

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Институт «Архитектурно-строительный»
Кафедра «Градостроительство, инженерные сети и системы»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
Д.В. Ульрих

_____ 20__ г.

Эффективность удаления гуминовых веществ коагулированием

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ НИР
ЮУрГУ–08.03.01.2020.305-04.204 ПЗ ВК НИР

Руководитель НИР

_____ доцент М.Ю.Белканова _____

_____ 2020 г.

Автор НИР

студент группы АС-421

_____ В.А.Колядюк _____

_____ 2020 г.

Нормоконтролер

_____ ст. преп. К.И.Чучелов _____

_____ 2020 г.

Челябинск
2020

РЕФЕРАТ

Колядюк В.А. Эффективность удаления гуминовых веществ коагулированием – Челябинск: ЮУрГУ, АС- факультет, 2020. – 83 с. – библ. 48 назв.

Ключевые слова: гуминовые вещества, коагулирование, гуминовые кислоты, фульвокислоты, истинно-растворимые фульвокислоты, колоидно-дисперсные фульвокислоты, органические вещества природного происхождения

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- рассмотрено понятие гуминовых веществ и их классификация;
- разобраны методы разделения и определения гуминовых веществ;
- выполнен обзор зарубежной литературы на тему органических веществ природного происхождения, в которые входят гуминовые вещества;
- были изучены методы определения и удаления ОВПП;
- проведен анализ эффективности удаления коагулированием гуминовых веществ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1 ЦВЕТНОСТЬ ВОДЫ И ЕЕ ПРИРОДА.....	10
1.1 Органические вещества природного происхождения и методы их определения.....	10
1.1.1 Цветность и окисляемость природных вод.....	13
1.1.2 Удельный коэффициент поглощения при длине волны 254 нм (UV-254)	15
1.1.3 Растворенный и общий органический углерод.....	18
1.2 Понятие гуминовых веществ.....	19
1.2.1 Строение и функции гуминовых веществ.....	20
1.2.2 Химическая структура ГВ.....	22
1.3 Классификация гуминовых веществ.....	24
1.3.1 Гумусовые кислоты.....	25
1.3.2 Гуминовые кислоты.....	27
1.3.3 Гиматомелановые кислоты.....	28
1.3.4 Фульвокислоты.....	29
1.4 Комплексообразование гуминовых веществ.....	30
1.5 Органические вещества природного происхождения как причина образования побочных продуктов дезинфекции.....	35
2 УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИЗ ВОДЫ	38
2.1 Методы очистки природных вод от ОВПП.....	38
2.1.1 Эффективность снижения ОВПП с помощью коагуляции.....	38
2.1.1.1 Коагулянты на основе алюминия.....	40
2.1.1.2 Коагулянты на основе железа.....	46
2.1.2 Адсорбция активированным углем.....	52
2.1.3 Мембранная фильтрация.....	53
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56

3.1 Исследуемые водоисточники.....	56
3.1.1 Шершневецкое водохранилище.....	56
3.1.2 Река Чусовая.....	58
3.2 Методика разделения гуминовых веществ.....	59
3.2.1 Определение спектра гуминовых веществ в Шершневецком водохранилище в зимний период.....	65
3.2.2 Определение спектра гуминовых веществ в Шершневецком водохранилище в весенний период.....	68
3.2.3 Определение спектра гуминовых веществ в реке Чусовая в осенний период	69
3.3 Эффективность удаления гуминовых веществ коагулированием.....	71
3.3.1 Определение спектра гуминовых веществ в Шершневецком водохранилище в зимний период после коагулирования.....	71
3.3.2 Определение спектра гуминовых веществ в реке Чусовая в осенний период после коагулирования	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	77
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	79

ВВЕДЕНИЕ

Цветность как органолептический показатель качества воды имеет большое значение для питьевого водоснабжения. Цветность может быть обусловлена гуминовыми веществами, соединениями трехвалентного железа, гуматами железа [1], коллоидными соединениями железа [2], растворенными органическими веществами, окрашенными веществами, находящимися во взвеси, массовым развитием водорослей.

Цветность может носить и антропогенный характер. Повышенная цветность воды может свидетельствовать о загрязнении ее сточными водами промышленных предприятий.

Конкретных примеров об отрицательном влиянии воды с высокой цветностью на человеческое здоровье нет. Однако известно о сильном повышении проницаемости стенок кишечника под действием гуминовых кислот [3].

Актуальность работы:

Реагентная обработка является неотъемлемой частью процесса удаления цветности. Цветность воды в разные сезоны года варьируется. Зимой содержание органических веществ в природных водах минимальное, в то время как весной в период половодья и паводков, а также летом в период массового развития водорослей она повышается и затрудняет процесс очистки воды.

Основной целью исследовательской работы было изучение эффективности удаления гуминовых веществ, обуславливающих цветность воды, коагулированием.

Принятые сокращения:

БПК – биологическая потребность в кислороде

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

ГМК – гиматомелановые кислоты

ГП – гуминовые препараты

ГФК – гуминовые и фульвокислоты

ДОУ – дисперсный органический углерод

ОВ – органическое вещество

ОВПП – органические вещества природного происхождения

ООУ – общий органический углерод

ОУ – общее количество углерода

РОУ – растворенный органический углерод

ТГМ – тригалометаны

ФК – фульвокислоты

ХПК – химическая потребность кислорода

1 ЦВЕТНОСТЬ ВОДЫ И ЕЕ ПРИРОДА

1.1 Органические вещества природного происхождения и методы их определения

Органические вещества природного происхождения (ОВПП) в питьевом водоснабжении существенно влияют на качество и очистку воды, что обусловлено способностью вступать в реакцию со многими растворенными и твердыми частицами.

Органическое вещество природного происхождения – это сложная гетерогенная смесь органических соединений с различными молекулярными размерами и свойствами, получаемая из различных источников и обычно присутствующая в поверхностных и подземных водоемах [10]. ОВПП – продукты частичного распада мертвых растений и животных, выделения водных животных и растений, гуминовые кислоты и другие органические вещества, вымываемые из почвы, почти всегда присутствуют в природных водах. Особенно много их содержится в воде торфяных болот, а вода рек, вытекающих из таких болот, обычно окрашена в желто-коричневый цвет именно органическими веществами. Окисляясь, органические примеси поглощают растворенный кислород и могут значительно уменьшать его концентрацию в воде. Кроме растворенных, органические вещества присутствуют в воде также в виде мертвых микробов, водорослей и других микроскопических организмов. Из-за своей сложности и неоднородности структурно-функциональная характеристика водного природного органического вещества чрезвычайно сложна. Обычно ОВПП можно разделить на гидрофильные и гидрофобные фракции: первая включает карбоновые кислоты, углеводы и белки; вторая - гуминовые вещества (ГВ) [11], широкий класс взаимосвязанных соединений, включая гуминовые и фульвокислоты. Составы ГВ варьируются от источника к источнику в зависимости от растворимости и реакционной способности [12].

Количество и характеристики ОВПП в поверхностных водах зависят от климата, геологии и топографии. Хотя сами органические вещества не оказывают никакого прямого воздействия на здоровье человека, снижение их уровня перед обеззараживанием и распределением воды важно для достижения безопасного и качественного производства питьевой воды.

Присутствие ОВПП может привести к:

- ухудшению качества воды из-за реакции с окислителями (например, хлором) при дезинфекции с образованием галогенированных побочных продуктов дезинфекции (а именно тригалометанов, галоуксусных кислот, галоацетонитрилов и галокетонов), как снижающих их дезинфицирующую способность, так и повышающих потребность в дезинфицирующих средствах;
- стабилизации некоторых частиц, что препятствует их удалению во время обработки;
- ОВПП могут действовать в качестве донора электронов для замедленного увеличения численности гетеротрофных бактерий в распределительных системах [10];
- изменению условий коагуляции и эффективности процесса, а также к увеличению потребности в коагулянтах;
- ОВПП влияют на коррозионные процессы, тем самым формируя комплексы с химическими веществами, находящимися в природе, повышая их подвижность;
- загрязнению мембран;
- снижению адсорбционной способности гранулированного или порошкообразного активированного угля (GAC/PAC) путем блокирования пор [11];
- ОВПП могут ухудшать органолептические свойства воды, такие как цвет, вкус и запах.

Так же существует и другой взгляд на состав ОВПП.

Общий органический углерод разделяется на основе состава на гуминовые и негуминовые фракции. Гуминовая фракция может быть далее разделена на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Критерии включения в каждую из этих трех категорий основаны на свойствах растворимости при определенных уровнях pH [12]. Гуминовые кислоты растворимы в воде до pH <2 и содержат образцы гуминов с самой высокой молекулярной массой. Фульвокислоты растворимы при всех уровнях pH, встречающихся в природе, тогда как гумин не растворяется в воде при любом pH [12]. Кроме того, фульвокислоты, как правило, имеют больше карбоновых групп и атомов кислорода, тогда как гуминовая кислота имеет больше фенольных и ароматических групп. Поскольку гуминовые кислоты имеют более длинные алифатические цепи, они имеют тенденцию быть более неполярными, чем фульвокислоты, что делает их менее растворимыми в воде [11].

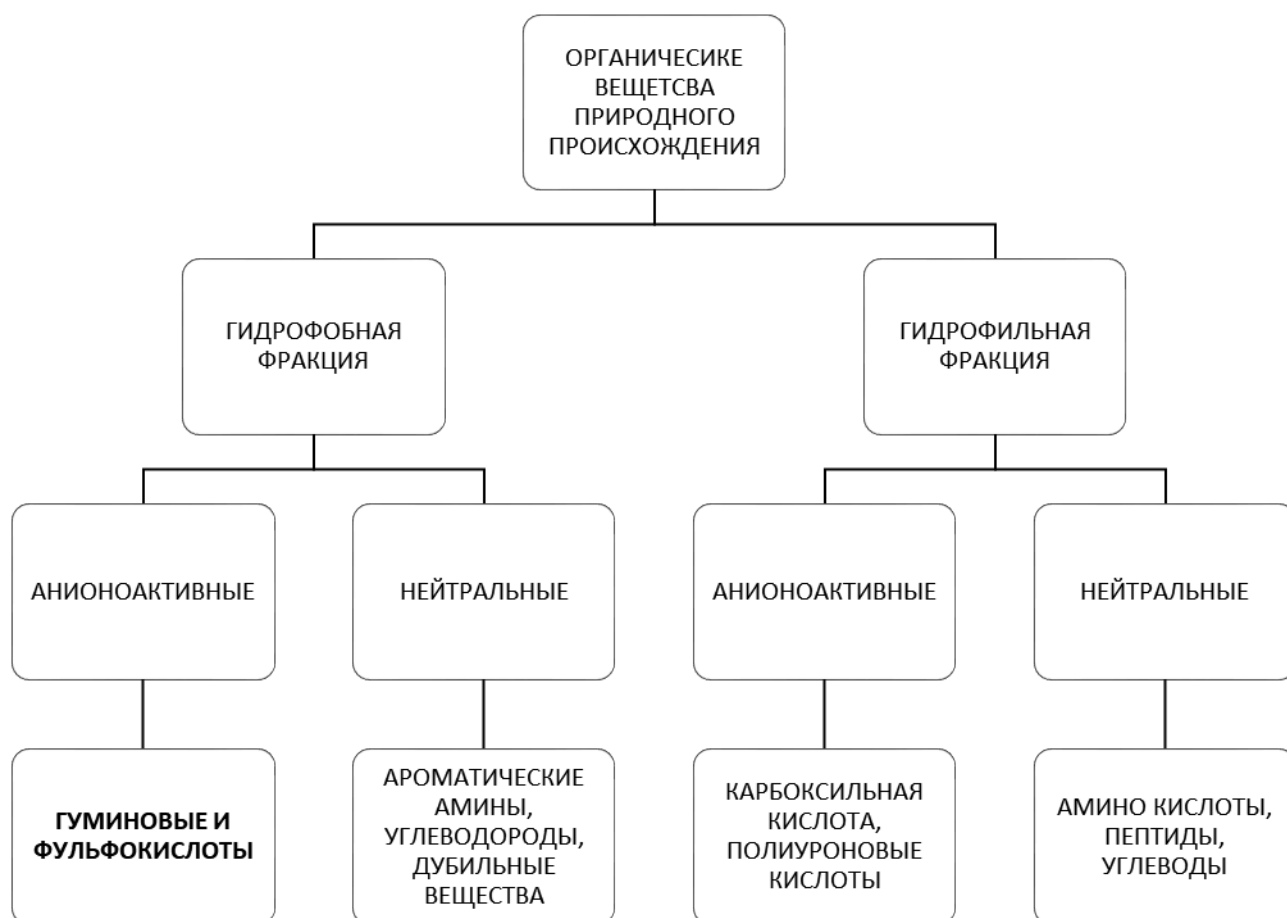


Рисунок 1 – Классификация органических веществ природного происхождения

1.1.1 Цветность и окисляемость природных вод

Цветность природных вод обусловлена главным образом присутствием окрашенных органических веществ. Научное название этих веществ – гумусовые (от латинского слова -humus - земля, почва), поскольку они, как правило, попадают в природную воду вследствие вымывания из почв [4]. Количество этих веществ зависит от геологических условий в источнике водоснабжения, наличия водоносных горизонтов, характера почв, наличия болот и торфяников в бассейне реки и т.п. Реки, вытекающие из болот, имеют, как правило, желтую, красноватую или даже коричневую окраску. Это связано с тем, что в болотах содержится много гумусовых веществ [5].

При этом нерастворимые гумусовые вещества почвы в природных водах присутствуют лишь во взвешенном состоянии, а в коллоидно- и истинно растворенном состоянии присутствуют фульво- и гуминовые кислоты, преимущественно в виде солей щелочных и щелочно-земельных металлов [6].

Гумус имеет коричневый окрас, поэтому вещества, входящие в его состав, придают воде коричневый цвет. На количество таких веществ, в первую очередь, влияют:

- характер почвы;
- геологические условия;
- наличия поблизости с водоемом торфяников и болот;
- незначительное количество гуминовых веществ попадает в водоем. непосредственно при разрушении микроорганизмами водорослей.

Для того чтобы измерить цветность воды, пользуются специально разработанной хромово-кобальтовой шкалой, позволяющей имитировать природную цветность воды. Как правило, это раствор кобальта сульфата, серной кислоты и калия хромата в воде [8]. В зависимости от концентрации этих веществ, меняется её цветность. Цветность воды, измеряется в градусах путем сравнения интенсивности окраски с хромово-кобальтовым раствором. В настоящее время, этот процесс производится при помощи спектрофотометров и

фотоколориметров. Ранее все осуществлялось визуально. Цветность воды определяется после того как все взвешенные вещества будут удалены путем центрифугирования или фильтрования.

Источники цветности:

- Гуминовые вещества – продукты преобразования органических веществ; влияют на открытые водоемы, особенно в паводковый период; придают воде желтые и коричневые оттенки;
- Соединения железа и марганца придают воде красные и черные оттенки; присутствуют в подземных и поверхностных водах или же выделяются из водопровода за счет окисления железных труб; медь – окрашивает воду от голубого цвета до сине-зеленого, вымываясь из медных труб;
- Промышленные стоки – отходы целлюлозно-бумажных и текстильных предприятий.

Существуют установленные значения для цветности воды: 20 градусов – допустимый предел цветности питьевой воды [7].

Цветность воды может быть обусловлена различными веществами неорганического и органического происхождения, в частности красителями, попадающими в водоемы вместе с отходами предприятий и заводов лёгкой промышленности, вместе с соединениями марганца, железа и меди [5]. К примеру, марганец и железо, окрашивают воду в черный и красные оттенки, медь – от сине-зеленого до ярко-голубого цвета. Таким образом, вода, загрязненная промышленными отходами, может иметь нехарактерный для нее цвет [9].

Окисляемость - это величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей. Этот показатель отражает общую концентрацию органики в воде. Природа органических веществ может быть самой разной - и гуминовые кислоты почв, и сложная органика растений, и химические соединения антропогенного происхождения. Для определения конкретных соединений используются другие методы.

Перманганатная окисляемость выражается в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 дм³ воды.

Различают несколько видов окисляемости воды: перманганатную, бихроматную, иодатную. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным методом. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах - как правило, бихроматную окисляемость (ХПК).

Величина окисляемости природных вод может варьироваться в широких пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов O₂ на литр воды. Поверхностные воды имеют более высокую окисляемость по сравнению с подземными. Вода равнинных рек как правило имеет окисляемость 5-12 мг O₂/дм³, рек с болотным питанием - десятки миллиграммов на 1 дм³. Подземные воды имеют в среднем окисляемость на уровне от сотых до десятых долей миллиграмма O₂/дм³.

ПДК питьевой воды по перманганатной окисляемости согласно [7] составляет 5,0 г/дм³.

1.1.2 Удельный коэффициент поглощения при длине волны 254 нм (UV-254)

Гуминовые вещества, дубильные вещества и лигнин – это соединения, содержащие двойные связи (атомы, связанные двумя парами электронов). Они поглощают ультрафиолетовый свет и поэтому могут быть обнаружены при длине волны 254 нм. В зарубежной литературе эти соединения принято называть UV-254. Все эти вещества являются частью или подмножеством общего органического углерода (ООУ). Измерение при длине волны 254 нм имеет удельный коэффициент поглощения в единицах м⁻¹ [12]. UV-254 может представлять интерес для изучения побочных продуктов дезинфекции и, таким образом, для усиления коагуляции.

UV-254:

- является суммирующим параметром, измеряющим растворенные органические компоненты;
- возможно, удастся найти взаимосвязь между UV-254 и другими параметрами, включая биохимическую потребность в кислороде (БПК), химическую потребность в кислороде (ХПК) и ООУ.

В очистке природной воды, хотя не всегда, возможно провести зависимость с общим органическим углеродом и удельным коэффициентом поглощения. Это может быть полезно для наблюдения за тенденцией изменения органических компонентов воды.

Таблица 1 - Зависимость UV-254 от других параметров

Параметр	Измеряемый параметр	Метод измерения	Диаграмма Венна
БПК	Потребность в O ₂	Микробное окисление	
ХПК	Потребность в O ₂	Влажное химическое окисление	
ООУ	Углерод	УФ /Высокотемпературное или двухступенчатое предварительное окисление	
UV-254	Поглощение УФ-излучения при $\lambda=254$ нм	Измерение поглощения УФ излучения	

UV-254 является независимым суммарным параметром для растворенного органического углерода. Несмотря на большое сходство, общие параметры могут быть преобразованы из одного в другой только в определенных пределах.

Существует так же удельное поглощение ультрафиолетового света, $SUVA$. Удельное поглощение ультрафиолетового света – это отношение $UV-254$ к POU в единицах $mg/l \cdot m^{-1}$. Растворенный органический углерод (POU) - это та доля общего органического углерода, которая образуется после фильтрования пробы через фильтр $0,45$ мкм [13].

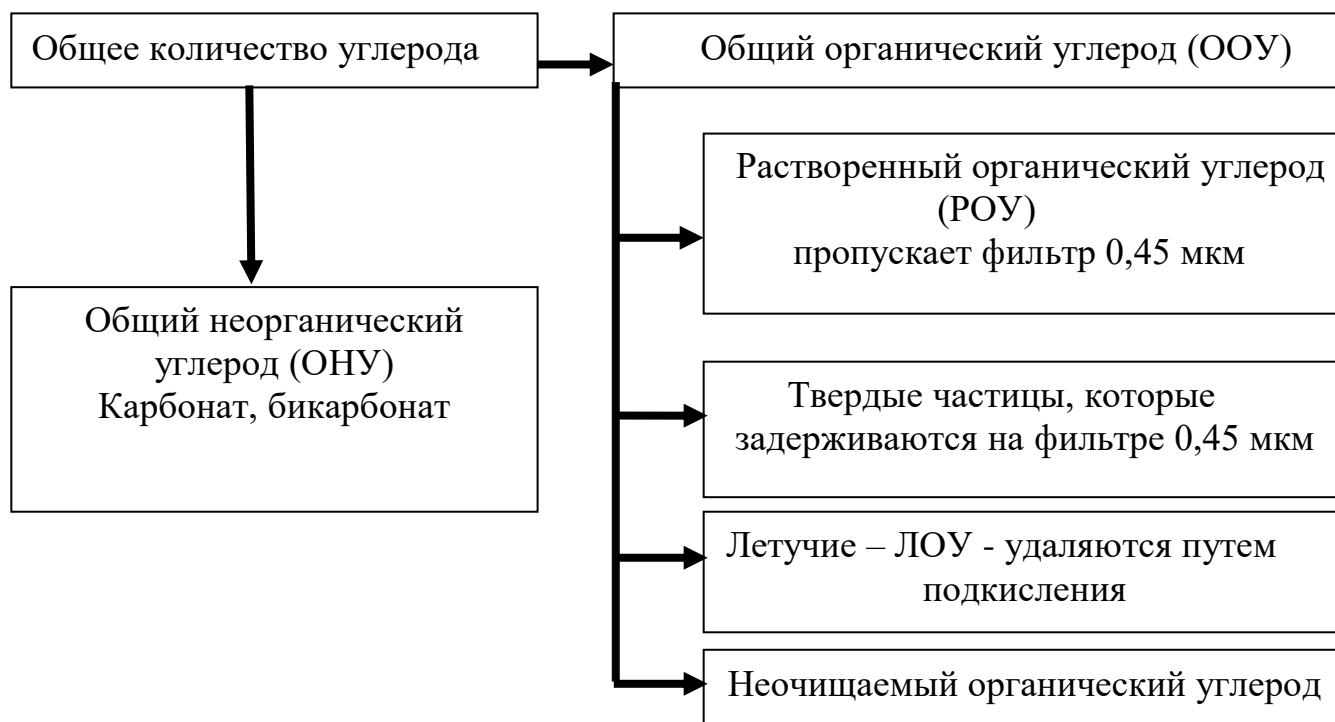


Рисунок 2 – Общее количество углерода

Более высокая молекулярная масса фракции ОВПП (фракция, которая удаляется путем коагуляции и имеет большой выход побочных продуктов дезинфекции) поглощает ультрафиолетовый свет, и, следовательно, поглощение ультрафиолетового света при длине волны 254 нм может быть использовано в качестве простой вспомогательной меры для определения POU . Кроме того, отношение УФ-поглощения к концентрации POU может быть использовано в качестве индикатора молекулярно-массового распределения природного органического вещества в воде. Воды с низкой фракцией гуминовых кислот (обычно воды с низким содержанием POU), как правило, имеют $SUVA$, которые

составляют менее $2 \text{ мг/л}\cdot\text{м}^{-1}$, в то время как вода с высокой фракцией гуминовых кислот имеет $SUVA$ от 3 до $5 \text{ мг/л}\cdot\text{м}^{-1}$ [13].

Контролируя UV-254 в природной воде по мере ее поступления на очистные сооружения, операторы могут определить, происходит ли внезапное увеличение содержания органических веществ. В течение многих лет анализ цветности был признан хорошим индикатором ОВПП, поскольку гуминовые кислоты могут придавать воде цветность [12]. Однако можно иметь воду с низкой цветностью, не имея соответственно низкого количества органических веществ. Тестирование UV-254 может заполнить этот пробел и обеспечить лучшее представление о реальном содержании органического углерода в воде [13].

1.1.3 Растворенный и общий органический углерод

Растворенный органический углерод (РОУ) условно определяется как любой органический материал, проходящий через фильтр $0,45 \text{ мкм}$. Органический материал, который удерживается на фильтре, называется органическим веществом крупной фракции или дисперсным органическим углеродом (ДОУ).

Растворенный органический углерод в природных водах вызван гетерогенной смесью многочисленных аллохтонных и автохтонных органических соединений, содержащих низкомолекулярные вещества (например, органические кислоты) и макромолекул, таких как гуминовые вещества. ДОУ включает детрит, живые организмы, бактерии, водоросли, фитопланктон, кораллы, коралловые рифы и так далее [14].

Растворенный и дисперсный органический углерод является важными компонентами в круговороте углерода и служит основным источником пищи для водных пищевых сетей. Кроме того, РОУ изменяет химический состав водных экосистем, способствуя подкислению в слабощелочных, пресноводных системах, где диффузия затруднена. Так же РОУ образует комплексы с микроэлементами, создавая водорастворимые комплексы, которые могут переноситься и поглощаться организмами. Наконец, органический углерод, а также другие

растворенные и твердые частицы могут влиять на проникновение света в водные экосистемы, что важно для фототрофов экосистемы, которым необходим свет для существования [15].

Анализ общего количества органического углерода (ООУ) применяется для определения органических загрязнителей, которые содержатся в воде. Измерение общего органического углерода относится к обязательным требованиям для организаций, работающих в сфере водоподготовки по всему миру [16].

1.2 Понятие гуминовых веществ

Образование гуминовых веществ (ГВ), или гумификация – является вторым по масштабности процессом превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около $40 \cdot 10^9$ т углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до CO_2 и H_2O , остальное превращается в гуминовые вещества [17].

Гумусовые вещества (ГВ) – самый распространенный класс природных органических соединений в гидросфере [18] – представляют собой сложные смеси биологически устойчивых высокомолекулярных полифункциональных соединений (сложные макромолекулярные фенольные карбоксикислоты).

Содержание ГВ в морских водах 0,1–3 мг/л, в речных – 20 мг/л, а в болотах – до 200 мг/л. В почвах гуминовых веществ 1–12%, при этом больше всего их в черноземах. Лидеры по содержанию этих соединений – органогенные породы, к которым относятся уголь, торф, сапрпель, горючие сланцы [19].

Гумусовые кислоты – гуминовые и фульвокислоты (ГФК) – активно участвуют в процессах миграции и концентрации элементов в природных водах. Они содержатся не только в водах, но и в почвах, донных осадках - всюду, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Почвы -

важнейший источник ГВ для природных вод, куда они поступают в зависимости от интенсивности их водной миграции [18].

1.2.1 Строение и функции гуминовых веществ

Назначение ГВ в природе – создание устойчивых свойств и необходимых экологических условий для обитания микроорганизмов, растений и почвонаселяющих животных [1].

Молекулярное строение ГВ отличается:

- резко выраженной гетерогенностью;
- нерегулярностью строения;
- большим набором структурных фрагментов;
- сильным окрасом;
- растворимы только в щелочных средах и лишь частично способны гидролизироваться.

ГВ в биосфере выполняют ряд разнообразных функций. Правомочна гипотеза о том, что эволюция живого и неживого на Земле была единой, развивающиеся жизненные формы изменяли окружающую среду так, чтобы она максимально отвечала потребностям живого, но и само живое вещество эволюционировало в направлении оптимального соответствия складывающимся условиям окружающей среды. С этих позиций ГВ – не случайный продукт цепи органических (растительных и животных) остатков, а необходимое звено в эволюции, важнейший фактор устойчивости жизненных процессов [20].

Гуминовые вещества в биосфере выполняют ряд функций:

1) Аккумулятивная функция

Характерна особенно для ГК и гумина. Сущность этой функции заключается в накоплении в форме ГВ важнейших элементов питания живых организмов, органических соединений, несущих энергетические запасы или непосредственно необходимых и усваиваемых микроорганизмами или растениями [4]. Такое накопление происходит не только в почвах, но также в

природных водах, донных отложениях, где ГВ служат источниками энергии и питания для биоты.

Известно, что именно в форме ГВ в почвах накапливается до 90 – 99% всего азота, половина и более фосфора, серы [17].

В этой же форме аккумулируются и сохраняются длительное время калий, кальций, магний, железо и практически все необходимые микроорганизмам микроэлементы. Значение аккумулятивной функции выявляется особенно наглядно, если принять во внимание, что, согласно радиоуглеродному датированию, возраст ГК может достигать сотен и даже тысяч лет. Иными словами, ГВ создают в различных средах долгосрочные запасы всех элементов питания, а также углеводов, аминокислот.

2) Транспортная функция

ГВ наряду с малорастворимыми, устойчивыми соединениями с катионами металлов или другими органическими веществами могут образовывать устойчивые, но растворимые и способные к геохимической миграции соединения. Хорошо известно, что при обычных для большинства почв и природных вод значениях pH оказывается практически неподвижным, если оно находится в форме минеральных солей; доминирующая обычно форма – гидроксид железа с произведением растворимости порядка 10^{-38} не может обусловить сколь-нибудь заметное передвижение ионного железа в почвенном профиле, в речных, морских и океанических водах. Тем не менее миграция железа – хорошо установленный факт. Для железа, как и для катионов многих других металлов, исключая катионы щелочных и некоторых щелочноземельных металлов, доминирующая миграционная форма представлена комплексными органо-минеральными соединениями, в которых роль лигандов играют преимущественно анионы ФК. Активно мигрируют в такой форме большинство микроэлементов, значительная часть соединений фосфора и серы.

3) Регуляторные функции.

ГВ формируют окраску гумусных горизонтов. ГК отражают очень небольшую часть падающей на них электромагнитной энергии солнечного излучения, и поэтому гумусированные почвы всегда значительно теплее малогумусных [4].

4) Протекторная функция.

ГВ довольно прочно связывают многие радионуклиды, детергенты, пестициды, предупреждая тем самым их поступление в растения или другое отрицательное воздействие (рисунок 3). Связывая некоторые пестициды, ГК надолго выводят их из сферы прямых контактов с живыми клетками, причем с течением времени трансформация самих ГК может сопровождаться разрушением некоторых токсичных органических соединений или превращением их в неактивные (нетоксичные) соединения. ГВ предохраняют не только растения и биоту, но и почвенно-грунтовые воды, ибо перенос токсичных веществ через почвенную толщу до грунтовых вод резко ограничен в присутствии малоподвижных органических компонентов почвы [4].

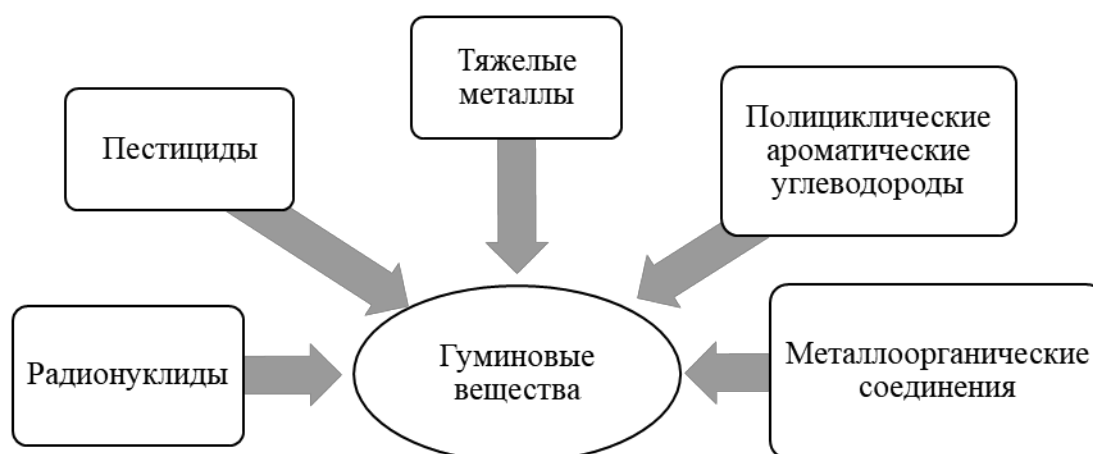


Рисунок 3 - Связывание экотоксикантов гуминовыми веществами [20]

1.2.2 Химическая структура ГВ

Важная характеристика вещества – его химические свойства, то есть способность вступать в реакции с другими соединениями. Спектр реакций,

в которые могут вступать гуминовые вещества, очень широк, особенно это касается их наиболее реакционной способной части – гумусовых кислот. Благодаря карбоксильным, гидроксильным, карбонильным группам и ароматическим фрагментам гумусовые кислоты вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия (рисунок 4).

Структурная группа	Тип взаимодействия
COOH	ионный обмен
CAr-OH	комплексообразование
>C=O	окисление-восстановление
C ₆ H ₆	донорно-акцепторные
-CH _n	гидрофобные взаимодействия

Рисунок 4 – Химические свойства гумусовых кислот

С точки зрения коллоидной химии ГВ – это дисперсные системы, обладающие большой площадью поверхности, электроповерхностными и поверхностно-активными свойствами [22]. ГВ могут описываться как мицеллы, коллоиды, агрегаты, везикулы, фракталы, клатраты и сурфактанты. Результирующий отрицательный заряд мицелл гуминовых веществ приводит к образованию катионообменных (активных) центров и обуславливает многочисленные интер- и интрамолекулярные зарядные взаимодействия [4].

Образование гуминовых веществ идет по принципу естественного отбора – остаются самые устойчивые к биоразложению структуры.

В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества – это очень сложная смесь природных соединений (рисунок 5). Было достоверно установлено, что ГВ не индивидуальное соединение,

а сложная смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения [19].

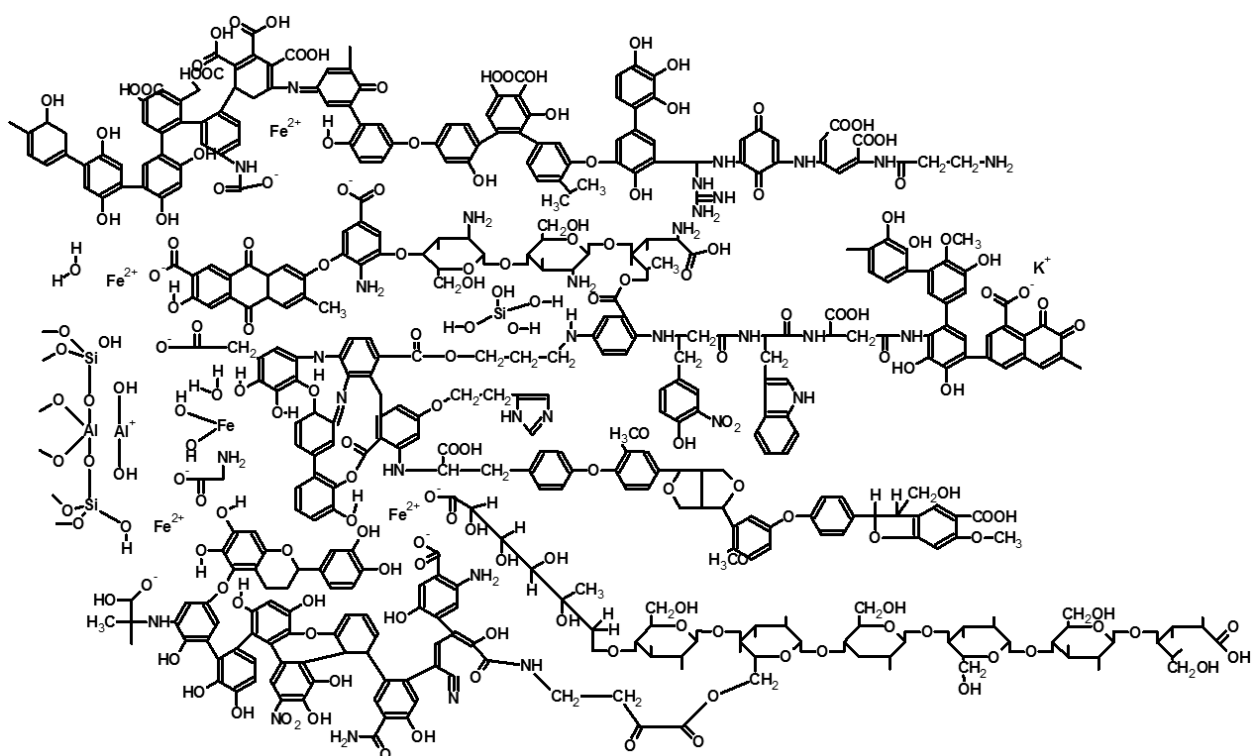


Рисунок 5 – Гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот [14].

1.3 Классификация гуминовых веществ

В настоящее время классификация ГВ и изучение их свойств базируется на растворимости и способе их извлечения. Общепринято к ГВ относить гумусовые (перегнойные) кислоты, гумин (негидролизующий остаток) и прогуминовые вещества (иначе меланины или парагуминовые) вещества (рисунок 6) [22].

Гуминовые и фульвокислоты, объединяемые под названием гумусовые кислоты, нередко составляют значительную долю органического вещества природных вод и представляют собой сложные смеси биохимически устойчивых высокомолекулярных соединений. Главным источником поступления гумусовых кислот в природные воды являются почвы и торфяники, из которых они вымываются дождевыми и болотными водами. Значительная часть гумусовых

кислот вносится в водоемы вместе с пылью и образуется непосредственно в водоеме в процессе трансформации "живого органического вещества".



Рисунок 6 – Классификация гуминовых веществ

1.3.1 Гумусовые кислоты

Гумусовые кислоты в поверхностных водах находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях, соотношения между которыми определяются химическим составом вод, рН раствора, биологической ситуацией в водоеме и другими факторами [23].

Основной подход к решению задач разделения гумусовых кислот на группы состоит в использовании прямого межфазного массообмена в тех вариантах растворения-осаждения, которые базируются на распределении макромолекул между раствором и осадком (гелем) в зависимости от их размера и состава. Эти варианты обычно включают разделение щелочного раствора ГВ на сложную смесь веществ: одни, выделяющиеся из фазы раствора при его подкислении – гуминовые кислоты, другие, остающиеся в надосадочной жидкости – фульвокислоты. Компоненты, переходящие в раствор при обработке свежего осадка гуминовых кислот этанолом (реже ацетоном или диоксаном), определяют, как гиматомелановые кислоты [24].

Гумусовые кислоты в значительной степени влияют на органолептические свойства воды, создавая неприятный вкус и запах, затрудняют дезинфекцию и получение особо чистой воды, ускоряют коррозию металлов [25].

Они оказывают влияние также на:

- состояние и устойчивость карбонатной системы;
- ионные и фазовые равновесия;
- распределение миграционных форм микроэлементов.

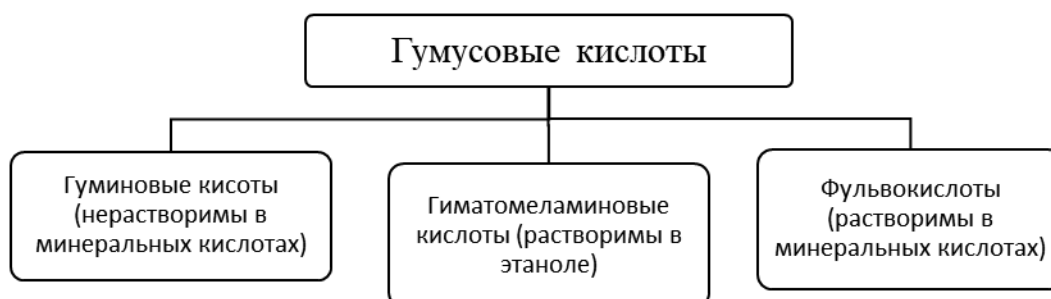


Рисунок 7 - Гумусовые кислоты природных объектов

Наличие в структуре фульво- и гуминовых кислот карбоксильных и фенолгидроксильных групп и аминогрупп способствует образованию прочных комплексных соединений гумусовых кислот с металлами. Некоторая часть гумусовых кислот находится в виде малодиссоциированных солей – гуматов и фульватов. В кислых водах возможно существование свободных форм гуминовых и фульфокислот [17].

Повышенное содержание гумусовых кислот может оказывать отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в водоеме, идущего на их окисление, и их разрушающего влияния на устойчивость витаминов. В то же время при разложении гумусовых кислот образуется значительное количество ценных для водных организмов продуктов, а их органоминеральные комплексы представляют наиболее легко усваиваемую форму питания растений микроэлементами [4].

Разделение же гумусовых кислот на гуминовые кислоты и фульвокислоты связано с проявлением разной агрегативной устойчивости этих соединений в зависимости от концентрации гумусовых кислот, величины водородного показателя (рН) и ионной силы раствора [12]. Агрегативную устойчивость

(устойчивость к агрегации) дисперсной системы определяют по скорости коагуляции. Кроме того, агрегативная устойчивость обусловлена законами термодинамики. В такой дисперсной системе поверхностная энергия скомпенсирована энтропийной составляющей, благодаря чему система проявляет термодинамическую агрегативную устойчивость. Потеря агрегативной устойчивости частиц дисперсной фазы ГВ (в частности, молекул гуминовых кислот) приводит к их коагуляции и, как следствие, к осаждению в сильно кислой (рН 1-2) среде [22].

1.3.2 Гуминовые кислоты

Гуминовые кислоты – это наиболее обширная группа гумусовых кислот, которые, как считается, растворимы в щелочах и нерастворимы в кислотах [26]. Соли гуминовых кислот (ГК) – гуматы. Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты. В растворенном состоянии они имеют темно-бурую окраску, а в сухом – черную [22]. В группу ГК природных объектов входят вещества, которые извлекаются из почвы различными водными растворами: едкого натра (NaOH), едкого калия (KOH), аммония (NH₄OH), бикарбоната натрия (NaHCO₃), пиррофосфата натрия (Na₄P₂O₇), фторида натрия (NaF), щавелевокислого натрия, мочевины (карбамида) и др., и осаждаются из полученных растворов при подкислении последних минеральными кислотами (до рН 1-2) в виде темноокрашенного геля [27].

Гуминовые кислоты слабо растворимы в воде, с одновалентными катионами (например, с K⁺, Na⁺) образуют водорастворимые соли, а с двух- и трехвалентными катионами (например, с Ca, Mg, Fe, Al) легко выпадают в осадок [25].

В подкисленном растворе гумусовых кислот (рН 1-2) ГК представляют собой агрегативно неустойчивую систему. Однако при большом разбавлении щелочного раствора гумусовых кислот (например, в 20-30 раз) ГК в осадок не выпадают даже при рН 1, т. е. при определенных условиях (в частности, при

низкой концентрации) ГК могут находиться в агрегативно устойчивом состоянии в широком диапазоне pH [12].

Гуминовые кислоты содержат циклические структуры и различные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, аминогруппы и др.). Молекулярная масса их колеблется в широком интервале (от 500 до 200 000 и более). Относительная молекулярная масса условно принимается равной 1300 – 1500. Содержание гуминовых кислот в поверхностных водах обычно составляет десятки и сотни микрограммов в 1 дм³ по углероду, достигая нескольких миллиграммов в 1 дм³ в природных водах лесных и болотистых местностей, придавая им характерный бурый цвет [23].

ГК имеют следующий элементный состав: 50-60 % углерода; 2-6 % водорода, 31-40 % кислорода и 2-6 % азота [23].

Из растворов гуминовые кислоты осаждаются солями алюминия, железа, кальция и магния в виде студнеобразного осадка. При взаимодействии с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов гуминовые кислоты образуют соли – гуматы [28].

Гуматы натрия, калия и аммония хорошо растворимы в воде, поэтому вымываются из почвы. Гуматы кальция и магния в воде не растворяются и хорошо закрепляются в почвах [4].

1.3.3 Гиматомелановые кислоты

Гиматомелановые кислоты – группа гумусовых кислот, растворимых в этаноле [26]. Эта подгруппа ГВ была впервые выделена Ф. Гоппе-Зейлером в 1889 г. с помощью этилового спирта из геля «сырых» (свежеосажденных) ГК. Гиматомелановые кислоты (ГМК) в спиртовом растворе имеют темно-красную окраску.

Гиматомелановые кислоты содержат метоксильные, карбоксильные и гидроксильные группы; для них характерно высокое содержание углерода (более 60 %). ГМК могут образовываться как из продуктов разложения органических

остатков, так и из дериватов окислительно-гидролитической деструкции ГВ под действием кислорода и влаги. По мнению некоторых исследователей, ГМК – это самостоятельная группа ГВ. Отличительными особенностями ГМК считаются:

- высокие значения атомного отношения водорода к углероду (H/C) – более единицы;
- высокая отрицательная степень окисления;
- низкие коэффициенты экстинкции;
- высокая интенсивность поглощения в интервале 1700-1720 см⁻¹ [29].

Следует заметить, что доля данной группы в составе ГВ весьма невелика [22].

1.3.4 Фульвокислоты

Шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус в 1833 году вел серьезное исследование ОВ в природных водах [30]. Он обнаружил растворенные органические соединения с кислотными свойствами в минеральном источнике Порла (Швеция). Эти соединения были названы креновой и апокреновой кислотами. Берцелиус предположил, что их соли были вымыты из неповрежденного гумуса почвы. Позже этим кислотам присвоили общий термин - фульвокислоты (*fulvus* – желтый) и отнесли их к группе гумуса воды, характерной для торфяных, речных и озерных вод [30].

Фульвокислоты (ФК) – группа гумусовых кислот, растворимых в воде, щелочах и кислотах [26]. ФК являются частью гумусовых кислот, не осаждающихся при нейтрализации из раствора органических веществ, извлеченных из торфов и бурых углей обработкой щелочью. ФК представляют соединения типа оксикарбоновых кислот с меньшим относительным содержанием углерода и более выраженными кислотными свойствами

Хорошая растворимость фульвокислот по сравнению с гуминовыми кислотами является причиной их более высоких концентраций и распространения в поверхностных водах.

Истинные ФК – это те органические соединения, которые находятся в кислом фильтрате после осаждения ГК и отделяются из него посредством сорбции на активированном угле. ФК отличаются от ГК более светлой окраской, большей окисленностью и меньшим содержанием углерода, а также большей гидрофильностью [21].

Таблица 2 - Химический состав гуминовых кислот и фульвокислот, % [21]

Гумусовые вещества	С	Н	О	N
Гуминовые кислоты	5,0...6,2	2,8...6	31...40	2...6
Фульвокислоты	4,4...4,9	3,5...5	44...49	2...4

Фульвокислоты легко растворимы в воде и способны образовывать сильно кислые и весьма концентрированные водные растворы. С одно- и двухвалентными катионами (например, с K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ФК образуют водорастворимые соли, однако в сильнощелочной среде ($pH > 10$) часть ФК (более интенсивно окрашенная) может осаждаться ионами кальция и бария. С трехвалентными катионами (например, с Fe^{3+} и Al^{3+}) ФК могут или выпадать в осадок, или образовывать водорастворимые комплексные соединения, в зависимости от условий [22].

С позиций коллоидной химии раствор ФК представляет собой свободнодисперсную агрегативно-устойчивую систему ГВ, мало зависящую от концентрации, величины водородного показателя (pH) и ионной силы раствора [12].

1.4 Комплексообразование гуминовых веществ

Комплексообразование присуще всем карбоновым кислотам, начиная с низших аналогов монокарбоновых кислот – муравьиной и уксусной, но в наибольшей мере оно проявляется у тех кислот, в молекулах которых рядом с карбоксигруппой находятся электронодонорные группы:



Могут быть и другие группы, способные к образованию дополнительной координационной связи с ионом металла. Во многих случаях при этом образуются хелатные соединения, которые характеризуют замкнутыми пяти- или шестичленными циклами, включающими ион металла, донорный атом и гидроксильный кислород карбоксигруппы [22]:

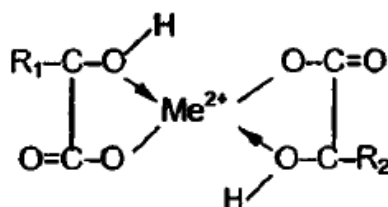


Рисунок 8 – Хелатные комплексные соединения

Хелатные соединения – это внутриккомплексные циклические соединения металла с органическими реагентами, содержащими солеобразующую и комплексообразующую группировки, в которых центральный атом входит в один или в несколько циклов. В отличие от обычных комплексных соединений, где каждый радикал соединен с центральным ионом только одной координационной связью, во внутриккомплексных соединениях радикал органической молекулы соединен с центральным ионом несколькими координационными связями, причем в пределах радикала образуется кольцевая связь [22]. Хелатные соединения представляют собой устойчивые комплексы металлов с полидентатными («многозубыми») лигандами, где центральный атом является компонентом циклической структуры. Комплексные соединения – устойчивые химические соединения сложного состава, где обязательно имеется хотя бы одна связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму [9].

Другая отличительная черта хелатных соединений – их повышенная прочность: высокие константы образования по сравнению с нециклическими соединениями, построенными с помощью аналогичных лигандов. Это проявление так называемого хелатного эффекта. По-видимому, основную роль в большей прочности хелатных соединений по сравнению с модельными нециклическими аналогами играет рост энтропии при дегидратации ионов металлов с

образованием циклических координационно-насыщенных соединений, хотя в суммарный хелатный эффект, несомненно, вносит вклад и изменение энтальпии, особенно при образовании прочных координационных связей металл-лиганд [4]. Карбоксигруппа способна хелатировать ионы металлов с образованием четырехчленных циклов. Этим объясняется способность многих карбоксилатов растворяться в органических растворителях.

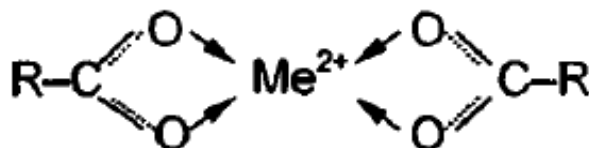


Рисунок 9 – Устойчивые комплексы с четырехчленным циклом

Гумусовые кислоты обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутри комплексных (хелатных) соединений с железом и алюминием, а также с медью и другими поливалентными катионами [22]. Гуминовые кислоты образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые в воде соединения [9]. При этом ГК образуют комплексные соединения с металлами преимущественно в области низких значений pH, тогда как ФК – в нейтральных и щелочных средах [30].

ГВ свойственна протекторная функция – способность связывать токсичные и радиоактивные элементы в комплексные соединения, снижая их биодоступность и токсичность. В настоящее время разработаны эффективные сорбенты на основе ГК [9]. В частности, содержащиеся в кислых дренажных водах Fe, Co, Ni, Al, Cd, Cu прочно связываются (без последующей десорбции) торфо-гуминовым препаратом [31].

Комплексообразующие свойства ГВ обусловлены присутствием разнообразных функциональных групп. Диссоциация карбоксильных групп происходит по мере повышения pH в интервале pH 3-6 и фенольных групп – в

интервале рН 9 - 11. Таким образом, в природном почвенном растворе в обменных процессах могут участвовать карбоксильные группы. При этом обменными ионами являются Ca^{2+} и Mg^{2+} . Они находятся в равновесии с гуминовыми соединениями. На примере ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} было показано, что ионы этих металлов лучше поглощаются гуминовыми соединениями, чем ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} [9]. Природа такой селективности объясняется образованием комплексных соединений меди и свинца с гуматами. Не исключено, что хелатный эффект проявляется за счет одновременного участия в комплексообразовании и карбоксильных и фенольных групп.

Различия в структурных характеристиках и содержании функциональных групп фракций кислот влияют на растворимость фракций и их связывание с ионами металлов [9]. Повышение ароматичности ГК приводит к росту их гидрофобности и уменьшению адсорбции [3].

Состояние металлов в природных средах весьма сложно и обусловлено постоянной трансформацией одних форм в другие под воздействием физических, физико-химических, биологических факторов. Особенности поведения металлов во многом определяются присутствием ГВ. Концентрации ГВ и ГК, природа электролита, присутствие ионов некоторых металлов влияет на процессы осаждения ГК из растворов [20].

Исследования по химии ГК и ФК и их солей показывают, что ФК в слабокислых средах более диссоциированы и образуют с металлами прочные растворимые комплексы [28]. Способность ГК связываться с металлами в труднорастворимые соединения позволяет использовать их в качестве осадителей и сорбентов при очистке природных вод. ГВ, выделенные из различных почв, по-разному взаимодействуют с тяжелыми металлами. Установлено, что комплексообразующая способность ГВ уменьшается в ряду [12]:



Взаимодействие ГВ с катионами металлов может сопровождаться не только реакцией замещения водорода карбоксильных групп, но и адсорбцией,

седиментацией и др. Тот или иной процесс будет определяться прежде всего кислотностью среды и физико-химическими свойствами взаимодействующих с ионами металлов гумусовых соединений [28].

Можно сделать вывод, что исследование механизма взаимодействия ГК с ионами металлов представляется весьма актуальным для следующих целей:

- прогнозирования процессов связывания гуминовых соединений и тяжелых металлов (ТМ) в окружающей среде;
- разработки методов управления процессами миграции загрязнителей в природных средах;
- получения новых материалов для охраны окружающей среды;
- обоснования направлений утилизации отработанных гуминовых сорбентов ТМ.

*Влияние водного гумуса на опасность загрязняющих веществ
в воде водоемов*

Одной из особенностей состава вод поверхностных водоемов, например, Сибири является повышенное содержание гуминовых веществ, придающих повышенную цветность воде – 120 и более градусов платиново-кобальтовой шкалы. В таких условиях сброс со сточными водами промышленных предприятий загрязняющих веществ формирует специфические санитарные условия водопользования [33].

Исследования гуминовых кислот в концентрации, придающей воде цветность 20 и 120 градусов, и флотореагента гексилового ксантогената калия, являющегося распространенным компонентом сточных вод горно-обогатительных комбинатов, при температуре 20 и 60 °С бригадным способом группой опытных одораторов показали, что с увеличением температуры воды от 20 до 60 °С пороговая концентрация гексилового ксантогената калия уменьшается с 0,032 до 0,022 мг/дм³. В эксперименте по оценке влияния природных гуминовых кислот на интенсивность запаха воды, придаваемого гексильным ксантогенатом

калия установлено, что при температуре воды 20 °С содержание гуминовых кислот при цветности воды 20 градусов не оказывает достоверного влияния на интенсивность запаха гексилового ксантогената калия в воде. Пороговая концентрация гексилового ксантогената калия по влиянию на запах воды при температуре 20 °С без гуминовых кислот составила 0,032 мг/дм³, а в присутствии гуминовых кислот – 0,031 мг/дм³ (цветность 20 градусов).

Отмеченное явление согласуется с вышеуказанным комплексобразовательным свойством гуминовых веществ (способности удерживать на своей поверхности различные токсичные элементы и органические молекулы). При нагревании воды до 60 °С «скрывающее влияние» гуминовых кислот на запах воды прекращается.

1.5 Органические вещества как причина образования побочных продуктов дезинфекции

В обычной водоочистке коагуляция и ультрафильтрация более эффективны при удалении органических веществ природного происхождения (ОВПП) [13]. Однако было доказано, что предварительная обработка сырой воды хлором увеличивает концентрацию растворенного органического углерода (РОУ) за счет распада клеток водорослей и образования побочных продуктов дезинфекции [33].

Термин побочные продукты дезинфекции (англ. – Disinfection By-Products) воды определяется как «химические соединения, образующиеся при реакции дезинфицирующего средства с прекурсорами (предшествующими примесями) в водоснабжении» [34].

Побочными продуктами дезинфекции являются тригалометаны (ТГМ), галогензамещенные уксусные кислоты, хлориты, галонитрометаны и другие галогенированные органические соединения. Доказано, что эти соединения являются канцерогенами [20].

Отказ от предварительного хлорирования является наилучшей технологией для традиционной очистки воды, которую можно усилить адсорбцией порошкообразным активированным углем или нанофильтрацией.

Коагуляция и дезинфекция являются основными звеньями технологии очистки природной воды. Во время дезинфекции хлор может вступать в реакцию с ОВПП в сырой воде с образованием галогенированных побочных продуктов дезинфекции. Поэтому повышение эффективности удаления ОВПП за счет "усиленной коагуляции", которая обычно осуществляется путем снижения рН до 6 и/или увеличением дозы коагулянта представляет интерес для экологического сообщества.

На качественный и количественный состав ТГМ, образующихся при хлорировании воды влияет множество факторов, среди которых можно выделить:

- дозу и природу хлорирующего агента;
- рН;
- температуру;
- токсичность реагента и продуктов взаимодействия с примесями, находящимися в обрабатываемой воде и др. [7].

В первую очередь хлорированию подвергаются гумусовые соединения, концентрации которых могут превышать 50 мг/дм³ [20]. Тем не менее, органические примеси аллохтонного происхождения, способные образовывать ТГМ при хлорировании воды, можно разделить на две группы:

- 1) макромолекулярные вещества (гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), протеины, аминокислоты и т.д.);
- 2) низкомолекулярные вещества (аминокислоты, хлорофилл и т.д.) [30].

Считается, что в природных водах в гумусовых соединениях преобладают ГК и ФК. Их содержание от общего количества оценивается от 25 до 60-90% [35]. Современные методы позволили идентифицировать огромное количество соединений, которые могут быть предшественниками образования ТГМ. Они являются источниками образования хлороформа при хлорировании воды.

Установлена способность даже азотсодержащих органических веществ природного происхождения взаимодействовать с хлором с образованием ТГМ [34]. Количество органических соединений, содержащихся в воде, характеризуется обобщенными показателями, такими, как химическая потребность кислорода (ХПК), общий органический углерод (ООУ) и др.

На процесс образования ТГМ при хлорировании природных вод оказывает влияние не только количественная характеристика, но и качественный состав природных органических веществ. ТГМ неизменно образуются при хлорировании природной воды, содержащей гуминовые вещества с различной молекулярной массой.

Это еще раз подтверждает важность мониторинга органических веществ природного происхождения, а в особенности гуминовых веществ и общего органического углерода.

2 УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИЗ ВОДЫ

2.1 Методы очистки природных вод от ОВПП

В настоящее время для удаления ОВПП используется несколько технологий. Однако развитие методов очистки природных вод дает все более строгие стандарты в отношении питьевой воды и требует изучения передовых, более эффективных и экономичных процессов очистки воды.

ОВПП могут быть удалены с помощью нескольких процессов, включая адсорбцию, коагуляцию, мембранную фильтрацию и биологическую деградацию. ОВПП также могут быть частично удалены с помощью передовых окислительных процессов. Фильтрация ультрафильтрационными (УФ) и нанофильтрационными (НФ) мембранами также позволяет эффективно удалять органические вещества при относительно низком рабочем давлении [10].

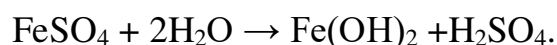
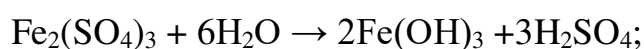
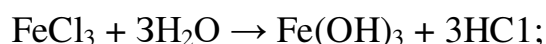
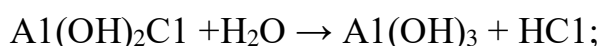
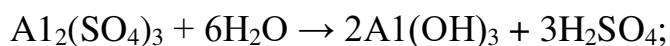
2.1.1 Эффективность снижения ОВПП с помощью коагуляции

Коагуляция традиционно применяется при очистке воды для уменьшения мутности и цветности, для удаления взвешенных веществ и патогенных веществ. Это наиболее часто используемый метод для удаления ОВПП. Обычные процессы коагуляции могут быть дополнены другими физико-химическими процессами, такими как:

- быстрое и медленное перемешивание (флокуляцию), для интенсификации слипания частиц и их дальнейшего осаждения;
- фильтрация;
- дезинфекция.

При попадании в загрязненную воду, коагулянты начинают притягивать к себе взвеси, образуя более крупные конгломераты. Слипшиеся частицы оседают на дно и при помощи фильтрации отделяются от воды.

Наибольшее распространение получили соли алюминия и железа: сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, оксохлорид алюминия $Al_n(OH)_mCl$, алюминат натрия $NaAlO_2$, алюмокалиевые и алюмоаммонийные квасцы, хлорное железо $FeCl_3$, сульфат двухвалентного железа $FeSO_4$, сульфат трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$. Особенностью этих солей является способность образовывать в результате гидролиза малорастворимые гидроксиды [36]:



Гидролиз коагулянтов является одним из наиболее важных процессов коагуляции. Полнота его протекания влияет как на качество разделения суспензий, так и на расход коагулянта. Гидроксид двухвалентного железа обладает значительной растворимостью, поэтому его переводят в трехвалентную форму, используя окислители, например, кислород воздуха.

Два наиболее часто используемых на практике коагулянта – это сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) и хлорное железо ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) [10]. Экономический фактор (т.е. низкая стоимость и высокая доступность) и эффективность удаления мутности и цветности являются основными причинами длительного применения коагулянтов на основе алюминия и железа.

В настоящее время в процесс коагуляции стали вводить коагулянты, полученные сочетанием органических полимеров с неорганическими полимерными флокулянтами, с целью объединения преимуществ обоих компонентов.

Существует так же технология электрокоагуляции-флотации. Она представляет собой новый процесс обработки, состоящий из применения электрического тока для коагуляции и флокуляции загрязняющих веществ без необходимости добавления вспомогательных средств для коагуляции.

Электрокоагуляция происходит при приложении тока, приводящего частицы в движение и вызывающего их агломерацию [32]. Электрокоагуляция-флотация является альтернативным методом классической химической коагуляции. Интерес к этой технологии обусловлен главным образом ее способностью снижать потребность в реагентах, так как электроды так же нейтрализуют заряд частиц, позволяя им агломерироваться и оседать. Таким образом, электрокоагуляция-флотация сокращает количество осадков, образующиеся в процессе очистки воды.

Обычный процесс коагуляции результативен при удалении высокомолекулярных органических веществ, и в меньшей степени при удалении фракций с меньшей молекулярной массой. Для случая с ОВПП, их переменный состав создает серьезные проблемы для процесса коагуляции. Поскольку гидрофобная фракция ОВПП имеет более высокую плотность заряда, чем гидрофильная фракция, то первый легче коагулируется, чем последний. В этом случае, в воде с высоким содержанием ОВПП обычно происходит усиленный процесс коагуляции.

2.1.1.1 Коагулянты на основе алюминия

В практике очистки питьевых и сточных вод в качестве неорганических коагулянтов обычно используют соли алюминия и железа.

Существующие неорганические коагулянты:

- Сульфат алюминия - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- Аллюминат натрия - NaAlO_2 ;
- Оксихлорид алюминия (полихлорид алюминия, гидроксохлорид алюминия) - $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{(6-n)}$.

Сульфат алюминия и гидроксохлорид алюминия являются одними из наиболее часто используемых коагулянтов для очистки природной воды [38].

Сульфат алюминия применяют для очистки цветных и мутных вод в интервале значений pH 5–7,5. Особенно эффективно применение сульфата алюминия для обработки вод с повышенным содержанием гуминовых и дубильных веществ, при

этом попутно с обесцвечиванием воды значительно снижается ее окисляемость [39].

Таблица 3 – Виды коагулянтов на основе алюминия [40]

Коагулянт на основе алюминия	Цвет, форма	Особенности
Сульфат алюминия	Выпускается двух типов: - неочищенный – твердый, серо-зеленый, - очищенный - серо-перламутровый	Оба сульфата алюминия обладают одинаковыми преимуществами: - не нужно дополнительное оборудование для растворения продукта; - доступны по цене; - удобны для хранения и транспортировки. Недостатки: - увеличивают содержание солей в воде и изменяют рН
Гидроксохлорид алюминия	Раствор без цвета или желтые гранулы	- хорошо растворяется в воде; - очищает от большого числа загрязнений; - не снижет и не увеличивает рН; - очищает воду от хлора. Считается одним из новых коагулянтов, благодаря своим преимуществам хорошо подходит для очистки питьевой воды

Использование гидроксохлорида алюминия в качестве коагулянта имеет следующие преимущества:

- улучшается хлопьеобразование;
- ускоряется осаждение коагулированной взвеси;
- уменьшается расход коагулянта;
- расширяется зона оптимальных значений рН коагуляции (особенно в сторону кислой среды);

- возможно использование при низкой щелочности природной воды;
- уменьшается количество остаточного алюминия в очищенной воде;
- при хранении оксихлорид алюминия не слеживается.

Единственным, наиболее важным фактором, влияющим на эффективность коагулянтов на основе алюминия, является рН. Например, когда соли алюминия добавляют в воду, реакции гидролиза генерируют растворенные мономерные частицы алюминия и гидроксид алюминия выпадает в осадок.

Теоретически, диапазон рН гидролиза для коагулянтов на основе Al составляет от 5,5 до 7,7. При оптимальной рН основная масса коагулянта агрегирует и осаждается. Отмечается, что вдали от оптимального диапазона, особенно при рН 3 и 11, потенциал дестабилизации снижается и, таким образом, мелкие частицы не смогут агрегировать и останутся в водной системе [33].

В отношении механизмов удаления коагулянтов на основе Al, положительно заряженные гидроксиды выпадают в осадок в качестве дестабилизирующих агентов органических соединений. Явление дестабилизации происходит через адсорбционное осаждение гидроксидов на поверхности отрицательно заряженных частиц, что приводит к нейтрализации заряда этих частиц.

В таблице 4 приведены рабочие условия и основные выводы отдельных исследований и разработок, проведенных по удалению ОВПП из естественных водоемов или модельных растворов с использованием коагулянтов на основе алюминия.

Изучив таблицу 4 можно сделать следующие выводы:

- Дополнительное введение водорослевых пептидов/белков совместно с коагулянтами положительно повлияло на процесс коагуляции;
- Оптимальный рН для коагулянтов на основе алюминия составил от 5 до 6;
- Средний размер флокул 450 мкм;
- Коагулянт на основе алюминия снижает ОВПП в среднем на 40%, ГК в среднем на 70%.

Таблица 4 - Исследования по удалению ОВПП из воды путем коагуляции с использованием коагулянтов на основе алюминия [33].

Целевые органические соединения	Источник воды и его характеристики	Основные условия эксплуатации	Контролируемые параметры	Оптимальная эффективность удаления	Другие ключевые результаты
1	2	3	4	5	6
ОВПП	Природная вода из реки Сяоцин (Китай) Мутность: 6,20 - 9,44 мг/л рН: 7,95 - 8,46 РОУ: 3,90 - 4,55 мг/л UV-254: 0,067 - 0,073 см ⁻¹	Коагулянт: Al ₂ (SO ₄) ₃ Дозировка: 5...50 мг/л рН: 4 - 9	РОУ и UV-254.	Было сообщено о снижении UV-254 на 41,2% и РОУ на 43,23%	Оптимальный рН: 7 Оптимальная доза коагулянта: 30 мг/л Скорость роста хлопьев составила коло 65,1 мкм/мин. Размер образовавшихся хлопьев варьировался в пределах 130,2 мкм и 1083 мкм.
ОВПП	Природная вода из водоема (Северная Великобритания) Мутность: 3,5 мг/л РОУ: 12,9 м /л SUVA: 4,8 мг/л·м ⁻¹	Коагулянт: Al ₂ (SO ₄) ₃ дозировка: 5...15 мг/л рН: 4 - 8 время реакции: около 30 мин скорость перемешивания: 30...200 об/мин.	РОУ и мутность	Снижение РОУ до 3 мг/л и мутности до 0,5 мг/л.	Оптимальный рН был между 5 и 6 для трех испытанных концентраций коагулянта (5, 10 и 15 мг/л) размер флокул колебался между 430 мкм и 490мкм

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
Органическое вещество водорослей и гуминовые вещества (ГВ)	Модельные растворы, включая бычий сывороточный альбумин, р-пептиды/белки и торф РОУ: 8...13 мг/л, в зависимости от соотношений компонентов	Коагулянт: $Al_2(SO_4)_3$ дозировка: 0,2..10 мг/л Время реакции: около 15 мин скорость перемешивания: 50...200 об/мин	рН, РОУ, UV-254	Было достигнуто удаление РОУ и ГВ на уровне 83% и 65% соответственно	Оптимальная доза коагулянта составляла 1,6 мг/л и оптимальный рН - 5,5...6,2. Добавление водорослевых пептидов/белков к коагулянту положительно повлияло на процесс коагуляции
ГК	Модельные растворы мутность воды: 15 мг/л рН: 8,23...8,47, РОУ: 3,9 мг/л UV-254: 0,45 см ⁻¹	Коагулянт: $Al_2(SO_4)_3$ оптимальная дозировка: 2 мг/л Время реакции: около 30 мин скорость перемешивания: 40...200 об/мин	Удаление РОУ и UV-254	Эффективность удаления достигла 91,3% для UV-254 и 57,3% для РОУ, с установившейся мутностью 1,02 мг/л.	Оптимальная доза коагулянта составила 2 мг/л

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
ОВПП	Природная вода из реки Оулуйоки (Северная Финляндия) общее количество ОВПП: 7,9...14, 5мг/л гидрофобная фракция: 63...67%	Коагулянт: формат алюминия [Al(O ₂ CH) ₃] дозировка: 2...8 мг/л рН: 3-8 время реакции: около 45 мин. скорость перемешивания: 20...400 об/мин	Полное удаление органического углерода	Формат Al показал лучшую эффективность удаления по отношению к гидрофобной фракции ОВПП	Оптимальная доза коагулянта составляла 4 мг/л Оптимальный рН составил 6.
ГК	Модельные растворы мутность: 15 мг/л UV-254: 0.43 см ⁻¹ POU: 4.38 мг/л рН: 8.2	Коагулянт: Al ₂ (SO ₄) ₃ дозировка: 1..6 мг/л рН: 4-9 время реакции: 40 мин скорость перемешивания: 40...200 об/мин.	Мутность, UV-254 и POU	Удаление UV-254 и POU составило 93,4% и 75,9% соответственно при остаточной мутности 0,6 мг/л	Оптимальная доза коагулянта составляла 2 мг/л. Средний размер агрегированных хлопьев составлял около 405 мкм.

2.1.1.2 Коагулянты на основе железа

Основные коагулянты для очистки природной воды – это хлорид железа (FeCl_3) и сульфат железа [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$].

Оба коагулянта дозируются в жидком виде. Дозировки FeCl_3 варьируются от 5 до 150 мг/л, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ от 20 до 250 мг/л [40]. Такое изменение связано с изменениями концентраций ОВП в одном источнике в зависимости от сезона.

Таблица 5 - Виды коагулянтов на основе железа [40]

Коагулянт на основе железа	Достоинства	Недостатки
1. Сульфат железа(II) (железный купорос)	- эффективен при уровне рН 4 - 6; - хорошо помогает при известковом или известково-содовом умягчении; - устраняет запахи;	- увеличивает содержание солей в воде; - требует добавления щелочных средств.
2. Сульфат железа (III)	- почти не меняет рН воды; - эффективен в холодной время года;	- нужна очень точная дозировка.
3. Хлорид железа	- эффективен при уровне рН 4 – 11; - выводит запах сероводорода	- увеличивает содержание солей в воде; - требует добавления большого объема щелочных средств.

Один из ключевых действующих факторов является рН. Различные исследования, проведенные для оценки его влияния на процесс коагуляции на основе железа, показали, что оптимальный диапазон рН составляет от 4,5 до 7, что немного ниже, чем оптимальный диапазон для коагулянтов на основе алюминия (5,5...7,7) [33].

Коагулянт на базе хлорида железа тяжелее коагулянта на базе сульфата алюминия, и поэтому осаждение с его применением происходит быстрее.

В последнее время применение коагулянтов трехвалентного железа получает все более широкое распространение, т.к. остаточный алюминий может

негативно влиять на здоровье человека и коагулянты на основе железа лучше удаляют гумусовые вещества.

Коагулянты на основе железа уступают коагулянтам на основе алюминия:

1. Соединяясь с некоторыми загрязнителями (например, с фенолом) железо сильно их окрашивает, это делает цвет воды неестественным.
2. Ускоряет появление коррозии на технике, емкостях и т.п.
3. Часто для окисления требует добавлять известь или хлор. Иначе коагулирование идет примерно в 2,5 раза медленнее.
4. Наиболее эффективны при рН 3,5-6,5 или 8,0-11,0.

Чтобы использовать преимущества коагулянтов на основе железа, нивелируя их недостатки, был предложен алюможелезный коагулянт – сочетание солей алюминия и железа. Новый коагулянт хорошо работает в холодной воде, экономно расходуется. Но его сложно производить и хранить. Еще один риск – увеличение количества ионов железа в готовой к использованию воде, если технология очистки будет нарушена [39].

В таблице 6 приведены рабочие условия и основные выводы отдельных исследований и разработок по удалению ОВП из естественных водоемов или модельных растворов с использованием коагулянтов на основе железа.

Таблица 6 - Исследования по удалению ОВПП из воды путем коагуляции с использованием коагулянтов на основе железа [33].

Целевые органические соединения	Источник воды и его характеристики	Основные условия эксплуатации	Контролируемые параметры	Оптимальная эффективность удаления	Другие ключевые результаты
1	2	3	4	5	6
ОВПП	Природная вода из реки Сяоцин (Китай) Мутность: 6,20 - 9,44 мг/л рН: 7,95 - 8,46 РОУ: 3,90 - 4,55 мг/л UV-254: 0,067 - 0,073 см ⁻¹	Коагулянт: хлорное железо (FeCl ₃) Дозировка: 15...90 мг/л рН: 5-10	РОУ и UV-254	Было сообщено о снижении UV-254 на 47,6% и РОУ на 57,9%.	Оптимальный рН составил 7 Оптимальная доза коагулянта-65 мг/л Скорость роста хлопьев составляет около 121 мкм/мин. Размер образовавшихся хлопьев варьировался от 187,5 мкм до 422,9 мкм.
ОВПП	Природная вода из водоема (Северная Великобритания) Мутность: 3,5 мг/л РОУ: 12,9 мг/л SUVA: 4,8 мг/л·м ⁻¹	Коагулянт: Ferripol XL (коагулянт на основе сульфата железа) дозировка: 5...15 мг/л рН: 4-8 время реакции: около 30 мин скорость перемешивания: 30...200 об/мин	РОУ и мутность	Было сообщено об удалении РОУ на 80,5%, а также об остаточной мутности 1,15 мг/л при рН 4..5 и дозе коагулянта 5 мг/л.	Оптимальный рН составил 4,5 Оптимальная доза коагулянта - 5мг/л Размер образовавшихся хлопьев колебался от 670 мкм до 790 мкм, а скорость роста хлопьев составляла около 190 мкм/мин.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
Органическое вещество водорослей и гуминовые вещества	Модельные растворы мутность воды: 15 мг/л рН: 8.23...8.47 РОУ: 3,9 мг/л UV-254: 0,45 см ⁻¹	Коагулянт: FeCl ₃ оптимальная дозировка: 8 мг/л Время реакции: около 30 мин скорость перемешивания: 40...200 об/мин	РОУ и UV-254, а также образование и размер осевших хлопьев	Эффективность удаления достигала 95,4% для UV-254 и 59,4% для РОУ, с установившейся мутностью 0,75мг/л	Оптимальная доза коагулянта 8 мг/л При скорости роста хлопьев 77,8 мкм/мин образовавшиеся хлопья имели размеры от 182,2 мкм до 894,5 мкм.
ГК	Модельные растворы мутность воды: 15 мг/л рН: 8,23...8,47, РОУ: 3,9 мг /л UV-254: 0,45 см ⁻¹	Коагулянт: Fe ₂ (SO ₄) ₃ оптимальная дозировка: 2 мг/л Время реакции: около 30 мин скорость перемешивания: 40...200 об/мин	Удаление РОУ и UV-254	Эффективность удаления достигла 91,3% для UV-254 и 57,3% для РОУ, с установившейся мутностью 1,02 мг/л.	Оптимальная доза коагулянта составила 2 мг/л
ОВПП	Исходная вода из региона Воеводина (Сербия) рН: 7.5 РОУ: 3.9 мг/л UV-254: 0.45 см ⁻¹ мутность: 15 мг/л	Коагулянт: FeCl ₃ дозировка: 18..300 мг/л рН: 7 Время реакции: 32 мин скорость перемешивания: 30..120 об / мин	РОУ, UV-254, SUVA, потенциал образования тригалометанов и формирование галогенуксусной кислоты.	Уменьшение РОУ на 51%, UV-254 на 70%, и SUVA 30%	Гидрофобная фракция была значительно снижена в процессе коагуляции наряду с полным удалением фракции ГК.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
ГК	<p>Сточные воды с места добычи торфа (Виханти, Финляндия) рН: 4,5 РОУ: 76,2 мг/л SUVA: 3,8 л/мг·м мутность: 6,9 мг/л</p>	<p>Коагулянт: сульфат железа $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ дозировка: 5...100 мг/л рН: 4,5 и 6,5 время реакции: около 45 мин скорость перемешивания: 50...300 об/мин</p>	РОУ и SUVA	<p>Было удалено 76% РОУ, и значение SUVA было снижено с 3,8 мг/л·м⁻¹ до 2,8 мг/л·м⁻¹</p>	<p>Оптимальные доза коагулянта составила 71 мг/л Главным недостатком оказалась высокая остаточная концентрация Fe и $(\text{SO}_4)^{2-}$ в очищенной воде.</p>
Органическое вещество водорослей	<p>Мутная водорослевая вода мутность: 20 мг/л рН: 8,7 Дзета-потенциал: 19,7 мВ оптическая плотность: 0,29 при длине волны 750 нм</p>	<p>Коагулянт: FeCl_3 дозировка: 0.03...0.2 мг/л рН: 5-9 время реакции: около 40 мин скорость перемешивания: 40...200 об/мин</p>	Мутность, Дзета-потенциал, образование и размер хлопьев	<p>Эффективность удаления мутности составила около 97%</p>	<p>Оптимальная дозировка FeCl_3 составляла 15 мг/л. Размер хлопьев колебался от 270 мкм до 820 мкм, а скорость их роста составляла около 90,7 мкм/мин</p>

Органические вещества природного происхождения являются ключевым компонентом в водной среде. Подобрать более эффективный коагулянт для удаления ОВПП невозможно, если состав органических веществ и свойства источника водоснабжения не будут оценены заранее.

Таблица 7 – Сравнение коагулянтов на основе железа и алюминия

Категория коагулянта	Коагулянт	Органические соединения	Наилучшая эффективность удаления
Коагулянты на основе алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	ОВПП	UV-254 на 41,2% РОУ на 43,2%
		ГК	UV-254 на 93,4% РОУ на 75,9%
Коагулянты на основе железа	Ferripol XL (коагулянт на основе сульфата железа)	ОВПП	РОУ на 80,5%
	$FeCl_3$	ГК	UV-254 на 95,4% РОУ на 59,4%

Сравнив работу коагулянтов, можно сделать вывод, что хлорид железа ($FeCl_3$) лучше удаляет ОВПП по сравнению с сульфатом алюминия ($Al_2(SO_4)_3$), особенно для высокомолекулярных соединений (выше 3000 г/моль). Аналогично, результаты других исследований показали, что коагулянты на основе железа более эффективны в удалении ОВПП с промежуточными молекулярными массами соединений (1000...4000 г/моль), из-за более высокой плотности заряда коагулянтов трехвалентного железа по сравнению с аналогами на основе алюминия. Основной причиной такого различия является формирование более крупных хлопьев в процессе коагуляции с участием солей железа.

Так же имея данные работы коагулянтов на примере одного и того же источника, можно сделать выводы:

- На примере реки Сяоцин (Китай): коагулянта на основе железа (65 мг/л) потребовалось в 2 раза больше, чем коагулянта на основе алюминия (30 мг/л). При этом коагулянт на основе железа эффективнее снизил РОУ и скорость реакции протекала в 2 раза быстрее, чем с добавлением коагулянта на основе алюминия.
- На примере природной воды из водоема (Северная Великобритания): коагулянты на основе железа лучше справились с снижением РОУ, но хуже снижают мутность.

Кроме того, использование экстрактов водорослей или бактерий в качестве дополнения к коагулянту демонстрирует высокие скорости осаждения ОВПШ и ГК (образуются более крупные флоккулы).

В итоге можно сделать вывод, что эффективность коагуляции для удаления ОВПШ в основном зависит от таких факторов как:

- тип и доза коагулянта;
- значение pH;
- скорость перемешивания;
- температуры;
- свойств ОВПШ включая размер частиц, заряд и гидрофобность.

2.1.2 Адсорбция активированным углем

АУ – это чрезвычайно эффективный адсорбент, широко используемый в области охраны окружающей среды и очистки питьевой воды, который удаляет органические вещества, пестициды, органические химикаты, вкусы, запахи и токсины водорослей. ОВПШ удаляется гранулированным или порошкообразным АУ (ГАУ/ПАУ) [11].

Исследования показали, что этот процесс контролируется преимущественно отношением между распределением молекулярных размеров ОВПШ и

распределением пор АУ по размерам [15]. По этой причине прямая адсорбция на ГАУ обычно не рекомендуется, так как емкость активированного угля быстро насыщается крупными гуминовыми молекулами, вызывающими раннее блокирование пор.

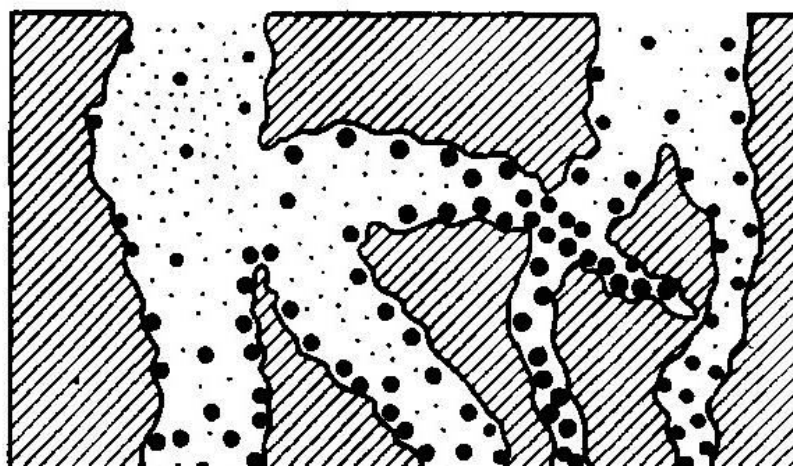


Рисунок 10 – Схематический разрез гранулы активированного угля

Предварительная коагуляция, применяемая перед фильтрацией ГАУ, часто приводит к удалению частиц, которые в противном случае могли бы засорить фильтры. Предварительная коагуляция—может удалить часть ОВПП, снижая нагрузку на фильтры и продлевая их полезный срок службы [10].

2.1.3 Мембранная фильтрация

Мембранная система очистки воды является на сегодняшний день самой передовой технологией. В основе таких систем лежат полупроницаемые пористые мембраны, через которые проходит водный поток и очищает его от примесей. Мембранные системы задерживают загрязнения и действуют как тончайшие сита. Ненужные удержанные вещества концентрируются в потоке (концентрат), который не накапливается, а выводится из системы. Очищенная вода проходит через мембрану в виде фильтрата (пермеата). Чем меньше поры мембран, тем выше степень очистки, но и тем большее давление необходимо применить для фильтрации.

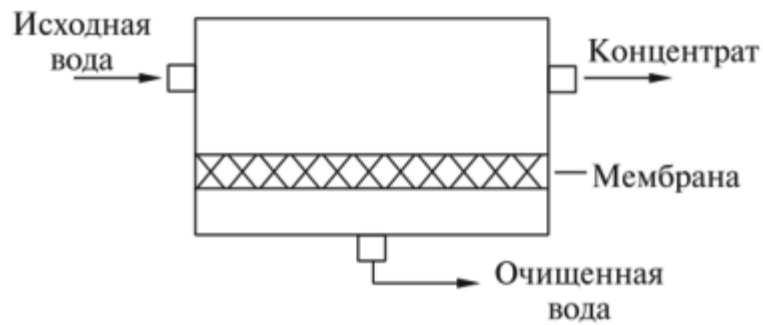


Рисунок 11 - Схема мембранной фильтрации

Технология нанофильтрации (НФ) эффективна в плане снижения ОВПП, благодаря превосходному удалению предшественников побочных продуктов дезинфекции, минимальному использованию реагентов и снижению образования осадка [10]. Но этот процесс имеет ряд недостатков:

- обрастание мембран и снижение пропускной способности потока;
- стоимость процесса в настоящее время выше, чем коагуляция и адсорбция АУ.

Таким образом, реагентная обработка с помощью коагулянтов остается самым востребованным методом удаления органических веществ природного происхождения и целью научно-исследовательской работы стало изучение эффективности удаления гуминовых веществ коагулированием.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследуемые водоисточники

3.1.1 Характеристика Шершнёвского водохранилища

Шершнёвское водохранилище расположено на р. Миасс (360 км от устья) в черте г. Челябинска, в 150 км ниже створа Аргазинского гидроузла. Шершнёвское водохранилище работает в каскаде с Аргазинским водохранилищем и осуществляет многолетнее регулирование стока р. Миасс для обеспечения промышленного и питьевого водоснабжения городов Челябинска, Копейска, Коркино, Еманжелинска.

Полный объём водохранилища 176 млн м³, полезный – 170 млн м³. Площадь акватории при нормальном подпорном уровне (НПУ) 39,1 км². Длина водохранилища 17,5 км, средняя ширина 2,2 км, максимальная – 4 км. Средняя глубина 4,5 м, максимальная – 14 м (при НПУ). Прозрачность от 5 м в зимний период до 1,5–2 м – в летний. Длина береговой линии 85 км. Длина плотины 2 км. По генезису это водохранилище речного долинного (руслового) типа с многолетним регулированием стока. Шершнёвское – 2-е по полному и полезному объёму водохранилище Челябинской области после Аргазинского водохранилища [42].

Дно составляет смесь ила, песка, затопленных луговых и черноземных почв. Береговая линия Шершнёвского водохранилища в целом имеет плавные очертания, вдоль восточного берега слабо изрезана; с юга и запада берега обрывисты, имеются заводи.

Качество воды в Шершнёвском водохранилище во многом зависит от объёма рабочих попусков и достаточности запасов воды в Аргазинском водохранилище. Негативную роль играет техногенная нагрузка, которую испытывает р. Миасс на вышерасположенном участке.

На качество воды оказывают влияние такие моменты как:

- сброс сточных вод очистных сооружений пос. Полетаево–1,

- поверхностный сток с прилегающих территорий,
- нарушения режима хозяйственной деятельности в водоохранной зоне (отсутствие благоустройства прилегающей жилой застройки, образование несанкционированных свалок и т.д).

Обнаружены 15 локальных несанкционированных мест сбросов стоков различного происхождения. В 500 м от уреза воды находятся кладбища [42].

Качество воды Шершнёвского водохранилища меняется от «загрязнённая» до «очень загрязнённая». Основные загрязнители – органические соединения и тяжёлые металлы. В отдельные периоды в водохранилище отмечается бурный рост сине-зелёных водорослей и связанное с ним ухудшение качества воды.

Цветность воды водохранилища достигает 37–53° в периоды цветения и 100–120° в паводковый период [42].

Массовое развитие фитопланктона в течение летних месяцев является показателем высокого уровня эвтрофирования водоёма. В многолетних наблюдениях отмечается постепенное повышение содержания органических веществ в воде. Водоём характеризуется на данный момент как мезотрофно-эвтрофный [43].

По химическому составу вода Шершнёвского водохранилища относится к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе. Минерализация изменяется в течение года от 290 до 336 мг/л, содержание растворенного в воде кислорода – от 68 до 119% насыщения. В воде водоема фиксируются превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) меди в 1,2–1,6 раза, цинка – в 1,7–2,8 раза, марганца – в 4,8–5,5 раза [42].

К настоящему времени в Шершнёвском водохранилище зарегистрированы 622 вида водорослей. В условиях антропогенного эвтрофирования увеличивается видовое богатство сине-зелёных водорослей [43].

3.1.2. Характеристика реки Чусовая

Чусовая – река в Европейской части России, в Предуралье, в Челябинской и Свердловской областях, Пермском крае; левый приток Камы (бассейн Волги).

На берегах реки находятся города Ревда, Первоуральск, Чусовой.

Бассейн реки находится в зоне умеренно континентального климата. Средняя температура января от -16°C на западе бассейна до -18°C на востоке. Средняя температура июля не превышает $+18^{\circ}\text{C}$. Годовой слой осадков изменяется от 550 мм на юге до 800 мм на севере.

В верхней части бассейна распространены болотные и луговые растительные сообщества, в средней – преобладают таёжные хвойные леса, в нижней – смешанные и лиственные леса.

Средняя высота бассейна 356 м. В верховье реки долина широкая, склоны пологие. Ширина русла от 10 до 13 м. Преобладают песчано-галечные и галечные отложения. Река имеет широкую пойму, извилистое русло, встречаются прямолинейные участки. Среднегодовой расход воды в устье реки составляет $220 \text{ м}^3/\text{с}$ (объём стока $6,943 \text{ км}^3$). Питание реки в основном снеговое (65–75% годового водного стока). На долю подземного питания приходится около 25–35%. Восточноевропейский тип водного режима с весенним половодьем и высокими летними паводками. За лето проходит 6–7 дождевых паводков. Максимальный расход воды $815 \text{ м}^3/\text{с}$. Минимальный расход воды за период открытого русла $1,04 \text{ м}^3/\text{с}$. Замерзает река в конце октября – в начале декабря. Возможно образование зажоров. Минимальный зимний расход воды $1,36 \text{ м}^3/\text{с}$. Весенний ледоход в апреле – начале мая. В низовье реки нередки заторы с подъёмом уровня воды до 2,8 м [43].

Средняя мутность воды в низовье Чусовой $0,076 \text{ кг}/\text{м}^3$. В верховье реки минерализация воды изменяется от 240–300 мг/л в меженный период до 50–90 мг/л в период половодья. К устью она увеличивается до 300–400 и 65–100 мг/л соответственно. По качеству вода соответствует "загрязнённой".

В бассейне разрабатываются месторождения железа, нефти, золота, платины, алмазов, развита чёрная и цветная металлургия, химическая индустрия. Воды реки используется для водоснабжения и рыбном хозяйстве. Часть стока Чусовой перебрасывается в бассейн р. Исети, поступает в Верхнеисетское водохранилище; используется для водоснабжения Екатеринбурга и других населённых пунктов Свердловской области.

3.2 Методика разделения гуминовых веществ

Гуминовые вещества - темно-коричневые соединения, образующиеся в почве в процессе химического и биохимического разложения остатков растений. Переходя из почвы в воду, эти вещества окрашивают ее в желтый или коричневый цвет, в зависимости от их концентрации.

По отношению к действию кислот гуминовые вещества разделяют на гуминовые кислоты, осаждаемые при рН 1, и на фульвокислоты, остающиеся при этом значении рН в растворе. Последние в свою очередь делятся на коллоидно-растворимые и истинно-растворимые фульвокислоты. Первые осаждаются с гидроокисью алюминия, вторые не выделяются этим способом из раствора.

Метод [44] состоит в разделении указанных трех видов гуминовых веществ и определении бихроматной окисляемости (ХПК) полученных концентратов.

По полученным результатам можно приблизительно рассчитать содержание углерода в этих веществах, умножая результаты определения на 3/8, и найти содержание самих гуминовых веществ, умножая содержание углерода на коэффициент 1,7 (для гуминовых кислот) и 2,2 (для фульвокислот).

Поскольку гуминовые вещества не улетучиваются при выпаривании их раствора, ХПК веществ каждой группы определяют после концентрирования. Это дает возможность проводить определение при очень малых концентрациях гуминовых веществ в пробе.

Сущность методики

Отбирают пробу 1-5 л профильтрованной через фильтр «белая лента» анализируемой воды и выпаривают в широком стакане до объёма 100-200 мл. Затем нагревают до 90-95°C и прибавляют серную кислоту. Содержимое стакана перемешивают и оставляют на 1 сутки, после чего отфильтровывают выпавший коричневый осадок гуминовых кислот через бумажный фильтр.

Определение гуминовых кислот

Осадок гуминовых кислот промывают на фильтре несколькими большими порциями дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (5 капель серной кислоты на 300 мл воды), присоединяя промывные воды к фильтрату. Затем подставляют под воронку с фильтром мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют осадок гуминовых кислот на фильтре 0,1 н. раствором едкого натра. Фильтр промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, раствор в колбе подкисляют разбавленной серной кислотой (при появлении кислой реакции должна поменяться окраска раствора), разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения ХПК отбирают из мерной колбы 50-250 мл полученного раствора гуминовых кислот и выпаривают в широкогорлой плоскодонной колбе емкостью 100 мл на водяной бане досуха.

К сухому остатку прибавляют из бюретки точно 20 мл раствора бихромата калия в разбавленной (1:1) серной кислоте, насыпают 0,1 г сульфата серебра, осторожно перемешивают, вставляют в колбу маленькую воронку и нагревают на асбестовой сетке до кипения. Равномерное кипение поддерживают 5 минут. Раствор должен сохранить при этом оранжево-желтую окраску, указывающую на присутствие избытка бихромата; если он стал зеленым, определение повторяют с меньшим объёмом аликвотной порции раствора гуминовой кислоты.

После кипячения колбу охлаждают, воронку и стенки колбы обмывают дистиллированной водой, переносят раствор без потерь в коническую колбу емкостью 250-300 мл, разбавляют дистиллированной водой до 75-100 мл,

прибавляют 3-4 капли раствора ферроина или 10-15 капель N-фенилантрановой кислоты и оттитровывают избыток бихромата раствором соли Мора. Далее рассчитывают ХПК и далее концентрацию гуминовых кислот.

Определение общего содержания фульвокислот

Кислый фильтрат после отделения гуминовых кислот собирают в мерной колбе емкостью 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Отбрав после перемешивания 200 мл полученного раствора, выпаривают его досуха и определяют ХПК и далее концентрацию общих фульвокислот.

Определение истинно-растворимых фульвокислот

К отдельной аликвотной порции (200 мл) раствора фульвокислот приливают раствор сульфата алюминия в следующем объеме: 1-1,5 мл, если цветность раствора фульвокислот меньше 100°, 1,5-2,0 мл, при цветности этого раствора 100-200°, 2,0-2,5 мл, если цветность 200-300° и т.д. Затем приливают раствор едкого натра до pH 5,0-5,2, пользуясь pH-метром. С выпавшим осадком гидроокиси алюминия осаждаются коллоидно-растворимые фульвокислоты.

Когда осадок соберется в хлопья на дне сосуда (на что обычно требуется 2-3 часа), раствор фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу на 250 мл. Фильтрат разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают, отбирают 200 мл и определяют бихроматную окисляемость так же, как и при определении общих фульвокислот.

При всех расчетах учитывается коэффициент разбавления.

Коллоидно-дисперсные фульвокислоты находят по разности между общим содержанием фульвокислот и содержанием истинно-растворимых фульвокислот.

В исследовательской работе, был соблюден следующий порядок действий:

1. Отбор пробы.
2. Фильтрация через фильтр «белая лента».
3. Упаривание всего объема до 200 мл.

4. Далее следует добавить концентрированную серную кислоту (H_2SO_4) до кислой среды (окрашивание лакмусовой бумаги в розовый цвет, как у 0,1н. H_2SO_4).

5. Оставить на сутки.

6. Фильтрование (выпаренного и подкисленного раствора) в мерную колбу на 500 мл. Далее необходимо обмыть стакан и воронку подкисленной дистиллированной водой. Довести до метки (дистиллированной водой) и замерить цветность.

Из колбы на 500 мл переносится по 100 мл в 2 конические колбы, прибавляется раствор сульфата алюминия (1,5мл если цветность фульвокислот в 500 cm^3 колбе меньше 100° , если $100-200^\circ$, то 1,5-2,0 мл; если $200-300^\circ$, то 2,0-2,5 мл).

В одну колбу с объёмом пробы 100мл добавляется индикатор метиловый красный (она как холостая проба) и титруется 1н. NaOH до образования хлопьев. Замеряется объём, ушедший на титрование.

Во вторую колбу необходимо налить такой же объём 1н. NaOH и оставить на 2-3 часа. Это истинно-растворимые фульвокислоты. Остатки пробы (300 мл) делим по 20 мл в 5 колб.

7. Отстоявшиеся истинно-растворимые фульвокислоты фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу на 250 мл. Фильтрат разбавляют до метки дистиллированной водой. Замеряется цветность. Весь объём делим по 50 мл в 4 колбы.

8. Воронку с фильтром, оставшуюся после фильтрования на фульвокислоты, подставляют под мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют осадок гуминовых кислот на фильтре 0,1н. NaOH. Коричневая окраска на фильтре должна исчезнуть.

Немного промыть после этого дистиллированной водой. Подкислить концентрированной серной кислотой (нейтральная реакция на лакмусовой бумаге, если переходит в розовый цвет, то раствор нейтрализуется щелочью). Объём

доводится до метки и определяется цветность. Далее раствор разливается в колбы по 200 мл - это гуминовые кислоты.

9. Все пробы с растворами на фульвокислоты, истинно-растворимые фульвокислоты и гуминовые кислоты упариваются на водяной бане.

10. К сухому остатку во все колбы приливается 20 мл бихромата калия 0,1 н., 0,1 г. сульфата серебра, вставляются воронки и кипятится 5 минут (если раствор стал зеленый, то повторяют с меньшим объемом аликвотной пробы).

Пробы охлаждают, обмывают воронки дистиллированной водой и стенки колбы, затем добавляют 3-4 капли раствора ферроина или 10-15 капель N-фенилантраниловой кислоты и титруют избыток бихромата 0,1 н. раствором соли Мора.

11. Рассчитывается концентрация гуминовых веществ:

Фульвокислоты общие:

$$C = \frac{(20 - V_{\text{мора}}) \times 0,1 \times k_{\text{мора}} \times 8 \times 1000}{V_{\text{пр}} \times k_{\text{конц}}} \times \frac{3}{8} \times 2,2 \quad (1)$$

Истинно-растворимые фульвокислоты:

$$C = \frac{(20 - V_{\text{мора}}) \times 0,1 \times k_{\text{мора}} \times 8 \times 1000}{V_{\text{пр}} \times k_{\text{конц}}} \times \frac{3}{8} \times 2,2 \times k_{\text{разб}} \quad (2)$$

Гуминовые кислоты:

$$C = \frac{(20 - V_{\text{мора}}) \times 0,1 \times k \times 8 \times 1000}{V_{\text{пр}} \times k_{\text{конц}}} \times \frac{3}{8} \times 1,7 \quad (3)$$

где, $V_{\text{мора}}$ – объем соли Мора, ушедший на титрование, мл;

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы, мл;

$k_{\text{конц}}$ – коэффициент концентрации;

$k_{\text{разб}}$ – коэффициент разбавления.

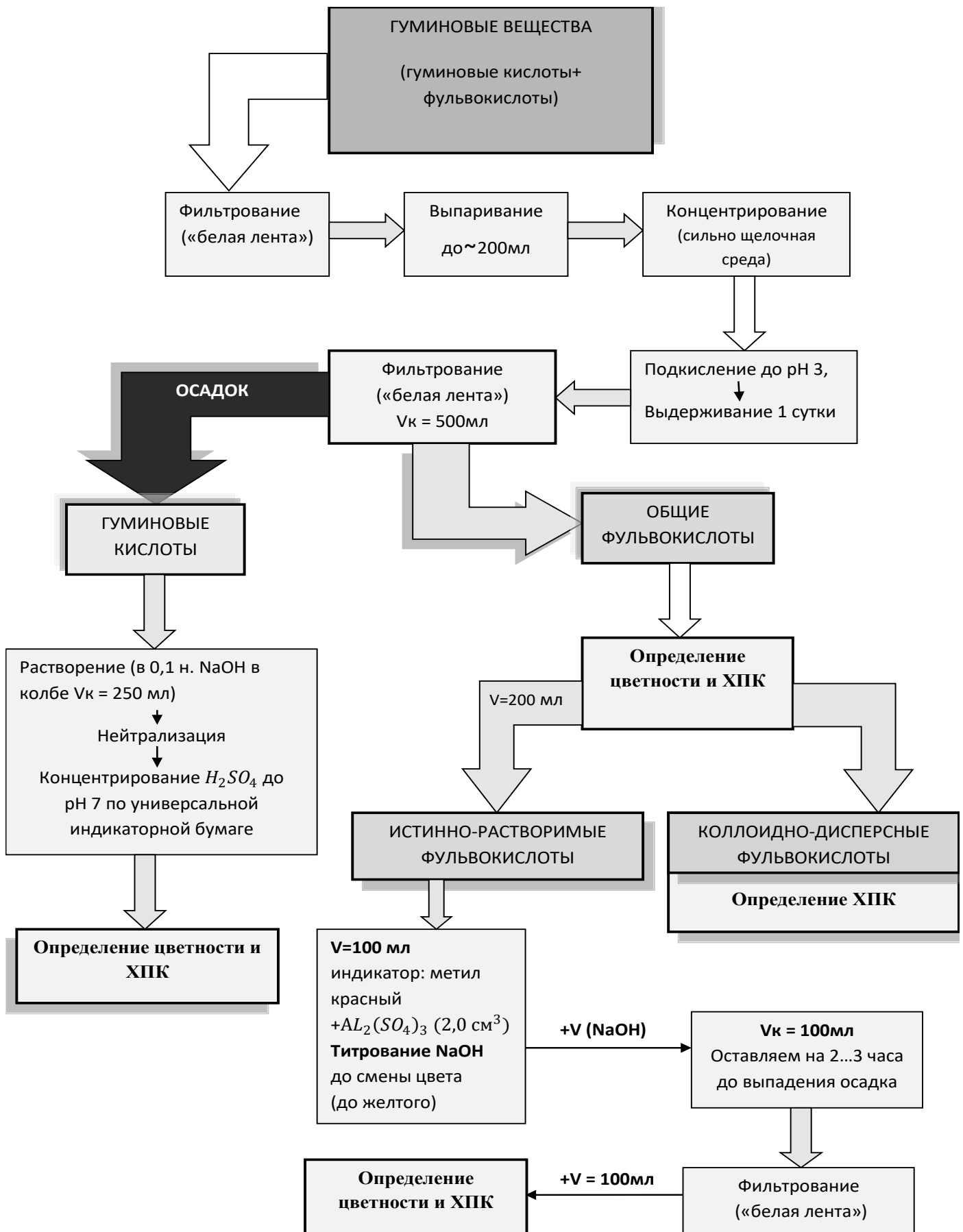


Рисунок 12 – Блок-схема разделения гуминовых веществ

3.2.1 Спектр гуминовых веществ в Шершнёвском водохранилище в зимний период

Исходная цветность воды: 31°Цв.

Исходная мутность воды: 1,2 мг/л.

Далее, следуя методике (пункт 3.2) проводим разделение и определяем цветность концентратов гуминовых кислот, общих фульвокислот, истинно-растворимых фульвокислот, коллоидно-дисперсных фульвокислот:

- Цветность концентрата гуминовых кислот: 86°Цв;
- Цветность концентрата общих фульвокислот: 102°Цв;
- Цветность концентрата истинно-растворимых фульвокислот: 23°Цв.

Таблица 8 – Гуминовые кислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
86	4/0,25=16	100	18,6	0,446
		150	18,1	0,403

Рассчитываем среднее значение и доверительный интервал [36]:

$$C_{\text{ГК}}(\text{исх}) = 0,42 \pm 0,14 \text{ мг/л}$$

Таблица 9 – Фульвокислоты общие

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
102	4/0,5 = 8	25	16,8	10,56
		25	16,9	10,23
		25	17,1	9,57
		25	17,1	9,57
		50	14,8	8,58

Рассчитываем среднее значение и доверительный интервал [36]:

$$C_{\text{ф.о.}}(\text{исх}) = 9,70 \pm 0,47 \text{ мг/л}$$

Таблица 10 – Истинно-растворимые фульвокислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
23	4/0,5 = 8	50	18,1	6,27
		50	18,2	5,97
		100	15,2	7,92

Рассчитываем среднее значение и доверительный интервал [36]:

$$C_{\text{ист.}}(\text{исх}) = 6,12 \pm 0,99 \text{ мг/л}$$

Коллоидно-дисперсные фульвокислоты находят по разности между общим содержанием фульвокислот и содержанием истинно-растворимых фульвокислот:

$$C_{\text{кол}}(\text{исх}) = 9,70 - 6,12 = 3,58 \text{ мг/л}$$

Расчет составляющих цветности:

$$\text{Гуминовые кислоты} = \frac{86}{0,425 \times 4 \times 4} = 12,6 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

$$\text{Фульвокислоты общие} = \frac{102}{9,7 \times 2 \times 4} = 1,31 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами: $12,6 \times 0,425 = 5,6^\circ$

Цветность, обуславливаемая фульвокислотами: $1,31 \times 9,7 = 12,7^\circ$

Цветность Шершневского водохранилища (31°Цв) в зимний период вызвана в основном фульвокислотами ($12,7^\circ$) и в меньшей степени гуминовыми кислотами ($5,6^\circ$). При этом основную долю фульвокислот составляют коллоидно-дисперсные фульвокислоты.

Рассчитав составляющие цветности, можно сделать вывод, что природа цветности не исчерпывается приведенным спектром гуминовых веществ, т.е. светопоглощение при данной длине волны могут вызывать и другие вещества.

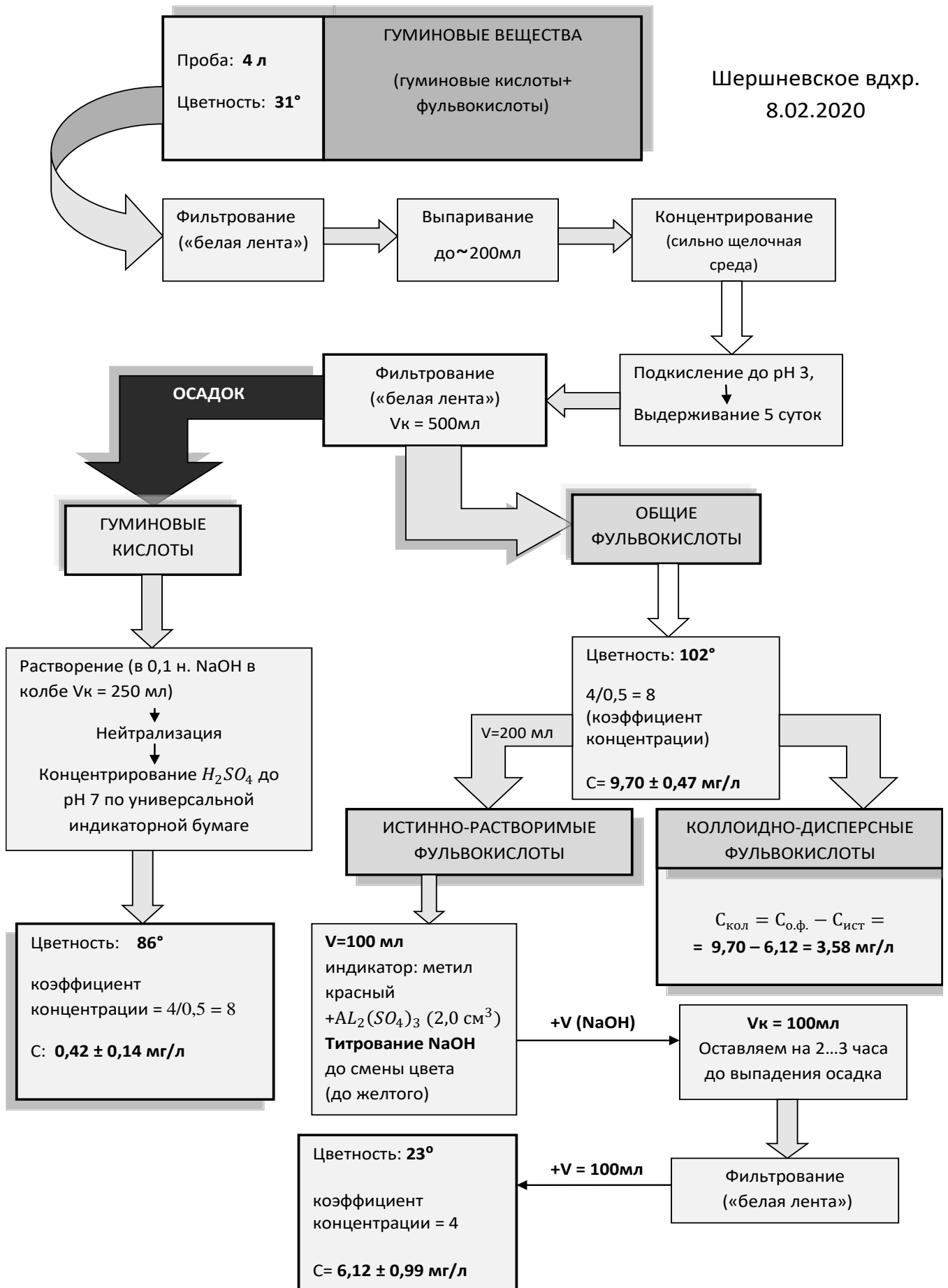


Рисунок 13 – Блок-схема разделения гуминовых веществ на примере Шершневского водохранилища

3.2.2 Спектр гуминовых веществ в Шершнёвском водохранилище в весенний период

Исходная цветность воды: 45°Цв.

Исходная мутность воды: 2,7 мг/л.

Цветность концентрата гуминовых кислот: 89°Цв

Цветность концентрата общих фульвокислот: 140°Цв

Цветность концентрата истинно-растворимых фульвокислот: 25°Цв

Таблица 11 – Гуминовые кислоты в исходной воде

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{ мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{ мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{ мг/л}$
89	4/0,25=16	25	18,2	0,41
		50	17,9	0,44
		50	18,6	0,38

$$C_{\text{гк}}(\text{исх}) = 0,41 \pm 0,05 \text{ мг/л}$$

Таблица 12 – Фульвокислоты общие

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{ мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{ мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{ мг/л}$
140	4/0,5 = 8	50	16,0	12,31
		25	16,3	12,21

$$C_{\text{ф.о.}}(\text{исх}) = 12,26 \pm 0,31 \text{ мг/л}$$

Таблица 13 – Истинно-растворимые фульвокислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{ мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{ мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{ мг/л}$
25	4/0,5 = 8	50	18,1	6,31
		50	18,1	6,31

$$C_{\text{ист.}}(\text{исх}) = 6,31 \text{ мг/л}$$

$$C_{\text{кол}}(\text{исх}) = 12,26 - 6,31 = 5,95 \text{ мг/л}$$

Расчет составляющих цветности:

$$\text{Гуминовые кислоты} = \frac{89}{0,41 \times 4 \times 4} = 13,56 \frac{^{\circ}\text{Цв}}{\text{мг/л}}$$

$$\text{Фульвокислоты общие} = \frac{140}{12,26 \times 2 \times 4} = 1,43 \frac{^{\circ}\text{Цв}}{\text{мг/л}}$$

Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами: $13,56 \times 0,41 = 5,55^{\circ}$

Цветность обуславливаемая фульвокислотами: $1,43 \times 12,26 = 17,5^{\circ}$

Цветность Шершневого водохранилища (45°Цв) в весенний период вызвана в основном фульвокислотами ($17,5^{\circ}$) и в меньшей степени гуминовыми кислотами ($5,56^{\circ}$). При этом основную долю фульвокислот, так же, как и весенний период, составляют коллоидно-дисперсные фульвокислоты.

Таблица 14 – Сравнение концентраций гуминовых веществ Шершневого водохранилища в зимний и весенний периоды

Дата отбора пробы	Цветность, $^{\circ}\text{Цв}$	Концентрация гуминовых кислот, мг/л	Концентрация общих фульвокислот, мг/л	Концентрация истинно-растворимых фульвокислот, мг/л	Концентрация коллоидно-дисперсных фульвокислот, мг/л
8.02.2020	31	0,42	9,7	6,12	3,58
14.03.2020	45	0,41	12,26	6,31	5,95

Сравнив один и тот же источник в разные сезоны года (зимний и весенний) можно сделать вывод, что концентрация общих фульвокислот возросла на 26%, а также на 66% возросла концентрация коллоидно-дисперсных фульвокислот.

3.2.3 Спектр гуминовых веществ в реке Чусовая в осенний период

Исходная цветность воды: $34,3^{\circ}\text{Цв}$.

Исходная мутность воды: 2,48 мг/л.

Цветность концентрата гуминовых кислот: $131,5^{\circ}\text{Цв}$

Цветность концентрата общих фульвокислот: 178°Цв

Цветность концентрата истинно-растворимых фульвокислот: 26°Цв

Таблица 15 – Гуминовые кислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
131,5	4/0,25=16	100	17,8	0,7
		60	18,2	0,96

$$C_{\text{ГК}}(\text{исх}) = 0,83 \pm 0,13 \text{ мг/л}$$

Таблица 16 – Фульвокислоты общие

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
178	4/0,5 = 8	25	16,4	11,9
		25	16,6	11,2
		25	16,5	11,6
		25	15,0	16,5
		25	16,1	12,9

$$C_{\text{ф.о.}}(\text{исх}) = 12,82 \pm 0,18 \text{ мг/л}$$

Таблица 17 – Истинно-растворимые фульвокислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
26	4/0,5 = 8	50	17,5	8,25
		50	17,5	8,25
		50	17,9	7,0

$$C_{\text{ист.}}(\text{исх}) = 7,83 \pm 0,78 \text{ мг/л}$$

$$C_{\text{кол}}(\text{исх}) = 12,82 - 7,83 = 4,99 \text{ мг/л}$$

Расчет составляющих цветности:

$$\text{Гуминовые кислоты} = \frac{131,5}{0,83 \times 4 \times 4} = 9,9 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

$$\text{Фульвокислоты общие} = \frac{178}{12,82 \times 2 \times 4} = 1,74 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами: $9,9 \times 0,83 = 8,21^\circ$

Цветность, обуславливаемая фульвокислотами: $1,74 \times 12,82 = 22,3^\circ$

Цветность реки Чусовая ($34,3^\circ\text{Цв}$) в весенний период вызвана в основном фульвокислотами ($22,3^\circ$) и в меньшей степени гуминовыми кислотами ($8,21^\circ$). При этом основную долю фульвокислот составляют истинно-растворимые фульвокислоты.

3.3 Эффективность удаления гуминовых веществ коагулированием

Целью исследовательской работы было изучение эффективности удаления гуминовых веществ, обуславливающих цветность воды, коагулированием.

3.3.1 Определение спектра гуминовых веществ в Шершневском водохранилище в зимний период после коагулирования

Определив исходную цветность (31°Цв), определяется расчетная доза коагулянта и проводится пробное коагулирование (таблица 16).

$$D_k = 4\sqrt{Ц} = 4\sqrt{31} = 22 \text{ мг/л}$$

Пробное коагулирование воды проводится в 4 цилиндрах объемом 1 л, но перед этим необходимо пересчитать дозу коагулянта на Al_2O_3 .

Соотношение молярных масс сульфата алюминия и окиси алюминия:

$$\frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{M(Al_2O_3)} = \frac{342}{102} = 3,36$$

значит, доза коагулянта в расчете на окись алюминия составит:

$$D_k = \frac{22}{3,6} = 6,1 \text{ мг/л (по } Al_2O_3 \text{)}$$

Для определения оптимальной дозы коагулянта рассчитанную дозу увеличивают и уменьшают на некоторую величину. К пробам воды прибавляют полученные расходы коагулянта, интенсивно перемешивают без захвата воздуха в течение 10 с, затем дозируют флокулянт, перемешивают медленно в течение 20–30 с, чтобы не разрушить зарождающиеся хлопья. Наблюдают за коагуляцией до полного визуального осветления. При наблюдениях отмечают качество хлопка

(опалесценция, мелкие, средние или крупные хлопья) и качество осветления. После полного осветления воду фильтруют, в фильтрате определяют остаточную цветность и остаточное содержание алюминия [41].

Для количественного определения остаточного алюминия использовался метод фотометрии. Фотометрическое определение основано на образовании оранжево-красного комплекса с алюминоном в присутствии сульфата аммония при рН 4,5 в присутствии сульфата аммония. Линейность градуировочной характеристики наблюдается в диапазоне 0,03...4,0 мг/л [46].

Таблица 18 – Пробное коагулирование

Номер цилиндра	1	2	3	4
Доза, мг/л	6	8	10	12
Хлопок	нет	нет	средний	средний
Цветность, ° Цв (после коагулирования)	18	20	11	8
Остаточный Al, мг/л	0,14	0,34	0,12	0,24

Для определения концентрации ГВ различного типа в воде после коагулирования провели коагулирование с использованием оптимальной дозы (10 мг/л). После отстаивания в течение 30 мин провели фильтрование через фильтр «белая лента» и собранный объем фильтрата 5,82 литров концентрировали выпариванием по методике, изложенной в пункте 3.2.

Цветность концентратов после коагуляции:

- Цветность концентрата гуминовых кислот: 44°Цв
- Цветность концентрата общих фульвокислот: 102°Цв
- Цветность концентрата истинно-растворимых фульвокислот: 26°Цв

Таблица 19 – Гуминовые кислоты в исходной воде

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}$, мл	$V_{\text{мора}}$, мл	$C_{\text{ср}}$, мг/л
44	$5,85/0,25 = 23,4$	250	17,6	0,21

$$C_{ГК} (\text{п.к.}) = 0,21 \text{ мг/л}$$

Таблица 20 – Фульвокислоты общие

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}$, мл	$V_{\text{мора}}$, мл	$C_{\text{ср}}$, мг/л
102	5,85/0,5 = 11,7	50	15,4	6,205
		25	16,7	7,446
		25	16,6	7,672
		25	16,6	7,672

$$C_{\text{ф.о.}} (\text{п.к.}) = 7,24 \pm 0,28 \text{ мг/л}$$

Таблица 21 – Истинно-растворимые фульвокислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}$, мл	$V_{\text{мора}}$, мл	$C_{\text{ср}}$, мг/л
26	5,85/0,5 = 11,7	50	17,5	5,64
		100	15,8	4,738
		50	17,6	5,415

$$C_{\text{ист}} (\text{п.к.}) = 5,26 \pm 0,17 \text{ мг/л}$$

$$C_{\text{кол}} (\text{п.к.}) = 7,24 - 5,26 = 1,98 \text{ мг/л}$$

Расчет составляющих цветности:

$$\text{Гуминовые кислоты} = \frac{44}{0,21 \times 4 \times 5,85} = 8,95 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

$$\text{Фульвокислоты общие} = \frac{102}{7,24 \times 2 \times 5,85} = 1,21 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами: $8,95 \times 0,21 = 1,88^\circ$ (было $5,6^\circ$).

Цветность, обуславливаемая фульвокислотами: $1,21 \times 7,24 = 8,76^\circ$ (было $12,7^\circ$).

Содержание гуминовых кислот после коагулирования снизилось с $0,42 \text{ мг/л}$ до $0,21 \text{ мг/л}$.

Содержание общих фульвокислот после коагулирования снизилось с 9,70 мг/л до 7,24 мг/л. При этом концентрация истинно-растворимых фульвокислот практически не изменилась (было 6,12 мг/л, стало 5,26 мг/л), а коллоидно-дисперсные фульвокислоты снизились практически в 2 раза (с 3,58 до 1,948 мг/л). Таким образом, коагулирование эффективно удаляет гуминовые кислоты и коллоидно-дисперсные фульвокислоты.

3.3.2 Определение спектра гуминовых веществ в реке Чусовая в осенний период после коагулирования

Исходная цветность: 34,3°Цв.

Исходная мутность: 2,48 мг/л.

Доза коагулянта в пересчете на Al_2O_3 составила 6,5 мг/л.

Таблица 22 – Пробное коагулирование

Номер цилиндра	1	2	3	4
Доза, мг/л	6	8	10	12
хлопок	нет	мелкий	средний	средний
Цветность, ° Цв	19	18	12	8,4
Остаточный Al, мг/л	0,25	0,28	0,17	0,11

Для определения концентрации ГВ различного типа в воде после коагулирования провели коагулирование с использованием оптимальной дозы (12 мг/л). После отстаивания в течение 30 мин провели фильтрование через фильтр «белая лента» и собранный объем фильтрата 4 литра концентрировали выпариванием по методике, изложенной в пункте 3.2.

Цветность концентратов после коагуляции:

- Цветность концентрата гуминовых кислот: 17°Цв
- Цветность концентрата общих фульвокислот: 63°Цв
- Цветность концентрата истинно-растворимых фульвокислот: 26°Цв

Таблица 23 – Гуминовые кислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
17	4/0,25=16	250	18,0	0,260

$$C_{\text{гк}} (\text{п.к.}) = 0,26 \text{ мг/л}$$

Таблица 24 – Фульвокислоты общие

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
63	4/0,5 = 8	25	17,5	8,3
		25	17,6	7,9
		25	17,5	8,3
		25	17,6	7,9
		25	17,5	8,3

$$C_{\text{ф.о.}} (\text{п.к.}) = 8,14 \pm 0,19 \text{ мг/л}$$

Таблица 25 – Истинно-растворимые фульвокислоты

Цветность концентрата, °Цв	$k_{\text{конц}}$	$V_{\text{пр}}, \text{мл}$	$V_{\text{мора}}, \text{мл}$	$C_{\text{ср}}, \text{мг/л}$
23	4/0,5 = 8	50	17,6	8,9
		50	17,6	8,9
		50	17,0	9,9
		50	17,80	9,9

$$C_{\text{ист}} (\text{п.к.}) = 9,40 \pm 0,16 \text{ мг/л}$$

$$C_{\text{кол}} (\text{п.к.}) = 8,14 - 9,4 \approx 0 \text{ мг/л}$$

Расчет составляющих цветности:

$$\text{Гуминовые кислоты} = \frac{17}{0,26 \times 4 \times 4} = 4,08 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

$$\text{Фульвокислоты общие} = \frac{63}{8,14 \times 2 \times 4} = 0,97 \frac{\text{°Цв}}{\text{мг/л}}$$

Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами: $4,08 \times 0,26 = 1,06^\circ$
(было $8,21^\circ$)

Цветность, обуславливаемая фульвокислотами: $0,97 \times 8,14 = 7,89^\circ$ (было $22,3^\circ$)

Содержание гуминовых кислот после коагулирования снизилось с $0,83$ до $0,26$ мг/л.

Содержание общих фульвокислот после коагулирования снизилось с $12,82$ мг/л до $8,14$ мг/л. При этом концентрация истинно-растворимых фульвокислот не изменилась, а коллоидно-дисперсные были полностью удалены коагулированием

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цветность – один из важнейших показателей качества природной воды. При этом очень важно выяснить причину цветности, так как методы удаления цветности, вызванной, например, соединениями железа и органическими веществами отличаются. Наличие органики (в том числе гуминовых веществ) не только ухудшает органолептические свойства воды, приводит к возникновению посторонних запахов, но и вызывает резкое снижение концентрации растворенного в воде кислорода и увеличению концентрации органического углерода, что может быть критично для ряда процессов водоочистки. Некоторые органические вещества природного происхождения, вступая в химические реакции (например, с хлором), способны образовывать очень вредные и опасные для здоровья человека соединения.

Процесс коагуляции является практически единственным методом очистки воды от цветности, мутности, органических и неорганических, природных и антропогенных загрязнений (взвешенных, коллоидных и растворенных).

Исследована природа цветности воды в Шершневском водохранилище в зимний и весенний сезоны. В зимний и весенний периоды цветность воды преимущественно вызвана коллоидно-дисперсными фульвокислотами.

Исследована природа цветности воды в р. Чусовой в весенний период. Она также вызвана преимущественно коллоидно-дисперсными фульвокислотами, но в большей степени.

Таблица 26 – Сравнение составляющих цветности водоисточников в один период года (весенний)

Водоисточник	Цветность, обуславливаемая гуминовыми кислотами, Градусы°	Цветность обуславливаемая фульвокислотами, Градусы°
Шершневское водохранилище	5,55	17,5
Река Чусовая	8,21	22,3

Исследование эффективности удаления гуминовых веществ коагулированием дало следующие результаты:

На примере Шершневого водохранилища:

1. Содержание гуминовых кислот снизилось на 50%.
2. Содержание общих фульвокислот снизилось на 34%.
3. Концентрация истинно-растворимых фульвокислот снизилась на 15%
4. Концентрация коллоидно-дисперсных фульвокислот снизилась на 80%.

На примере реки Чусовая:

1. Содержание гуминовых кислот снизилось на 65%.
2. Содержание общих фульвокислот снизилось на 32%.
3. Концентрация истинно-растворимых фульвокислот не изменилась
4. Коллоидно-дисперсные фульвокислоты были полностью удалены коагулированием.

Следовательно, можно сделать вывод, что коагулирование эффективно снижает цветность воды, обусловленную гуминовыми кислотами и/или коллоидно-растворимыми фульвокислотами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Таубе, П.Р. Практикум по химии воды: учеб. пособие / П. Р. Таубе, А.Г. Баранова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 127 с.
2. Кульский, Л.А. Химия и микробиология воды: практикум / Л.А. Кульский, Т.М. Левченко, М.В. Петрова. – К.: Высш. шк., 1987. – 175 с.
3. Гуминовые кислоты. - <https://vimavita.ru/articles/humic-acid>.
4. Гуминовые вещества в биосфере / под ред. Д.С. Орлова. – М.: Наука, 1993. – 236 с.
5. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология: учебное пособие для вузов / Н.Ф. Возная. - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1979. – 340 с.
6. Яковлев, С.В. Комплексное использование водных ресурсов: учебное пособие / С.В. Яковлев, И.Г. Губий, И.И. Павлинова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 2008. – 382 с.
7. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. – Москва: Минздрав России, 2003. – 122 с.
8. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко; под ред. А.Т. Пилипенко. - Киев: Наук. думка, 1980. – 1260 с.
9. Жернакова, З.М. Взаимодействие ионов металлов с гуминовыми веществами в природных средах / З.М. Жернакова, Н.Н. Деева, Е.Г. Печерских, Е.В. Поляков // Вода: химия и экология. – 2011. – № 6. – С. 76-81.
10. Callegari, A. Experimental Application of an Advanced Separation Process for NOM Removal from Surface Drinking Water Supply / A. Callegari, J. Boguniewicz-Zablocka, A.G. Capodaglio. – England: Department of Civil Engineering & Architecture, 2017. – 34 p.
11. Crouè, J. Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water / J. Crouè, G.V. Korshin, M. Benjamin. – USA: American Water Works Association, 2000. – 324 p.

12. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов; под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 245 с.
13. Terry L.E. Coagulation, flocculation and clarification of drinking water / L.E. Terry. - USA: Application Development Manager, Drinking Water. – 2011. – 57 p.
14. Dissolved Organic Matter in Natural Waters / Khan M.G. Mostofa, C. Liu, M.A. Mottaleb, G. Wan, H. Ogawa, D. Vione, T. Yoshioka, Fengchang Wu. – USA: Center for Innovation and Entrepreneurship (CIE), Department of Chemistry/Physics. - 2012. – 137 p.
15. Leenheer, J.A. Characterizing aquatic dissolved organic matter / J.A. Leenheer, J.-P. Crouè. – China: State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2003. – 588 p.
16. Peter Morgan. The Role of Analyzing Total Organic Carbon in Water Treatment / Peter Morgan. – USA: Institute of Water Magazine, 2003. – 35 p.
17. Почвоведение с основами растениеводства: учеб. пособие / А.П. Щербаков, Н.А. Протасова, А.Б. Беляев, Л.Д. Стахурлова; под ред. А.П. Щербакова. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1996. – 234 с.
18. Скопинцев, Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) / Б.А. Скопинцев. – Ленинград: изд. и 2-я типолит. Гидрометеоиздата, 1950. – 290 с.
19. Перминова, И.В. Гуминовые вещества - вызов химикам XXI века / Химия и жизнь. – 2008. – Вып. 1. – с 50-55.
20. Кудрявцева, В.А. Основные проблемы эколого-химического исследования природных вод / В.А. Кудрявцева, Е.Д. Макарова. - Санкт-Петербург: Сб. материалов III Всерос. науч.-практич. конф. Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности, 1999. – С.142-168.
21. Сапожников, Ю.А. Радиоактивность окружающей среды: теория и практика: учеб.-метод. пособие / Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. - Москва: БИНОМ. Лаб. знаний, 2006. – 286 с.

22. Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов; под ред. Е.И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 245 с.
23. Ложниченко, О.В. Экологическая химия: учебное пособие / Ложниченко О.В., Волкова И.В., Зайцев В.Ф. – Москва: Академия, 2008. – 264 с.
24. Шинкарев, А.А. Разделение гумусовых веществ на группы при многократной обработке растворителями / А.А. Шинкарев, Н.Б. Лютахина, С.Г. Гневашов. – Казань: Казанский госуниверситет. – 2000. – № 7. – С. 814 -817.
25. Лиштван, И.И. Полифракционность и физико-химические свойства гуминовых веществ / И.И. Лиштван. – Беларусь: Институт природопользования НАН Беларуси. – 2011. – 102 с.
26. ГОСТ 27593-88 (СТ СЭВ 5298-85). Государственный стандарт СССР. Почвы. Термины и определения. – М.: Изд-во стандартов. – 1988. – 11 с.
27. Заварзина, А.Г. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот различного происхождения по данным потенциометрического титрования / А.Г. Заварзина, В.В. Демин // Почвоведение. - 1999. – Т 10. – С. 1246 – 1254.
28. Заварзина, А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и минеральными компонентами почв / А.Г. Заварзина. – Москва: Наука, 2000. – 25 с.
29. Глебова, Г.И. Гиматомелановые кислоты почв и их место в системе гумусовых веществ. - Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 74 с.
30. Лиштван, И.И. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металлорганических комплексов / И.И. Лиштван, Ф.Н. Капуцкий, Ю.Г. Янута // Вестник БГУ. Серия «Химия в интересах устойчивого развития». – 2012. – С. 391-397.
31. Богуш, А.А. Применение торфо-гуминовых веществ для снижения техногенного влияния отходов на окружающую среду / А.А. Богуш, А.Н. Трофимов // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, № 3. – С. 153-158.

32. Турбинский, В.В. Влияние водного гумуса на опасность загрязняющих веществ в воде водоемов / В.В. Турбинский, В.А. Хмелев // Гигиена и санитария. – 2008. – № 5. – С. 41-43.
33. Coagulation and chlorination of NOM and algae in water treatment: A review / D. Ghernaout, S. Moulay, N.A. Messaoudene, M. Aichouni, M. W. Naceur. - Saudi Arabia: University of Ha'il, 2014. – 34 p.
34. Big Chemical Encyclopedia. - https://chempedia.info/info/water_humus.
35. Денисов, В.В. Сокращение применения хлорсодержащих дезинфектантов в питьевом водоснабжении / В.В. Денисов, В.В. Гутенев, М.Б. Хасанов, Е.Н. Гутенев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – Вып. 2. – № 1 – С. 27-29.
36. Белканова, М.Ю. Физико-химические основы очистки природных и сточных вод: учебное пособие / М.Ю. Белканова, В.В. Авдин, Т.Н. Рожкова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Южно-Уральский государственный университет, Кафедра "Водоснабжение и водоотведение". – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 144 с.
37. Яворовский, Н.А. Очистка воды с применением электроразрядной обработки / Н.А. Яворовский В.Д., Соколов Ю.Л., Сколубович И.С. // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – №6. – С. 7-9.
38. Sillanpää, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review / M. Sillanpää, M. C. Ncibi, A. Matilainen, M. Vepsäläinen // Chemosphere. – 2018. – V. 190. – P. 54-71,
39. Федотов, Р.В. Современные технологии очистки природных вод от органических веществ / Р.В. Федотов, С.А. Щукин, А.О. Степаносьянц, Н.И. Чепкасова // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – Вып. 9. – №3 – С. 452 - 456.
40. Сорбент-инжиниринг. – <https://sorbentvoda.ru>, свободный.
41. Бабенков, Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенков, АН СССР, Ин-т физ. химии. – Москва: Наука, 1977. – 355 с.

42. Научно-популярная энциклопедия "Вода России". – <https://water-ru.ru>.
43. Ходоровская, Н.И. Современное состояние Шершневского водохранилища в условиях антропогенного эвтрофирования / Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы: материалы 4 Всероссийской конференции по водной экотоксикологии. – 2011. – 177-180 с.
44. Воронков, П.П. Гуминовые вещества / П.П Воронков, О.К. Соколова // Труды Государственного гидрологического института. – 1951. – Вып. 18. – С. 32-64.
45. ГОСТ 31868 – 2012. Вода. Методы определения цветности. – М.: Стандартиформ, 2013. – 19 с.
46. ГОСТ 18165–89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с.