.

3.5.3.3.1. Байпасный модуль смешивания.

Байпасный модуль смешивания служит для обеспечения более полного и качественного смешивания вводимых доз раствора диоксида хлора с водой главного трубопровода. Это особенно актуально при использовании механических дозирующих насосов типа DMI, которые управляются межимпульсным регулятором (электропитание вкл/выкл), а также при использовании дозаторов большой производительности. Вводимые порции диоксида хлора, образуют «облака» с повышенной концентрацией реагента, что негативно влияет на процесс регулирования, вызывает повышенную коррозию трубопроводов, ухудшает обеззараживание воды. Также байпасный модуль смешивания применяют при недостаточном расстоянии между точками введения реагента и отбора пробы воды на измерительную ячейку (см. рис. 128). В этом случае вводимый реагент не успевает равномерно перемешаться с водой. Большое значение имеет ламинарность или турбулентность потока, определяемая числом Рейнольдса.

Ламинарный поток означает недостаточное смешивание. При турбулентном потоке перемешивание улучшается.

Если число Рейнольдса ***Re < 2300***, то это ***ламинарный*** поток. Если ***Re > 2300***, тогда поток ***турбулентный*** и смешивание обеспечено.

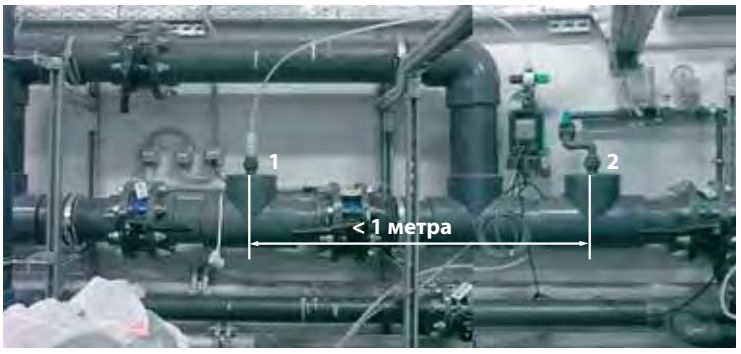


Рис. 128. Монтаж узлов: ввода реагента (1) и отбора пробы воды (2), ***не обеспечивающих*** полного смешивания реагента с водой.

Re = V• d/ v

где:

V - скорость потока (м/с);

d - диаметр трубы (м);

v- кинематическая вязкость ($м^2/с$)

Пример 12: *Определить ламинарность или турбулентность потока, если V = 2 м/с; d = 0,05 м; v = 1•10-6 $м^2/с$*

Re = 2м/с • 0,05м/1•10-6 $м^2/с$ = 100000

Вывод: *поток турбулентный.*

Байпасный модуль смешивания (рис. 129) смонтирован на специальной панели, которая крепиться на стену, и состоит из следующих элементов:

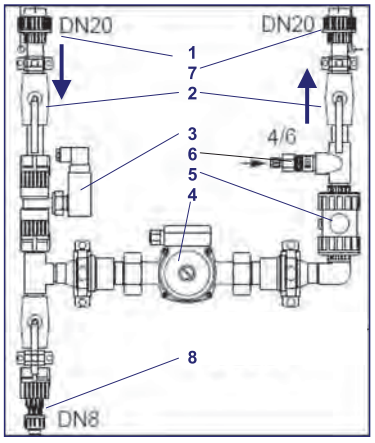


Рис. 129. Байпасный модуль смешивания.

1 – Соединительная накидная гайка DN20 на входной линии;
2 – Шаровой кран;
3 - Реле расхода;
4 - Циркуляционный насос;
5 - Обратный клапан;
6 – Инжекционный клапан;
7 - Соединительная накидная гайка DN20 на выходной линии;
8 – Подсоединение к воде байпасного модуля (для воды с температурой от +10 °С до +30 °С). Байпасные модули выпускаются как для холодной (до 30°С), так и для горячей (до 80°С) воды.

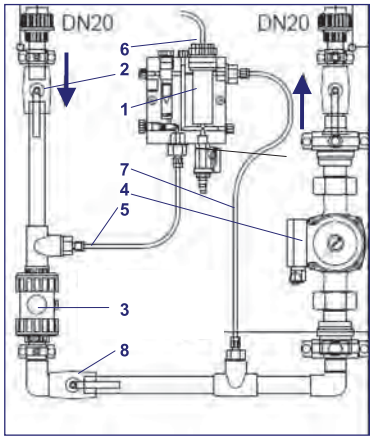


Рис. 130. Измерительный модуль.

3.5.3.3.2. Измерительный модуль.

Измерительный модуль, представленный на рисунке 130 используется для подачи воды в из-мерительную ячейку AQC-D6 (1), предназначенную для определения концентрации диоксида хлора в воде питьевого качества. При открытии шарового крана (2) проба воды поступает из водопровода в байпасную линию и проходит через неё и сбрасывается назад в водопровод. Подпружиненный обратный клапан (3) предотвращает возврат воды назад. Водяной поток может быть перекрыт отсечными шаровыми клапанами (2). Циркуляционный насос (4) прокачивает поток воды через байпасную линию. Это необходимо для предотвращения снижения внутреннего давления. По этой причине линии отбора и слива должны быть как можно более короткими.

Вода из байпасной линии по линии отбора (5) проходит через измерительную ячейку, снабжённую датчиком измерения диоксида хлора (6) и далее, по линии возврата пробы воды (7) возвращается в байпасную линию. Для организации достаточного расхода пробы воды через измерительную ячейку ограничивают расход воды в байпасной линии с помощью дроссельного вентиля (8).

3.5.3.3.3. Измерительные ячейки для систем Oxiperm Pro

При эксплуатации систем Oxiperm Pro используются измерительные ячейки типа AQC-D1 модели AQC-D1.AU-X-X.QS-T.G; AQC-D1.AU-PC-X.QS-T.G и AQC-D1.AU-X-RCB.QS-T.G, а также ячейка AQC-D6.

Внешний вид измерительной ячейки AQC-D6 представлен на рис. 131.

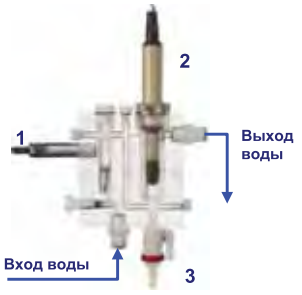


Рис. 131. Измерительная ячейка AQC-D6.
1 – Датчик потока воды;
2 – Измерительный электрод;
3 – Кран отбора пробы водв.

Технические характеристики ячейки AQC-D6

Материал корпуса	Полиакрилат и материалы, стойкие к воздействию ПАВ
Диапазон измерений	0,00 - 2,00 мг/л
Относительная чувствительность	- при наличии хлора: около 2 %; - при наличии хлорита: <1%
Разрешение	0,01 мг/л
Время отклика	90 ~ 30 секунд
Температурный дрейф	Сигнал измеряемого параметра с температурной компенсацией
Допустимая температура обрабатываемой воды	от +5 до +70
Расход пробы воды	Минимум 30 л/час.
Макс. давление	8 бар
Допустимая температура внешней среды	от +5 до +35 °С
Максимально допустимая относительная влажность воздуха	80 %, без конденсации

3.5.3.4. Аппаратурно-технологические схемы компоновки систем дезинфекции Oxiperm Pro.

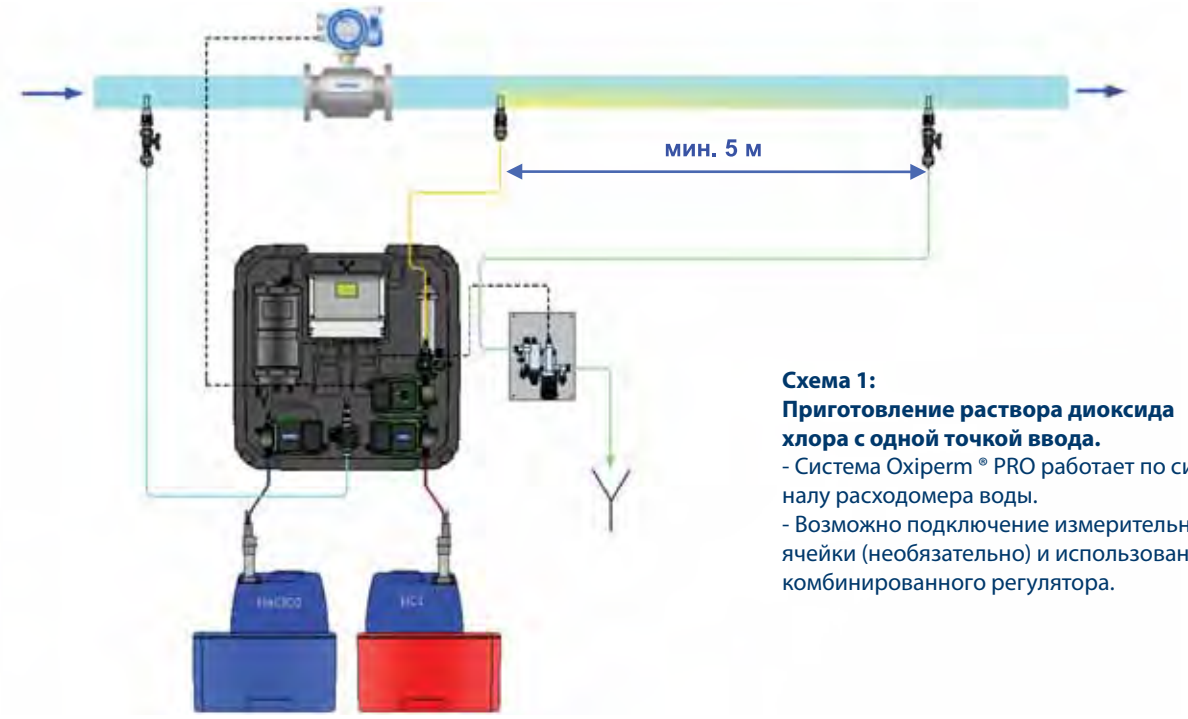


Схема 1:
Приготовление раствора диоксида хлора с одной точкой ввода.
- Система Oxiperm ® PRO работает по сигналу расходомера воды.
- Возможно подключение измерительной ячейки (необязательно) и использование комбинированного регулятора.

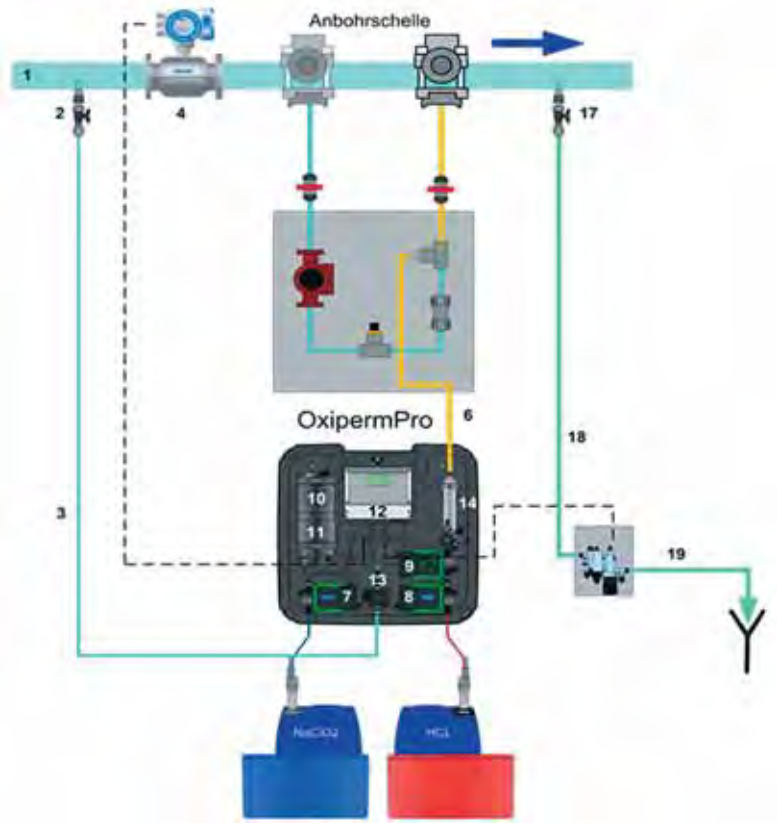


Схема 2:
Приготовление раствора диоксида хлора с одной точкой ввода.
- Система Oxiperm ® PRO работает по сигналу расходомера воды.
- Для обеспечения перемешивания диоксида хлора используется байпасный модуль смешивания.
- Возможно подключение измерительной ячейки (необязательно) и использование комбинированного регулятора.

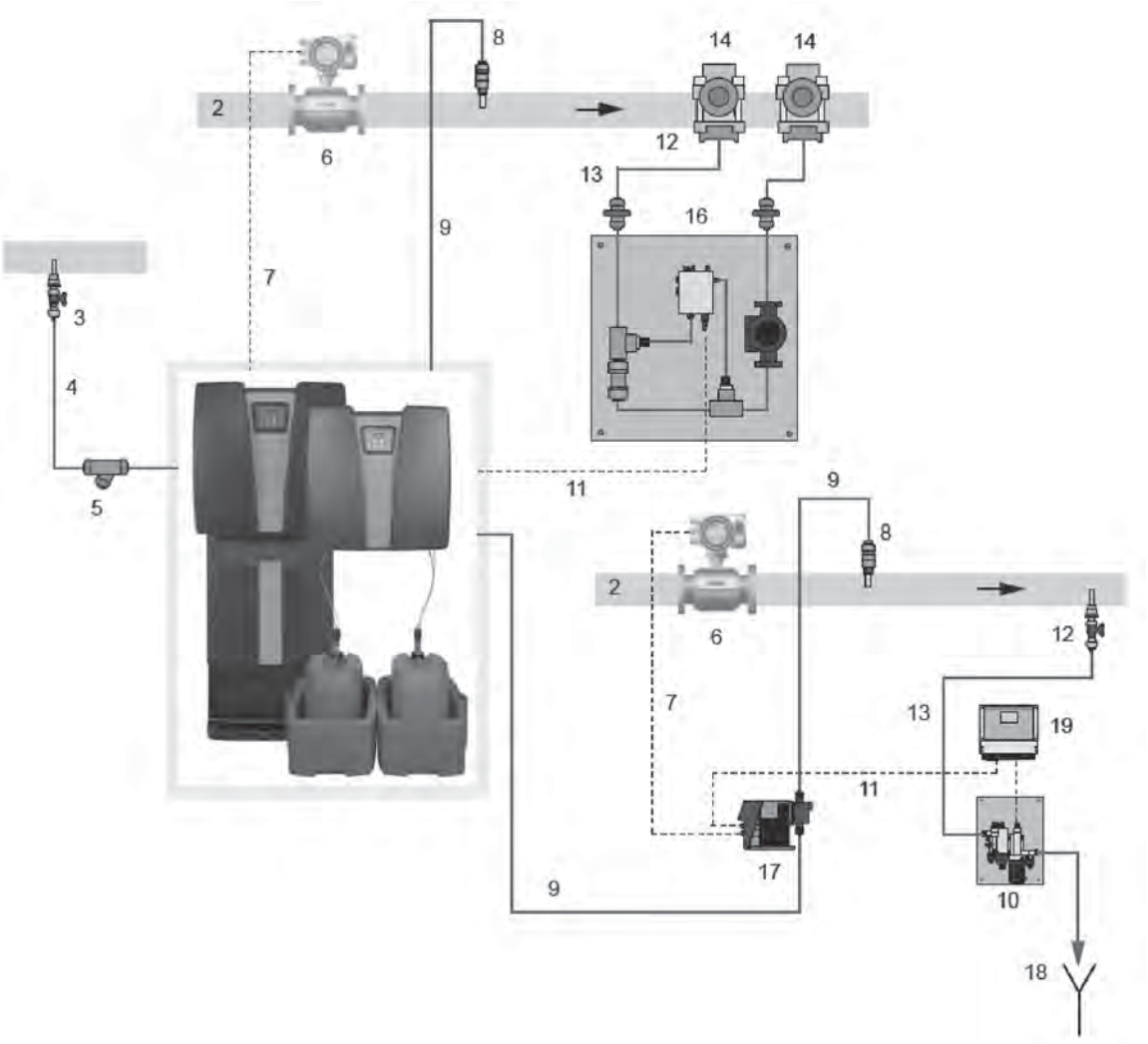


Схема 3:
Приготовление раствора диоксида хлора с двумя точками ввода.
- Система Oxiperm ® PRO работает по сигналу расходомера воды и/или по показаниям измерительного модуля.
- Дозирование диоксида хлора во вторую линию осуществляется дополнительным насосом, работающим или по сигналу расходомера, или по сигналу анализатора.

1 - Oxiperm Pro OCD-162-5, -10, -30 or -60
2 – Трубопровод;
3 – Узел отбора воды
4 - Линия подвода воды
5 – Грязевой фильтр
7 – Кабель расходомера
8 – Инжекционный клапан
10- Измерительная ячейка
11- Кабель управления насосом от анализатора
12- Узел отбора пробы воды на измерительную ячейку
13- Гибкая линия подвода воды
14- Узлы соединения
16- Измерительный модуль
17- Дополнительный насос дозирования ClO_2
18- Трап
19- Анализатор Conex

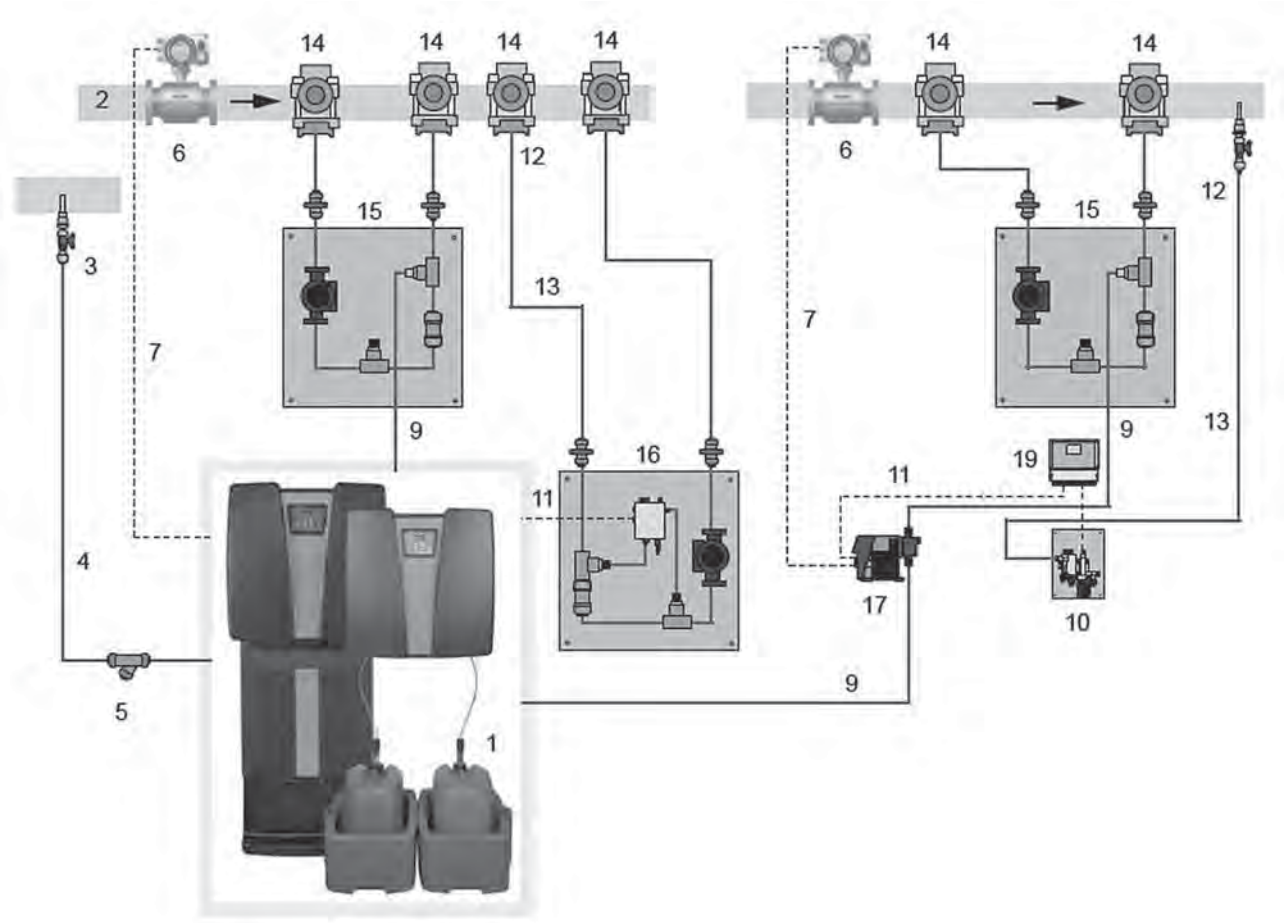


Схема 4:
Приготовление раствора диоксида хлора с двумя точками ввода с использованием байпасных модулей смешивания.
- Система Oxiperm ® PRO работает по сигналу расходомера воды и/или по показаниям измерительного модуля.
- Ввод рабочего раствора ClO_2 в первую и вторую линии с использованием байпасного модуля смешивания.
- Дозирование диоксида хлора во вторую линию осуществляется дополнительным насосом, работающим или по сигналу расходомера, или по сигналу анализатора.

1 - Oxiperm Pro OCD-162-5, -10, -30, -60
2 – Трубопровод;
3 – Узел отбора воды
4 - Линия подвода воды
5 – Грязевой фильтр
7 – Кабель управления насосом от расходомера
9 – Гибкая всасывающая линия доп. насоса.
10 - Измерительная ячейка
11 - Кабель управления насосом от анализатора
12 - Узел отбора пробы воды на измерительную ячейку (измерительный модуль)
13 - Гибкая линия подвода воды
14 - Узлы соединения
15 - Байпасный модуль смешивания
16 - Измерительный модуль
17 - Дополнительный насос дозирования рас-твора ClO_2
18 - Трап
19 - Анализатор Conex

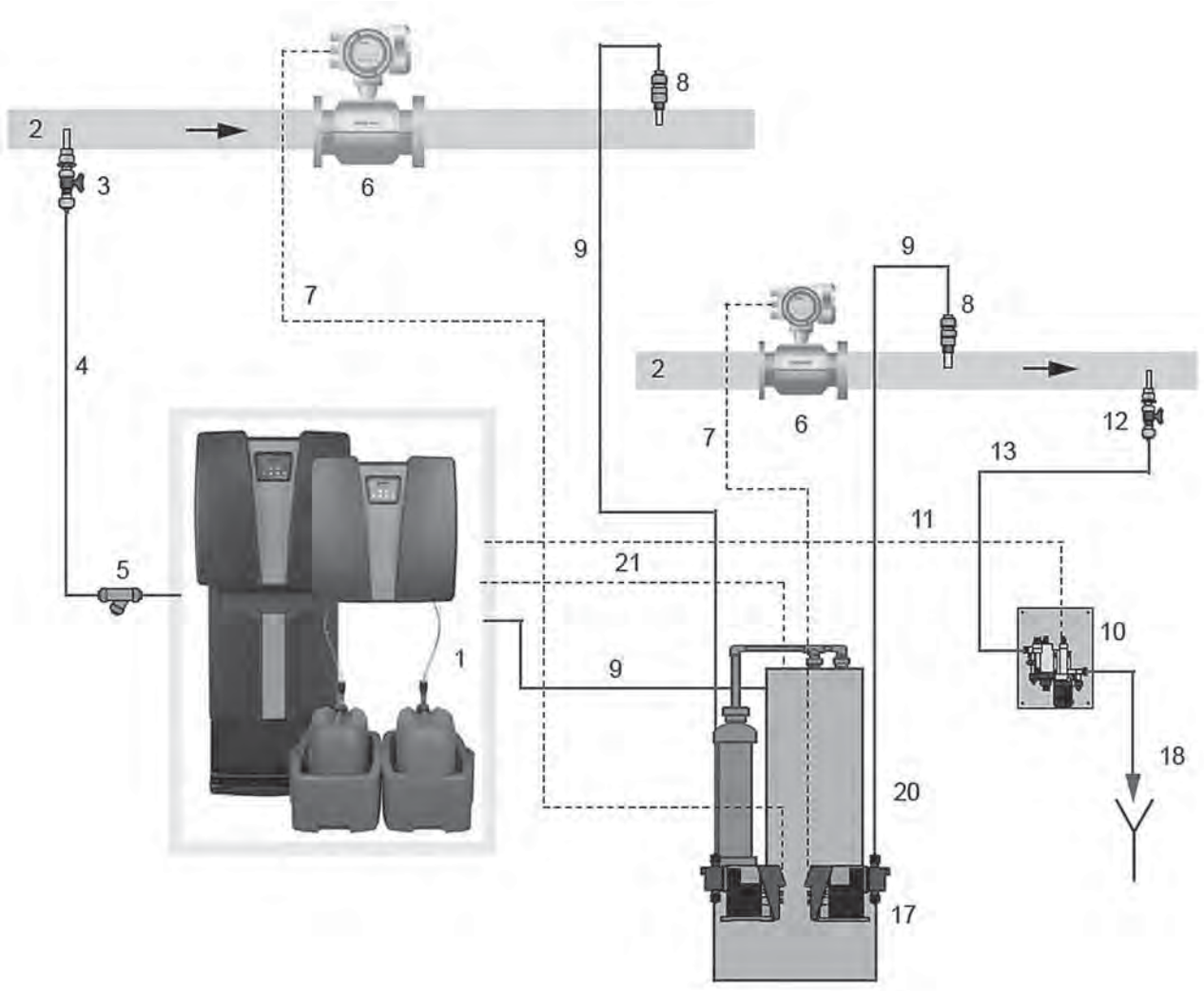


Схема 5:
Приготовление раствора диоксида хлора с несколькими точками ввода и использованием резервуара готового продукта.
- Система Oxiperm ® PRO работает в непрерывном режиме, остановка по сигналу верхнего уровня резервуара готового продукта.
- Ввод рабочего раствора ClO_2 в первую и вторую линии с использованием насосов-дозаторов резервуара готового продукта.
- Управление насосами-дозаторами с использованием расходомеров первой и второй линий соответственно.
- Измерение концентрации ClO_2 в одной из линий с помощью измерительной ячейки AQC D1

1 - Oxiperm Pro OCD-162-5, -10, -30, -60
2 – Трубопровод;
3 – Узел отбора воды
4 - Линия подвода воды
5 – Грязевой фильтр
6 – Расходомер
7 – Кабель управления насосом от рас-ходомера
8 – Инжекционный клапан
9 – Гибкая линия дозирования ClO_2
10 - Измерительная ячейка
11 - Кабель сигнала с измерительной ячейки
12 - Узел отбора пробы воды на измерительную ячейку (измерительный модуль)
13 - Гибкая линия подвода воды
17 - Дополнительный насос дозирования раствора ClO_2
18 - Трап
20 – Резервуар готового продукта
21 - Сигнал верхнего уровня резервуара готового продукта

4. Новое оборудование Grundfos

Grundfos начинает выпуск нового модельного ряда дозирующих насосов SMART Digital Dosing - интеллектуальное цифровое дозирование. Три модели насосов DDA, DDC, DDE перекрывают диапазон дозирования до 30 л/час и давление до 16 бар. Это не только цифровые насосы, они более компактны и надежны чем любые другие дозирующие насосы, представленные на рынке.

Кроме этого Grundfos начинает выпуск нового фотометра DIT-L и DIT-M для измерения параметров воды.

4.1. Насосы-дозаторы DDA, DDC, DDE

Дозировочные насосы DDA, DDC, DDE являются самовсасывающими мембранными насосами. Так-же как и насосы DME и DMS они состоят из корпуса с шаговым электродвигателем и электроникой, дозирующей головки с мембраной и клапанами и блока управления. Отличительными особенностями новых насосов являются: модульность, простота в обращении и функция контроля потока.

Модульность (рис 132) – возможность фронтального и бокового (слева и справа) расположения блока управления,



Рис. 132. Фронтальное (1) и боковое (слева (2) и справа (3)) расположение блока управления.

что существенно упрощает эксплуатацию и обслуживание насоса.

Простота управления (рис. 133) – в отличие от насосов DME, DMS, DMI и DDI, которые управляются нажатием кнопок, навигация по меню насосов DDA, DDC и DDE осуществляется вращением колеса (штурвала) управления. Подтверждение выбранного режима работы осуществляется нажатием (щелчком) на колесо управления.



Рис. 133. Управление насосом и состояние работы насоса.

Насосы имеют большой графический русифицированный дисплей, меню содержит простой текст и обладает интуитивной структурой.

В зависимости от состояния работы дисплей меняет свой цвет:

- **белый** – насос готов к работе;
- **зелёный** – насос работает в штатном режиме;
- **жёлтый** – «предупреждение», насос продолжает работать.;
- **красный** – «авария», насос останавливается.

Функция контроля потока (рис. 134). Новые насосы снабжены датчиком контроля потока. Данная функция служит для контроля процесса дозирования. Несмотря на то, что насос работает, под влиянием различных факторов, например,
пузырьков воздуха, может снизиться расход или даже остановиться дозирование. Для обеспечения оптимальной безопасности процесса активированная функция *FlowControl* определяет и показывает следующие ошибки и отклонения:

- Избыточное давление;
- Повреждение линии нагнетания;
- Воздух в камере дозирования;
- Кавитация;
- Утечка во всасывающем клапане;
- Утечка в нагнетательном клапане.

Весь существующий модельный ряд дозирующих насосов, представленных на рис. 135 перекрывается тремя моделями - DDA, DDC и DDE

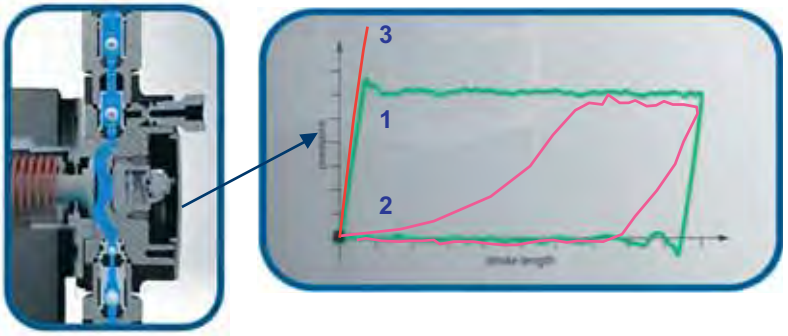


Рис. 134. FlowControl: 1 – безаварийное дозирование; аварийное дозирование: 2 – кавитация, 3 – избыточное давление.



Рис. 135.Существующий и новый модельный ряд насосов.

Рабочий диапазон насосов DDA, DDC, DDE представлен на рисунке 136.

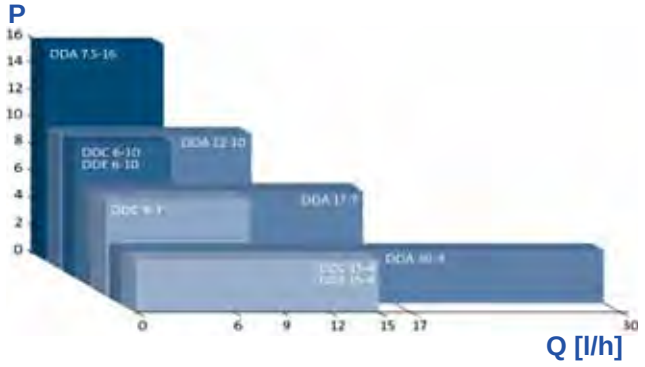


Рис. 136. Рабочий диапазон насосов DDA, DDC, DDE.

4.2. Фотометры DIT-L, DIT-M и модуль DIT-IR

Фотометр **DIT-M** – прибор, совмещающий преимущества портативного фотометра с характеристиками современного лабораторного фотометра. Простая подготовка пробы и надежное и быстрое фотометрическое измерение до 14 параметров воды. Устойчивые реактивы (таблетки) с длительным сроком службы (от 5-ти до 10-ти лет).

Особенности:

• Многоязычное меню: английский, немецкий, французский, испанский, итальянский, португальский и польский;

• DIT-M работает с 6 фильтрами;

Область применения:

• анализ питьевой воды;

• анализ вод плавательных бассейнов;

• анализ промышленных и сточных вод.

DIT-L компактный фотометр для быстрого определения концентрации хлора, диоксида хлора, озона и значения pH. Для проведения анализа также применяются таблетки с длительным сроком использования.

Особенности:

• Многоязычное меню;

• Работа с 2 фильтрами;

Область применения:

• анализ питьевой воды;

• анализ вод плавательных бассейнов.

DIT-IR - инфракрасный модуль интерфейса

• Сохранение данных на PC для дальнейшей обработки

• Связь с принтером (RS232) или PC (USB), программное обеспечение на CD ROM



Рис. 137. Внешний вид фотометров DIT-M, DIT-L, модуля DIT-IR, реагентов и принадлежностей.

Параметры, измеряемые фотометрами DIT-L и DIT-M, представлены в таблице:

	Al^{3+}	Br^-	Cl(св. и общ.)	ClO_2	Cl^-	CN^-	$Fe_{общ}$
Размерность	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
DIT-M	0,01-03	0,5 – 13,0	0,01 – 6,0	0,02 – 11,0	0,5 – 25,0	2 - 160	0,02-1,0
DIT-L			0,01 – 6,0	0,02 – 11,0			
	Mn^{2+}	O_3	PO_4^{3-}	H_2O_2	pH	F^-	Кислотность
Размерность	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	-	мг/л	ммоль/л
DIT-M	0,2 – 4,0	0,02 – 2,0	0,05 – 4,0	0,03 - 3	6,5 – 8,4	0,05 – 2,0	0,1 – 4,0
DIT-L		0,02 – 2,0			6,5 – 8,4		

Приложение 1

Свойства водного раствора хлорида натрия (NaCl) при 20°C

Концентрация			ρ г/см³	Концентрация			ρ г/см³
%	моль/л	г/л		%	моль/л	г/л	
1	0,1720	10,05	1,005	14	2,636	154,1	1,101
2	0,3464	20,25	1,012	16	3,055	178,5	1,116
4	0,7025	41,07	1,027	18	3,485	203,7	1,132
6	1,069	62,47	1,041	20	3,927	229,5	1,148
8	1,445	84,47	1,056	22	4,380	256,0	1,164
10	1,831	107,1	1,071	24	4,846	283,2	1,180
12	2,228	130,2	1,086	26	5,325	311,2	1,197

Приложение 2

Расчёт количества воды и концентрированного раствора соляной кислоты для получения необходимого количества 5-ти % раствора соляной кислоты

Обозначения:

$V_{конц.HCl}$ - объём концентрированного раствора соляной кислоты
$V_{рез.}$ – объём резервуара или объём 5% раствора соляной кислоты
$C_{конц.HCl}$ - концентрация концентрированного раствора соляной кислоты
V_{H2O} - объём воды для разбавления
$\rho_{конц.HCl}$ - плотность концентрированного раствора соляной кислоты г/см3

Если концентрация соляной кислоты выражена в г/л то:

$$V_{конц.HCl} = V_{рез} \cdot 51.15 / C_{конц.HCl}$$

$$V_{H2O} = V_{рез} - V_{конц.HCl}$$

Например, необходимо приготовить 75 л 5% раствора соляной кислоты из 40% соляной кислоты (40 % это 479,1 г/л по справочнику). Тогда,

$$V_{конц.HCl} = 75 \cdot 51.15 / 479,1 = 8 \text{ л}$$

$$V_{H2O} = 75 - 8 = 67 \text{ л}$$

Если концентрация соляной кислоты выражена в % то:

$$V_{конц.HCl} = 5/\rho_{конц.HCl} \cdot V_{рез}/(C_{конц.HCl} - 5 + 5/\rho_{конц.HCl})$$

$$V_{H2O} = V_{рез} - V_{конц.HCl}$$

Например, необходимо приготовить 75 л 5% раствора соляной кислоты из 40% соляной кислоты (ρконц.HCl = 1.198г/см3 по справочнику). Тогда,

$$V_{конц.HCl} = 5/1.198 \cdot 75/(40 - 5 + 5/1.198) = 8 \text{ л}$$

$$V_{H2O} = 75 - 8 = 67 \text{ л}$$

Приготовление 40 л 5 - 7 % соляной кислоты

По справочнику 5% HCl это 51.15 г/л, а 36 % это 424.5 г/л, значит в 40 литрах 5% раствора HCl содержится 40 x 51.15 = 2046 г HCl Это соответствует 2046 / 424.5 = 4.82 л 36% HCl

- В дозирующую установку заливаем около 30 л умягчённой воды
- Далее порциями вливаем 4.82 л 36% HCl
- Перемешиваем
- Доводим объём умягчённой водой до 40 л

На рабочем месте необходимо иметь 2% раствор соды !

Плотность водных растворов кислот и щелочей [71]

Плотности водных растворов (г/см³) приведены при 20°С для следующих веществ:
серная кислота, азотная кислота, соляная кислота, гидроксид калия, гидроксид натрия, аммиак

Массовая доля, %	H_2SO_4	HNO_3	HCl	KOH	NaOH	NH_3
2	1.0116	1.0091	1.0081	1.0155	1.0207	0.9855
4	1.0250	1.0202	1.0179	1.0330	1.0428	0.9811
6	1.0385	1.0314	1.0278	1.0509	1.0648	0.9730
8	1.0522	1.0427	1.0377	1.0690	1.0869	0.9651
10	1.0661	1.0543	1.0476	1.0873	1.1089	0.9575
12	1.0802	1.0660	1.0576	1.1059	1.1309	0.9502
14	1.0947	1.0780	1.0676	1.1246	1.1530	0.9431
16	1.1094	1.0901	1.0777	1.1435	1.1751	0.9361
18	1.1245	1.1025	1.0878	1.1626	1.1971	0.9294
20	1.1398	1.1150	1.0980	1.1818	1.2192	0.9228
22	1.1554	1.1277	1.1083	1.2014	1.2412	0.9164
24	1.1714	1.1406	1.1185	1.2210	1.2631	0.9102
26	1.1872	1.1536	1.1288	1.2408	1.2848	0.9040
28	1.2031	1.1668	1.1391	1.2609	1.3064	0.8980
30	1.2191	1.1801	1.1492	1.2813	1.3277	0.8920
32	1.2353	1.1934	1.1594	1.302	1.3488	0.8863
34	1.2518	1.2068	1.1693	1.324	1.3697	0.8809
36	1.2685	1.2022	1.1791	1.346	1.3901	
38	1.2855	1.2335	1.1886	1.367	1.4102	
40	1.3028	1.2466	1.1977	1.3881	1.4299	
42	1.3205	1.259		1.410	1.449	
44	1.3386	1.272		1.433	1.468	
46	1.3570	1.285		1.456	1.487	
48	1.3759	1.297		1.479	1.506	
50	1.3952	1.310		1.5024	1.525	
52	1.4149	1.322				
54	1.4351	1.333				
56	1.4558	1.345				
58	1.4770	1.356				
60	1.4987	1.367				
62	1.520	1.377				
64	1.542	1.386				
66	1.565	1.396				
68	1.587	1.405				
70	1.6105	1.413				
72	1.634	1.422				
74	1.657	1.430				
76	1.681	1.437				
78	1.704	1.445				
80	1.7272	1.452				
82	1.749	1.459				
84	1.769	1.465				
88	1.802	1.477				
90	1.8144	1.482				
92	1.8240	1.487				
94	1.8312	1.409				
96	1.8355	1.497				
98	1.8361	1.505				
100	1.8305	1.513				

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Литература

1. Грундфос. Дезинфекция и водоподготовка. 2007 г.
2. Грундфос. Системы дезинфекции воды. 2008 г.
3. Воробьёв А.Ф., Общая и неорганическая химия, т. 2, Химические свойства неорганических веществ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
4. Некрасов Б.В., Курс общей химии, ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, М.,Л., 1952.
5. Химическая энциклопедия: в 5т.: т. 3., -М.; Большая Российская энцикл.,1998.
6. Шапиро С.А., Шапиро М.А., Аналитическая химия, М. «Высшая школа».
7. Фридрихсберг Д.А., Курс коллоидной химии. Учебн. для вузов.-2-е изд., перераб и доп.-Л.: Химия, 1984.-368 с., ил.
8. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога. Никитин Д.П., Новиков Ю.В., Рощин А.В. и др.; под ред. Д.П. Никитина. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Медицина, 1990.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. «Химия», 1978.
10. «ВОДОПОДГОТОВКА». Библиотека «Аква-Терм». Под редакцией д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. Москва. 2007.
11. Сайт http://multitest.semico.ru/isees.htm
12. Norman F. Sheppard, Jr., et. al.. "pH Measurement." Сайт: www.engnetbase.com
13. Сайт www.ecoinstrument.ru
14. Презентация "Conductivity Measuring", ALLDOS, Vision for water technology.
15. GRUNDFOS ALLDOS, Контрольно-измерительное оборудование. Водоподготовка дезинфекция, 70019905/07.07
16. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLDOS. Conex® DIS-D, Conex® DIS-PR Измерительный усилитель и контроллер. Руководство по монтажу и эксплуатации. 15.730104 V5.0 RU 96798353 0408.
17. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLDOS. DIT Фотометр. Руководство по монтажу и эксплуатации 15.730113 V6.0 RU 957083080808.
18. В.К.Шильникова, А.А. Ванькова, Г.В. Годова. Микробиология. – М.: Дрофа, 2006. – 268, [4] с ил., 16 л.цв.вкл.
19. С.Н. Гладенов, С.С.Прокуева. Фильтрующие материалы: практика применения. Экология и промышленность России.-2002.- Ноябрь.- С.35-38.
20. Б.Н. Фрог. Водоподготовка. - М.: МГУ, 2001.-680 с.
21. Е.К. Филиппов, О.И. Овечкина, З.К. Липина. Использование двухслойной загрузки в контактных фильтрах. Водоснабжение и санитарная техника. – 2003. - №6. – С.38-39.
22. GRUNDFOS ALLDOS DISINFECTION, Системы дезинфекции воды. 2008 г.
23. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.2.1188-03.
24. Сайт компании «Бассейны торговый дом», www.basseintd.ru.
25. Сайт фирмы Kemira, www.kemira.com.
26. Сайт www.xumuk.ru.
27. Сайт www.makropool.ru.
28. СанПиН 2.1.4.10749 – 01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды».
29. В.И. Федоренко, С.С. Бурковский. Осветление воды многослойным фильтрованием с контактной коагуляцией. Ликёроводочное производство и виноделие. -2006.- №7(79).
30. Сайт компании «Ресурс Экология», www.koagulant.ru.
31. Сайт компании Grundfos Alldos, www.grundfosalldos.com.
32. Б.К. Медков, «Особенности эксплуатацииконтрольно-измерительного оборудования в водах с повышенной карбонатной жёсткостью«, Водоочистка №11 2010 г.
33. А. Авакян, А. Быковский. Атлас анатомии и онтогенеза вирусов человека и животных. М.: Медицина, 1970 г. 271 с.
34. http://ru.wikipedia.org
35. Т. Чикишева, «Дикие, но симпатичные?» www.grozdi.ru
36. Методические указания по выявлению бактерий Legionella pneumophila в объектах окружающей среды Методические указания МУК 4.2. 2217 – 07
37. KIWA report 02.090 Feb. 2003 Influence of pipe material on Legionella bacteria in the water
38. Презентация Grundfos «DISINFECTION WITH OZONE», 2006 г.
39. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLDOS. DIT Фотометр. Руководство по монтажу и эксплуатации
40. Н.В. Лазарев, И.Д. Гадаскина. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Л., «Химия», 1977.
41. Сайт ООО "Дезинфектор. www.dezeks.ru

42. Kreizschmar Ch. et.al.: Peressigsaure – nur ein neues Desinfektionsmittel. Mh. Vet.- Med.,27,1927, s.s. 324-332.
43. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А.Молочко. Часть VII. Плотность воды и водных растворов. Глава 3. Соли. Константы неорганических веществ: справочник. Под редакцией проф. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — С. 657.
44. И. Л. Кнунянц. Химическая энциклопедия.М.: Советская энциклопедия, 1992. - Т. 3.- С. 355.
45. Ю. Д. Третьяков. Неорганическая химия. — Академия, 2004. — Т. 2: Химия непереходных элементов. — 368 с.
46. Myers R. L. The 100 Most Important Chemical Compounds: A Reference Guide. — Westport: Greenwood Press, 2007. — P. 260.
47. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. ChemAnalytica.com.
48. Н.С. Ахметов. Неорганическая химия. М., «Высшая школа», 1975. 672 с. с ил.
49. О.А. Белоусова, Л.В. Струкова, А.Н. Горшкова. «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ», Учебное электронное текстовое издание. Подготовлено кафедрой «Химическая технология топлива и промышленная экология».
50. В.М. Бахир. Питьевая вода. №1 январь-февраль 2003. «Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения».
51. Руководство по контролю качества питьевой воды. -2-е изд. - Том 1. Рекомендации. - Женева: Изд-во ВОЗ, 1994. —258 с.
52. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: №2932-83. —М.: МЗ СССР, 1983. —61 с.
53. Biodynamics Inc. "A subchronic (3 month) oral toxicity study in the rat via gavage administration with sodium chlorite. — Report no. 86-3112. —Prepared for sodium chlorate task force. —Oklahoma City, OK., East Millstone, NJ. —Biodynamics Inc., 1987.
54. Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В. Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. —Одесса: Изд-во "Optimum", 2005. —486 с.
55. С.А. Фридлянд, Г.З. Каган. Экспериментальные данные к обоснованию остаточных концентраций диоксида хлора в воде// Гигиена и санитария. —1971. —№11. —С. 18–21.
56. Daniel F.B.., Condie L.W., Robinson M. et al. Comparative Subchronic Toxicity Studies of Three Disinfectants. J. AWWA. —1990.—V.82, N.10. —P. 61–69.
57. Bercz J.P., Jones L., Garner L. et al. Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the nonhuman primate //Environ. Health Perspect. —1982. —№46. —47–55.
58. Н.Ф. Петренко «Вісник морської медицини» Государственное предприятие "Украинский научно-исследовательский институт медицины транспорта" Министерства здравоохранения Украины г. Одесса.
59. Сайт www.prodobavki.com
60. Б.Ю. Ягуд. Материалы конференции: Применение различных дезинфицирубщих агентов в системах подготовки питьевой воды в США в 2007 г.
61. В мире науки. www.sciam.ru
62. В.И. Перельман. Краткий справочник химика, М.,«ХИМИЯ» 1964.
63. Selcoperm СИСТЕМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ 195- (125/250/500/1000/2000). Паспорт. Руководство по монтажу и эксплуатации.
64. Медков Б.К., Тараник Ю.Н., Захаров П.А. Анализ работы дозирующего оборудования МУП «Водоканал» г. Подольска.
65. Manuel Carcaré Gimeno. Technical Article. «SOME TECHNICAL AND PRACTICAL RECOMENDATIONS ABOUT PULSATION DAMPERS IN CIRCUITS WITH DOSING PUMPS». October 2000.
66. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLLDOS. Измерительная ячейка AQC-D1. Руководство по монтажу и эксплуатации.
67. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLLDOS. Измерительная ячейка AQC-D2. Руководство по монтажу и эксплуатации.
68. ИНСТРУКЦИИ GRUNDFOS ALLLDOS. Измерительная ячейка AQC-D3. Руководство по монтажу и эксплуатации.
69. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.2.1188-03.
70. В.С.Исаева, Н.Н.Раттель, Т.Н.Волкова. Краткий атлас посторонних микроорганизмов в пивоваренном производстве. М.: 1997.
71. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник - Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с.
72. Рябчиков Б.Е., Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
73.Сайт www.instablogsimages.com
74. Сайт www.water.ru Центр водные технологии
75. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов.- М.: Химия, 1981.-296 с., ил.