

УДК 628.1645:574.64

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-1-285-298

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ И ТЕТРАГИДРОКСОАЛЮМИНАТА НАТРИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ УМЯГЧЕНИЯ ВОД

Кучерик Г. В., Сытников Д. М., Омельчук Ю. А.

*Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия
E-mail: galina_kucherik@mail.ru*

В настоящей работе были рассмотрены используемые сегодня экологически безопасные технологии и экспериментально апробированы методы умягчения вод. Представлены результаты биотестирования водопроводной воды Северной стороны г. Севастополя из подземных водозаборов. Предложено использование метода эффективного умягчения питьевой воды, основанного на применении композиции извести и тетрагидроксиалюмината натрия.

Ключевые слова: жёсткость воды, методы умягчения вод, оксид кальция, тетрагидроксиалюминат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенная жёсткость воды, используемой для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения, – одна из важных экологических проблем, требующая своего разрешения [1]. Жёсткие воды Орловского и Вилинского подземных водозаборов, используемых для водообеспечения г. Севастополя, могут служить источником негативного воздействия на здоровье потребителей и работу сетей водообеспечения Северной стороны города.

Использование жёсткой воды может приводить к шелушению кожи, провоцировать атопический дерматит, экзему у новорождённых, наносить ущерб системам водоснабжения и бытовой технике; такая вода требует употребления большего количества моющих средств, в связи с чем существует необходимость умягчения вод перед их подачей потребителям. Избежать негативных последствий использования жёсткой воды в городском водоснабжении можно путём повышения её качества и ускорения процессов умягчения [2, 3].

Выбор метода умягчения воды определяется её качеством, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими обоснованиями. Для снижения жёсткости воды могут быть применены различные методы: термический, реагентный, мембранный, метод ионного обмена и магнитной обработки, а также комбинированный метод [3]. Однако не все перечисленные методы могут быть использованы в подготовке питьевой воды. Это объясняется тем, что вода должна быть абсолютно безопасной и не содержать токсичных примесей, сама технология

должна быть относительно недорогой и обеспечивать умягчение больших объёмов воды в сжатые сроки.

Главная *цель исследования* заключалась в анализе экологически безопасных технологий и подборе метода умягчения воды для систем хозяйственно-питьевого водоснабжения. Для осуществления поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: рассмотреть существующие на сегодняшний день экологически безопасные технологии умягчения воды, применяемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения; методами биотестирования определить качество водопроводной воды, используемой на Северной стороне г. Севастополя; экспериментально апробировать методы умягчения водопроводной воды и определить наиболее эффективный из них.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования послужила водопроводная вода Северной стороны г. Севастополя, источником которой является Вилинский и Орловский подземные водозаборы, характеризующаяся следующими показателями: рН – $7,9 \pm 0,2$; общая жесткость – $9,7$ мг-экв/дм³; $[Ca^{2+}]$ – $6,6$ мг-экв/дм³; $[Mg^{2+}]$ – $3,1$ мг-экв/дм³.

Для токсикологической оценки качества исследуемых вод было проведено *биотестирование* с использованием двух тест-объектов: ракообразных из семейства дафниевых (*Daphnia magna* Straus) и одноклеточных зелёных водорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer). Использование дафний в качестве тест-организмов основано на определении их подвижности и выживаемости, методом прямого счёта [4]. Альготестирование производили путём измерения оптической плотности культуры микроводорослей хлореллы, основанного на регистрации различий показателей тест-культуры, выращенной на контрольной среде, и в тестируемых пробах вод, в которых могли присутствовать токсические вещества [5].

При изучении влияния типа и дозы реагента на *эффективность умягчения* водопроводной воды Северной стороны г. Севастополя использовали NaOH, Na₂CO₃, Na[Al(OH)₄], Na₃PO₄, NaF в виде растворов с концентрацией 1 г/дм³ по основному компоненту.

Тетрагидроксоалюминат натрия получали в результате реакции щёлочи (70 % раствор NaOH) и гидроксида алюминия в стехиометрических количествах. Данную смесь нагревали при интенсивном перемешивании до 90 °С в течение 10 часов. Полученный раствор отфильтровывали, определяли в нём концентрацию алюминия и относительно полученной концентрации рассчитывали концентрацию гидроксоалюмината натрия.

В случае использования основных реагентов в исследуемую пробу воды объёмом 100 см³ при активном перемешивании добавляли CaO и растворы NaOH, Na₂CO₃, доводя значения рН до 9,0, 10,0, 11,0.

При оценке влияния на *эффективность умягчения* воды фосфата натрия и фторида натрия, которые известны как высокоэффективные реагенты, образующие нерастворимые соединения с кальцием, магнием, к пробам водопроводной воды добавляли при перемешивании рассчитанное количество реагента. Дозы реагентов составили 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мг-экв/дм³.

В случае использования гидроксоалюмината натрия были исследованы дозы 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мг-экв/дм³ (в пересчете на Al) [6, 7]. Пробы отстаивали в течение двух часов, фильтровали и определяли рН и остаточную жесткость. При изучении влияния Na[Al(OH)₄] на эффективность умягчения водопроводной воды известью в очищаемую воду при активном перемешивании добавляли СаО, доводя значения рН от 9,0 до 10,5. Предварительное умягчение воды известью дает возможность снизить расход гидроксоалюмината натрия в процессе очистки воды [8]. После этого в воду добавляли рассчитанное количество гидроксоалюмината натрия в дозах от 0,1 до 1,0 мг-экв/дм³ в пересчете на Al. После внесения реагентов воду отстаивали на протяжении двух часов, затем фильтровали и определяли остаточную жесткость и содержание ионов алюминия в исследуемой пробе.

При изучении влияния дозы гидрокарбоната калия на эффективность умягчения водопроводной воды готовили раствор КНСО₃ концентрацией 190 г/дм³ [9]. Полученный раствор вносили в водопроводную воду (0,4 дм³) в количестве: 0,010, 0,015 и 0,020 дм³. Пробы отстаивали в течение 3-х ч, фильтровали и определяли остаточную жесткость и рН воды.

При проведении сорбции использовали катионит КУ-2-8 в Na⁺-форме (объемом 10 см³). В качестве ионообменной колонки использовали колонку диаметром 2 см, заполненную ионитом. В процессе сорбции севастопольскую водопроводную воду пропускали через катионит КУ-2-8 в Na⁺-форме, со скоростью 2,12–3,18 м/ч, отбирали пробы по 400 см³. В отобранных пробах определяли рН и жесткость.

Статистическую обработку полученных данных производили с учётом рекомендаций в соответствующих методиках. В таблицах и в тексте представлены %, средние арифметические, стандартные ошибки и наименьшая существенная разность (НСР). Достоверность разницы значений оценивали, используя 5 % уровень значимости ($P \leq 0,05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вода, подаваемая в централизованную систему водоснабжения Северной стороны г. Севастополя, имела превышение по показателю общей жесткости, что составляло 9,7 мг-экв/дм³. Нормативы жесткости питьевой определены в СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания [10]. Допустимая жесткость питьевой воды в соответствии с действующим нормативом должна быть не более 7,0 мг-экв/дм³ (вода питьевая централизованного водоснабжения). Водородный показатель (рН) изученной водопроводной воды при этом находился в пределах нормы (6,0–9,0).

Оценку качества воды из указанной системы водоснабжения предварительно производили методом биотестирования. Использование дафний (*Daphnia magna* Straus) в качестве тест-объекта обнаружило отсутствие токсического эффекта анализируемых проб: все особи в течение экспозиции 48 ч сохраняли подвижность и жизнеспособность. При этом более высокую чувствительность проявила тест-культура микроводорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer).

Из данных таблицы 1 следует, что через 22 ч в вариантах с разведением снижение средней величины оптической плотности по сравнению с контрольным вариантом не превышало 20 %. Это указывало на их безвредность. В варианте без разбавления процентное отклонение от контроля составило 85 %, что свидетельствовало о наличии токсического эффекта. В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что вода, используемая для снабжения Северной стороны г. Севастополя, может быть небезопасной для повседневного питьевого использования.

Таблица 1
Изменение оптической плотности тест-культуры водорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer), культивируемой на водопроводной воде

Вариант	Разбавление тестируемых вод, разы	Оптическая плотность, ед.	Отклонение от контроля, %	Токсический эффект
контроль	0	0,191 ± 0,003	0	–
1	1 (без разбавления)	0,030 ± 0,002	85	оказывает
2	3	0,162 ± 0,006	15	не оказывает
3	9	0,175 ± 0,010	8	не оказывает
4	27	0,182 ± 0,004	5	не оказывает
5	81	0,187 ± 0,003	2	не оказывает

Проведенные литературные изыскания позволили определить ряд методов умягчения питьевой воды, которые являются наиболее актуальными и эффективными в применении. Так, в технологиях реагентного умягчения воды применяются алюминиевые и железные коагулянты [11–13], подщелачивание воды аммиаком с введением при перемешивании соединений кальция [14, 15]. Умягчения питьевой воды также добиваются с помощью активированного бентонита [16] или состава, содержащего углекислый калий [9].

Получен патент [17] на фильтрование жёсткой воды через катионит (лавовая брекчия цеолитизированного перлита), предложен способ [18] перевода растворимых солей бикарбонатов кальция и магния в нерастворимые соединения установкой электродов. Также в технологиях умягчения воды используют флокулянты, нагрев и пониженные температуры [19]. Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки. Выбор метода умягчения воды будет в конечном счёте зависеть от множества факторов, включая эффективность процесса, объём обрабатываемой воды и стоимость оборудования.

В нашей работе выбор экологически безопасного метода умягчения питьевой воды был основан на проведённом литературном обзоре, что позволило выделить несколько возможных методических направлений, в том числе реагентное умягчение и умягчение воды на катионитах в Na⁺-форме. Чаще всего в процессах реагентного умягчения воды используют известь, щёлочь и соду или их смеси [20]. Из указанных реагентов значительную эффективность процесса обеспечивает щёлочь при pH > 11,0. Однако при этом происходит значительное повышение pH, что делает воду непригодной для использования в питьевых целях.

При исследовании реагентных методов умягчения было изучено влияние доз реагентов (CaO , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, Na_3PO_4 , NaF) на эффективность умягчения водопроводной воды Северной стороны г. Севастополя. Лучшие результаты при умягчении основными реагентами были получены при использовании щёлочи и соды (табл. 2). В данном случае была достигнута степень умягчения на уровне 88–89 % при доведении рН до 10,5 и 11,0. Менее значимые результаты были получены при применении извести. Это связано с тем, что при доведении рН до высоких значений в растворе растёт концентрация ионов кальция, а концентрации карбонатов в растворе недостаточно для их связывания.

Следует отметить, что при применении щёлочи (рН = 11,0) остаточная жёсткость воды снижалась с 9,3 до 1,1 мг-экв/дм³, а при применении соды – до 1,0 мг-экв/дм³. Очевидно, что при наличии карбонат-анионов лучше связываются ионы кальция, а гидроксид магния при рН = 11,0 является нерастворимым веществом. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ был малоэффективным при использовании в дозах до 2,0 мг-экв/дм³. Очевидно, это связано с низкими значениями рН (8,48÷9,79) при данных дозах реагента. Лишь при рН 10,4 степень умягчения достигла 84 %, а при увеличении рН до 11,3–98 %.

Относительно низкую эффективность $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ при рН = 10,0 можно объяснить тем, что в этих условиях происходил его гидролиз с образованием гидроксида алюминия. При этом количество щёлочи, которое образовывалось при гидролизе, было недостаточным для эффективного умягчения воды, а количество $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, который способен связывать ионы жёсткости, также снижалось в результате гидролиза.

При дозе $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – 4,0 мг-экв/дм³ (рН = 11,3), очевидно, происходило эффективное превращение гидрокарбонатов кальция в нерастворимые карбонаты и гидролиз солей магния с образованием нерастворимого гидроксида магния. Кроме того, концентрация $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ была достаточной для связывания остальных ионов жёсткости в нерастворимые соединения.

Значительно менее эффективным реагентом для умягчения воды был ортофосфат натрия. Лишь при добавлении 4,0 мг-экв/дм³ реагента степень умягчения достигла 73 %. Умягчение происходило за счёт образования малорастворимых фосфатов кальция и магния.

При использовании фторида натрия рН воды практически не изменялось при повышении дозы с 0,5 до 4,0 мг-экв/дм³. Незначительное умягчение воды происходило за счёт образования малорастворимых фторидов кальция и магния. При этом степень умягчения не превышала 59 %. Следует отметить, что после умягчения воды наблюдалось определенное повышение рН среды, что связано с частичным переходом гидрокарбонатов кальция и магния в гидрокарбонат натрия.

В целом, использованные реагенты характеризовались невысокой эффективностью умягчения воды (за исключением $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) и значительным вторичным загрязнением воды. При использовании $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ остаточная концентрация алюминия с повышением дозы реагента достигла 105 мг/дм³ при ПДК $[\text{Al}^{3+}]$ – 0,2 мг/дм³. При применении ортофосфата натрия остаточная концентрация фосфатов достигла 123 мг/дм³ (ПДК $[\text{PO}_4^{3-}]$ – 1,5 мг/дм³), а при применении фторида натрия концентрация фторидов достигла 54 мг/дм³ (ПДК $[\text{F}^-]$ – 3,5 мг/дм³).

Здесь лучшие результаты были получены при использовании композиции извести и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (табл. 3). При добавлении $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ в воду, рН которой был предварительно доведен известью до 9,0–10,5, в дозах от 0,1 до 1,0 мг-экв/дм³ было отмечено повышение эффективности её умягчения.

Таблица 2
Влияние типа и дозы реагента на эффективность умягчения водопроводной воды (Ж = 9,3 мг-экв/дм³)

Реагент	Доза мг- экв/дм ³	рН		Ж, мг- экв/дм ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³			Z, %
		нач.	кон.		Al^{3+}	F^-	PO_4^{3-}	
CaO	0,3	9,0	8,3	3,6	–	–	–	62
	0,6	10,0	9,7	2,2	–	–	–	76
	1,8	11,0	10,9	3,3	–	–	–	64
NaOH	0,1	9,0	8,5	2,3	–	–	–	75
	0,3	10,0	9,7	2,0	–	–	–	78
	1,6	11,0	10,9	1,1	–	–	–	88
Na_2CO_3	0,1	9,0	8,8	2,5	–	–	–	73
	0,7	10,0	9,9	1,7	–	–	–	82
	3,4	11,0	10,8	1,0	–	–	–	89
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]^*$	0,1	8,5	8,0	4,5	2,0	–	–	52
	0,3	8,9	8,7	3,5	3,1	–	–	62
	0,5	9,3	9,0	3,4	6,5	–	–	63
	1,0	9,9	9,5	3,3	15,5	–	–	64
	2,0	10,4	9,8	1,5	35,5	–	–	84
	4,0	11,3	10,5	0,2	105,0	–	–	98
Na_3PO_4	0,5	7,8	7,8	4,0	–	–	1,4	57
	1,0	8,2	8,1	4,0	–	–	2,4	57
	2,0	10,1	9,3	4,0	–	–	93,5	57
	4,0	11,9	10,5	2,5	–	–	123,0	73
NaF	0,5	7,5	7,5	5,0	–	12,3	–	46
	1,0	7,4	7,6	3,8	–	8,7	–	59
	2,0	7,6	7,7	3,8	–	15,2	–	59
	4,0	7,6	7,8	3,8	–	53,8	–	59
НСР _{0,05}				0,3	2,8	2,2	5,5	

Примечание: ПДК $[\text{Al}^{3+}]$ – 0,2 мг/дм³; ПДК $[\text{F}^-]$ – 3,5 мг/дм³; ПДК $[\text{PO}_4^{3-}]$ – 1,5 мг/дм³; «*» – концентрация приведена в пересчете на Al.

В данном случае была достигнута степень умягчения на уровне 98 % при начальном рН воды 10,5 и дозе $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – 1,0 мг-экв/дм³. Также наблюдалось снижение жёсткости воды до 0,2 мг-экв/дм³. Следует также отметить существенное снижение остаточного содержания алюминия при данном сочетании реагентов. В

отдельных случаях ионы алюминия в умягчённой воде отсутствовали. Максимальное содержание алюминия в обработанной воде не превышало 6,5 мг/дм³. Кроме того, при снижении pH воды за счёт абсорбции из воздуха углекислоты концентрация ионов алюминия снижается до значений менее 0,5 мг/дм³.

Таблица 3
Влияние Na[Al(OH)₄] на эффективность умягчения водопроводной воды (Ж = 9,3 мг-экв/дм³) известью

Доза Na[Al(OH) ₄]*, мг-экв/дм ³	pH			Ж, мг-экв/дм ³	[Al ³⁺], мг/дм ³	Z, %
	после добавления извести	после добавления тетрагидроксоалюмината натрия	после умягчения			
0,0	9,0	–	8,9	4,5	–	52
0,1	9,0	9,4	8,8	3,8	2,5	59
0,3	9,0	9,7	8,8	2,4	2,5	74
0,5	9,0	9,9	8,8	2,3	4,0	75
1,0	9,0	10,0	9,0	1,9	4,5	80
0,0	9,5	–	8,6	3,2	–	66
0,1	9,5	9,6	8,6	3,1	–	67
0,3	9,5	9,8	8,6	2,0	2,5	78
0,5	9,5	10,1	9,2	1,5	2,5	84
1,0	9,5	10,3	9,5	1,2	5,0	87
0,0	10,0	–	9,4	2,4	–	74
0,1	10,0	10,3	8,3	2,0	3,5	78
0,3	10,0	10,4	8,7	1,6	4,5	83
0,5	10,0	10,8	8,8	1,0	3,5	89
1,0	10,0	10,9	9,4	0,5	6,5	95
0,0	10,5	–	9,4	2,2	–	76
0,1	10,5	10,8	8,9	1,2	–	87
0,3	10,5	10,7	9,1	1,0	–	89
0,5	10,5	11,0	9,6	0,8	1,5	91
1,0	10,5	11,3	10,2	0,2	5,2	98
НСР _{0,05}				0,2	0,2	

Примечание: «*» – концентрация приведена в пересчете на Al.

В целом, из данных, приведенных в таблице 3, видно, что при добавлении в воду, которая умягчается известью, Na[Al(OH)₄] в дозе 0,5 мг-экв/дм³ эффективность очистки растёт более, чем вдвое и увеличивается с повышением дозы реагента. Очевидно, в данном случае эффективность умягчения растёт как за счёт коагулирующего действия Na[Al(OH)₄], так и за счёт образования с ним

малорастворимых соединений с ионами жёсткости [21]. При добавлении $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ к воде, которая была предварительно обработана известью с целью достижения заданного уровня рН, удалось в несколько раз снизить расход $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и в десятки раз снизить остаточную концентрацию алюминия в обработанной воде.

Для удаления ионов жёсткости был также исследован состав для умягчения воды, предложенный другими авторами [9]. Состав содержал углекислый калий. По мнению авторов преимуществом использования данного метода заключается в том, что попадающие в воду ионы калия являются жизненно важными для нормального функционирования организма. Однако, избыточное потребление калия может приводить к гиперкалиемии, поэтому представляло интерес оценить безопасность применения этого метода при умягчении водопроводной воды Северной стороны г. Севастополя.

Когда углекислый калий взаимодействует с компонентами воды, которые определяют её постоянную и временную жёсткость, происходит быстрое связывание этих компонентов в нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок. Результаты применения состава для умягчения воды на основе KHCO_3 приведены в таблице 4, из данных которой следует, что указанный состав эффективно удаляет ионы жёсткости воды при его добавлении в количестве 0,015 и 0,020 дм^3 . Образовавшийся осадок CaCO_3 и MgCO_3 безвреден: его можно использовать в строительстве либо вывозить на полигоны ТКО. Однако рН умягченной воды и содержание ионов калия превышало допустимые значения (рН 6,0–9,0; $[\text{K}^+]$ – менее 20 мг/дм^3), что не позволяет использовать её в хозяйственно-питьевых целях.

Таблица 4
Влияние дозы KHCO_3 на эффективность умягчения водопроводной воды

№ пробы	KHCO_3 / 0,4 дм^3 воды	рН	Ж, мг-экв/ дм^3	$[\text{K}^+]$, г/ дм^3
1	0,010	9,4	8,6	1,8
2	0,015	9,5	3,2	2,8
3	0,020	9,6	2,8	3,7
НСР _{0,05}			0,5	0,2

Ещё одним перспективным направлением является ионообменное умягчение воды при фильтрации жёсткой воды через катионит в Na^+ -форме. Как видно из таблицы 5, при пропускании через катионит объемом 10 см^3 водопроводной воды с начальной жёсткостью 9,7 мг-экв/ дм^3 , её жёсткость уменьшалась до 1,0 мг-экв/ дм^3 в первых шести пробах, при этом степень умягчения составила 97 %.

При пропускании воды до объема 3,2 дм^3 эффективность умягчения оставалась достаточно высокой (75 %), и в 9-й пробе степень умягчения начала резко уменьшаться до исчерпания ёмкости катионита в 12-й пробе. Полная обменная

динамическая ёмкость катионита КУ-2-8 в Na⁺-форме по ионам жесткости была достаточно высокой и составила 3120 мг-экв/дм³.

Таблица 5
Остаточное содержание ионов жесткости [Na⁺] и pH водопроводной воды (Ж = 9,7 мг-экв/дм³) после пропускания через катионит КУ-2-8 (объем 0,01 дм³) в Na⁺ форме

№ пробы	Объём, дм ³	pH	Ж, мг-экв/дм ³	Z, %	[Na ⁺], г/дм ³
1	0,4	8,3	0,3	97	0,22
2	0,8	8,3	0,3	97	0,22
3	1,2	8,3	0,3	97	0,22
4	1,6	8,3	0,4	96	0,21
5	2,0	8,4	0,4	96	0,21
6	2,4	8,3	0,5	95	0,21
7	2,8	8,3	1,0	90	0,20
8	3,2	8,3	2,4	75	0,17
9	3,6	8,1	6,5	33	0,07
10	4,0	8,0	7,7	21	0,05
11	4,4	8,0	8,9	8	0,02
12	4,8	8,2	9,7	0	–
НСР _{0,05}			0,4		0,02

Учитывая, что при сорбции ионов кальция и магния происходит их замена в эквивалентных количествах на противоионы катионита, представляло интерес оценить содержание ионов [Na⁺] в очищенной воде. Из таблицы 5 следует, что содержание ионов [Na⁺] в первых 7-ми пробах, незначительно превышает нормативные требования (0,20 г/дм³). Лимитирующим фактором, ограничивающим использование данной воды в питьевых целях, являлась концентрация ионов натрия, которая незначительно превышала ПДК (0,20 г/дм³).

Так как концентрация ионов натрия была получена расчётным методом, представлялось необходимым провести биотестирование и путём эксперимента оценить токсичность первых 8-ми проб (3,2 дм³). Показатели химического состава полученной объединённой пробы приведены в таблице 6.

В ходе биотестирования с использованием низших ракообразных (*Daphnia magna* Straus) было установлено отсутствие токсического эффекта указанной объединённой пробы воды. Ожидаемо более высокую чувствительность проявила тест-культура микроводорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer).

Из данных таблицы 7 следует, что в вариантах 2–5 снижение средней величины оптической плотности тест-культуры по сравнению с контрольным вариантом не превышало 16 %. Таким образом, при разбавлении тестируемой воды в три и более раз она становилась безвредной в отношении используемого тест-организма

(*Chlorella vulgaris* Beijer). Однако в варианте без разбавления отклонение от контроля составило 35 %.

Таблица 6
Показатели жёсткости объединённой пробы (1–8) водопроводной воды (Ж = 9,7, [Ca²⁺] = 6,6, [Mg²⁺] = 3,1 мг-экв/дм³), пропущенной через катионит КУ-2-8 (объем 0,01 дм³) в Na⁺ форме

№ пробы	рН	Ж, мг-экв/дм ³	[Ca ²⁺]		[Mg ²⁺]		[Na ⁺]	
			мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	мг/дм ³
1–8	8,4	1,0	0,1	2,0 ± 0,01	0,9	21,6 ± 0,17	9,0	207,0 ± 12,2

Таблица 7
Изменение оптической плотности тест-культуры водорослей хлореллы (*Chlorella vulgaris* Beijer), культивируемой на очищенной водопроводной воде (объединённая проба 1–8)

Вариант	Разбавление тестируемых вод, разы	Оптическая плотность, ед.	Отклонение от контроля, %	Токсический эффект
контроль	0	0,171 ± 0,006	0	–
1	1 (без разбавления)	0,231 ± 0,004	–35	оказывает
2	3	0,199 ± 0,003	–16	не оказывает
3	9	0,198 ± 0,005	–16	не оказывает
4	27	0,182 ± 0,006	–6	не оказывает
5	81	0,178 ± 0,002	–4	не оказывает

Полученные результаты указывают на наличие токсического эффекта тестируемой воды без разбавления. По результатам расчётов токсичности нами был сделан вывод о возможности безопасного использования изученной водопроводной воды, очищенной на катионите КУ-2-8 в Na⁺ форме, после её дополнительного разбавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установленные нормативы предусматривают необходимые требования к качеству воды, включая контроль жесткости в пределах < 7,0 мг-экв/дм³. Проведение биотестирования жёсткой водопроводной воды, подаваемой на Северную сторону г. Севастополя (9,7 мг-экв/дм³), показало, что её использование может оказывать неблагоприятное воздействие на изучаемые тест-организмы (*Chlorella vulgaris* Beijer).

2. Проведён патентный поиск применяемых сегодня технологий безопасного умягчения питьевой воды, которые по результатам исследования были разделены на две группы: реагентные и ионообменные. Произведена апробация выбранных подходов с целью выбора наиболее эффективного метода умягчения жёсткой питьевой воды.
3. Предложено использование метода эффективного умягчения питьевой воды, основанного на использовании композиции известии тетрагидроксоалюмината натрия. При добавлении $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ в воду, рН которой был предварительно доведён известью до 10,5, в дозах 0,1 мг-экв/дм³ была отмечена высокая эффективность умягчения воды (до 1 мг-экв/дм³) при остаточном рН 8,9 и отсутствии в воде ионов алюминия. В данном случае была достигнута степень умягчения воды на уровне 87 %.

Список литературы

1. Заболотный М. Ю. Оценка актуальности нормативных требований к показателю жесткости питьевой воды / М. Ю. Заболотный, Е. Г. Винокуров, Х. А. Невмятулина, Т. Ф. Бурухина // Компетентность. – 2019. – № 2. – С. 13–17.
2. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования: [питьевая вода, пищевая промышленность, энергетика] / Б. Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи принт, 2004 (ПИК ВИНТИ). – 326 с.
3. Омельчук Ю. А. Использование новых реагентов и технологий в промышленном водопользовании: монография / Ю. А. Омельчук, Г. В. Кучерик. – Севастополь: СевГУ, 2020. – 276 с.
4. Григорьев Ю. С. Методика измерений количества дафний (*Daphnia magna* Straus) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. ПНД Ф 14.1:2:4.12-06 16.1:2.3.3.9-06, ФР.1.39.2015.19999 / Ю. С. Григорьев, Т. Л. Шашкова. – М., 2006 (изд. 2014). – 39 с.
5. Григорьев Ю. С. Методика измерений оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 Т 16.1:2:2.3:3.7-04, ФР.1.39.2015.20001 / Ю. С. Григорьев. – М., 2004 (изд. 2014). – 37 с.
6. Макаренко И. Н. Применение гидроксоалюмината натрия при кондиционировании воды для систем охлаждения в промышленности и энергетике / И. Н. Макаренко, Т. А. Шаблий, Т. В. Крысенко // Химия и технология воды. – 2009. – 31, № 5. – С. 542–551.
7. Гомеля Н. Д. Глубокое умягчение воды гидроксоалюминатом натрия для замкнутых систем водопользования / Н. Д. Гомеля, Е. Н. Панов, Т. А. Шаблий // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 15–19.
8. Патент Украины 30901 А, МПК C02F5/02. Способ умягчения воды с помощью водных растворов гидроксоалюмината натрия: опубл. 15.12.2000, бюл. № 7.
9. Патент № 2093479 Российская Федерация, МПК C02F 5/00(1995.01). Состав для умягчения воды: № 94014670/26: заявл. 19.04.1994: опубл. 27.02.1996 / Тарханов О. В., Тарханова Л. С., Тарханов А. О., Тарханов В. О.; заявитель Тарханова Л. С. – 4 с.
10. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: издание официальное: утвержден Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 29.01.2021: введен 01.03.2021. – М.: Минюст, 2021. – 469 с.
11. Чепкасова Н. И. Исследование применимости алюминиевых и железных коагулянтов в технологии реагентного умягчения воды для нужд питьевого водоснабжения / Н. И. Чепкасова, Р. В. Федотов,

- С. И. Игнатенко // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности промышленных регионов», г. Кемерово, 3–4 октября 2017 г. – Новочеркасск: Лик, 2017. – С. 136–138.
12. Фесенко Л. Н. Исследования эффективности коагулянта оксихлорида алюминия в технологии едко-натрового умягчения донской воды для хозяйственно-питьевых целей / Л. Н. Фесенко, Р. В. Федотов, С. И. Игнатенко // Техновод. – 2016. – Т. 384. – С. 85–92.
 13. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. – М., 2005. – 576 с.
 14. Патент № 2462422 Российская Федерация, МПК C02F 5/02 (2006.01). Способы умягчения воды от солей жёсткости: № 2011108618/05: заявл. 04.03.2011: опубл. 27.09.2012 / Косинцев В. И., Сечин А. И., Куликова М. В., Бордунов С. В.; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – 4 с.
 15. Игнатенко С. И. Технологические и проектные решения реконструкции сооружений очистки воды нижнего течения р. Дон. / С. И. Игнатенко, А. Ю. Черкесов, Л. Н. Фесенко // Техновод. – 2016. – Т. 384. – С. 75–85.
 16. Патент № 2132305 Российская Федерация, МПК C02F 1/52(2006.01). Способ умягчения и очистки питьевой воды: № 95111421/25: заявл. 03.07.1999: опубл. 27.06.1999 / Абдуллатипова Д. М., Даудова Т. М., Аминова Э. М., Мурадов М. С., Ахмедов М. Э.; заявитель Дагестанский политехнический институт. – 5 с.
 17. Патент № 1278300 СССР, МПК C02F 1/42(2006.01). Способ умягчения воды: № 3873666/27-26: заявл. 07.01.1985: опубл. 23.12.1986 / Ильин Е. Е., Береза А. И., Рудик Т. Г., Беличенко Ю. П.; заявитель Всесоюзный заочный институт, Институт железнодорожного транспорта. – 3 с.
 18. Патент № 2217384 Российская Федерация, МПК C02F 1/46, 5/00(2006.01). Способ умягчения воды: № 2002118421/12: заявл. 08.07.2002: опубл. 27.11.2003 / Макаров В. В., Боровинский Б. А., Быков В. И., Остапчик Е. П., Иванова О. В., Остапчик Д. Е.; заявитель Пермский государственный технический университет. – 5 с.
 19. Патент № 1401021 СССР, МПК C02F 5/14, 1/56(2006.01). Способ умягчения природных вод: № 4110783/29-26: заявл. 22.06.1986: опубл. 07.06.1988 / Амосова Э. Г., Гутникова Р. И., Берелович А. Х., Бондаренко В. И., Гизатулин Р. М., Семенов А. А., Ахмеров М. М.; заявитель Ташкентский филиал ВНИИ водоснабжения, канализации, гидротехнических сооружений и инженерной гидрологии «Водгео» и Чирчикское производственное объединение «Электрохимпром» им. Л.А. Констандова. – 3 с.
 20. Гнусин, Н. П. Соосаждение кальция и магния при щелочном умягчении пресных вод / Н. П. Гнусин, И. А. Тихонова, И. Г. Лукнаец // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 5. – С. 421–424.
 21. Серпокрылов Н. С. Применение оксихлоридов алюминия в очистки и доочистке вод / Н. С. Серпокрылов, Е. В. Вильсон, М. Н. Царева [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника, 2003. – № 2. – С. 32–35.

USE OF A COMPOSITION OF CALCIUM OXIDE AND SODIUM TETRAHYDROXOALUMINATE IN ENVIRONMENTALLY SAFE WATER SOFTENING TECHNOLOGIES

Kucherik G. V., Sytnikov D. M., Omelchuk Yu. A.

*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia
E-mail: galina_kucherik@mail.ru*

High quality drinking water is an important factor in maintaining the health of its consumers and the reliable operation of water supply systems. The increased hardness of

water from underground water intakes for domestic and drinking water supply in the city of Sevastopol is an urgent problem that requires resolution. In this work, environmentally friendly technologies used today were reviewed and methods of water softening were experimentally tested.

The object of the study was tap water from the Northern side of Sevastopol, the source of which is the Vilinskiy and Orlovskiy underground water intakes. The water entering to the centralized water supply system has an excess of hardness here and is characterized by the following indicators: pH – 7.9 ± 0.2 ; total hardness – 9.7 mEq/dm^3 ; $[\text{Ca}^{2+}]$ – 6.6 mEq/dm^3 ; $[\text{Mg}^{2+}]$ – 3.1 mEq/dm^3 .

The standards established in SanPiN 1.2.3685-21 provide the necessary requirements for water quality, including hardness control within the range of $< 7.0 \text{ mEq/dm}^3$. Biotesting of hard tap water supplied to the Northern side of Sevastopol (9.7 мг-экв/дм^3) showed that its use can have an adverse effect on the test organisms being studied (*Chlorella vulgaris* Beijer).

A patent search was conducted for technologies used today for safe softening of drinking water, which, based on the results of the study, were divided into two groups: reagent and ion exchange. The selected technologies were tested in order to select the most effective method of softening hard drinking water.

The use of a method for effective softening of drinking water based on the use of a composition of lime and sodium tetrahydroxyluminate is proposed. When $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ was added to water, the pH of which was previously adjusted to 10.5 with lime, in doses of 0.1 mEq/dm^3 , high efficiency of water softening was noted (up to 1 mEq/dm^3) at residual pH 8.9 and the absence of aluminum ions in the water. In this case, a degree of water softening of 87 % was achieved.

Keywords: water hardness, water softening methods, calcium oxide, sodium tetrahydroxyluminate.

References

1. Zabolotny M. Yu., Vinokurov E. G., Nevmyatullina H. A., Burukhina T. F. Assessing the relevance of regulatory requirements for the hardness of drinking water, *Competence*, **2**, 13 (2019). (in Russ.).
2. Ryabchikov B. E. *Modern methods of water preparation for industrial and domestic use: [drinking water, food industry, energy]*, 326 p. (Moscow: DeLi print, 2004 (PIK VINITI). (in Russ.).
3. Omelchuk Yu. A., Kucherik G. V. *The use of new reagents and technologies in industrial water use: monograph*, 276 p. (Sevastopol: SevGU, 2020). (in Russ.).
4. Grigoriev Yu. S., Shashkova T. L. *Methodology for measuring the number of daphnia (*Daphnia magna* Straus) to determine the toxicity of drinking, fresh natural and waste water, water extracts from soils, soils, sewage sludge, industrial and consumer waste using the direct counting method*. PND F 14.1:2:4.12-06 16.1:2.3.3.9-06, FR.1.39.2015.19999, 39 p. (Moscow, 2006 (ed. 2014). (in Russ.).
5. Grigoriev Yu. S. *A method for measuring the optical density of a culture of chlorella algae (*Chlorella vulgaris* Beijer) to determine the toxicity of drinking, fresh natural and waste waters, water extracts from soils, soils, sewage sludge, industrial and consumer wastes*. PND F T 14.1:2:3:4.10-04 T 16.1:2:2.3:3.7-04, FR.1.39.2015.20001, 37 p. (Moscow, 2004 (ed. 2014). (in Russ.).
6. Makarenko I. N., Shabliy T. A., Krysenko T. V. Application of sodium hydroxoaluminate in water conditioning for cooling systems in industry and energy, *Chemistry and water technology*, **5**, 542 (2009). (in Russ.).
7. Gomel N. D., Panov E. N., Shabliy T. A. Deep softening of water with sodium hydroxoaluminate for closed water use systems, *Ecology and Industry*, **1**, 15 (2009). (in Russ.).

8. Patent of Ukraine 30901 A, IPC C02F5/02. Method for softening water using aqueous solutions of sodium hydroxoaluminat: publ. 12/15/2000, bulletin. No. 7. (*in Ukr.*).
9. Patent No. 2093479 Russian Federation, IPC C02F 5/00 (1995.01). *Composition for water softening*: No. 94014670/26: appl. 04/19/1994: publ. 02/27/1996 / Tarkhanov O. V., Tarkhanova L. S., Tarkhanov A. O., Tarkhanov V. O.; applicant Tarkhanova L. S., 4 p. (*in Russ.*).
10. SanPiN 1.2.3685-21 *Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors to humans*: official publication: approved by the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation 01/29/2021: introduced 03/01/2021, 469 p. (Moscow: Ministry of Justice, 2021). (*in Russ.*).
11. Chepkasova N. I., Fedotov R. V., Ignatenko S. I. Study of the applicability of aluminum and iron coagulants in the technology of reagent water softening for the needs of drinking water supply, *Materials of the International Scientific and Practical Conference "Current Issues of Environmental Protection and Ensuring the Environmental Safety of Industrial Regions"*, Kemerovo, October 3–4, 2017. pp. 136–138 (Novocherkassk: Lik, 2017). (*in Russ.*).
12. Fesenko L. N., Fedotov R. V., Ignatenko S. I. Research on the effectiveness of the coagulant aluminum oxychloride in the technology of caustic soda softening of Don water for household and drinking purposes, *Technovod*. **384**, 85 (2016). (*in Russ.*).
13. Draginsky V. L., Alekseeva L. P., Getmantsev S. V. *Coagulation in the technology of natural water purification*, 576 p. (Moscow, 2005). (*in Russ.*).
14. Patent No. 2462422 Russian Federation, IPC C02F 5/02 (2006.01). *Methods for softening water from hardness salts*: No. 2011108618/05: application. 03/04/2011: publ. 09.27.2012 / Kosintsev V. I., Sechin A. I., Kulikova M. V., Bordunov S. V.; applicant National Research Tomsk Polytechnic University, 4 p. (*in Russ.*).
15. Ignatenko S. I., Cherkesov A. Yu., Fesenko L. N. Technological and design solutions for the reconstruction of water treatment facilities in the lower reaches of the Don River, *Technovod*. **384**, 75 (2016). (*in Russ.*).
16. Patent No. 2132305 Russian Federation, IPC C02F 1/52 (2006.01). *Method for softening and purifying drinking water*: No. 95111421/25: application. 07/03/1999: publ. 06.27.1999 / Abdullatipova D. M., Daudova T. M., Aminova E. M., Muradov M. S., Akhmedov M. E.; applicant Dagestan Polytechnic Institute, 5 p. (*in Russ.*).
17. Patent No. 1278300 USSR, IPC C02F 1/42 (2006.01). *Water softening method*: No. 3873666/27-26: application. 01/07/1985: publ. 12/23/1986 / Ilyin E. E., Bereza A. I., Rudik T. G., Belichenko Yu. P.; applicant All-Union Correspondence Institute, Institute of Railway Transport. – 3 p. (*in Russ.*).
18. Patent No. 2217384 Russian Federation, IPC C02F 1/46, 5/00 (2006.01). *Water softening method*: No. 2002118421/12: application. 07/08/2002: publ. 11.27.2003 / Makarov V. V., Borovinsky B. A., Bykov V. I., Ostapchik E. P., Ivanova O. V., Ostapchik D. E.; applicant Perm State Technical University. – 5 p. (*in Russ.*).
19. Patent No. 1401021 USSR, IPC C02F 5/14, 1/56 (2006.01). *Method for softening natural waters*: No. 4110783/29-26: application. 06/22/1986: publ. 06/07/1988 / Amosova E. G., Gutnikova R. I., Berelovich A. Kh., Bondarenko V. I., Gizatulin R. M., Semenov A. A., Akhmerov M. M.; applicant Tashkent branch of VNNI water supply, sewerage, hydraulic structures and engineering hydrology "Vodgeo" and Chirchik production association "Elektrokhimprom" named after L. A. Konstandova. – 3 p. (*in Russ.*).
20. Gnusin N. P., Tikhonova I. A., Luknatsets I. G. Co-precipitation of calcium and magnesium during alkaline softening of fresh water, *Chemistry and water technology*. **11** (5), 421 (1989). (*in Russ.*).
21. Serpokrylov N. S., Wilson E. V., Tsareva M. N. [et al.]. Application of aluminum oxychlorides in water treatment and post-treatment, *Water supply and sanitary engineering*. **2**, 32 (2003). (*in Russ.*).