



МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

**Технологии очистки вод, загрязненных органическими веществами, и  
возможности их реализации в рамках проектной деятельности  
обучающихся**

**Выпускная квалификационная работа по направлению  
44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)**

**Направленность программы бакалавриата**

**«Биология. Химия»**

**Форма обучения очная**

Проверка на объем заимствований:

74,41 % авторского текста

Работа рекомендована к защите  
рекомендована/не рекомендована

«26» мая 2023 г.

Зав. кафедрой Химии, экологии и  
методики обучения химии  
(название кафедры)

Ср Сутягин А.А.

Выполнила:

Студентка группы ОФ-501/068-5-1

Булинг Екатерина Сергеевна

- Научный руководитель:

канд. хим. наук, доцент

Ср Сутягин Андрей Александрович

Челябинск

2023

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Проблемы загрязнения природных вод органическим веществом и пути их решения.....	9
1.1. Состав органического вещества природных вод, источники и пути его поступления.....	9
1.2. Способы очистки вод от органических загрязнителей.....	18
1.3. Вопросы химического загрязнения вод в проектной деятельности обучающихся.....	36
Выводы по первой главе.....	42
Глава 2. Исследование эффективности некоторых методов очистки вод, загрязненных органическими веществами.....	44
2.1. Материалы и методы исследования.....	44
2.2. Методы очистки вод, загрязненных гуматами.....	49
2.2.1. Исследование эффективности коагуляции при очистке вод, загрязненных гуматами.....	49
2.1.2 очистка воды от растворимых гуматов методом адсорбции.....	56
2.2. Очистка вод, загрязненных карбамидом.....	57
Выводы по второй главе.....	63
Глава 3. Возможности реализации исследований загрязненной воды и способов ее очистки в проектной деятельности обучающихся.....	65
3.1. Возможные формы реализации проектной деятельности обучающихся.....	65
3.2. Реализация группового проекта «способы очистки воды от органических загрязнителей».....	68
3.3. Варианты индивидуальных исследовательских проектов на основе изучения загрязнения вод и способов их очистки.....	72
Выводы по третьей главе.....	74
Заключение.....	76
Список использованных источников.....	78

Приложение 1 .....	87
Методика определения бихроматной окисляемости воды (хпк) .....	87
Приложение 2 .....	88
Методика определения железа в растворе роданидным методом .....	88
Приложение 3 .....	89
Методика алкалиметрического определения содержания мочевины в растворе.....	89
Приложение 4 .....	90
Пример фрагмента индивидуального исследовательского проекта «Способы очистки воды от поверхностно-активных веществ».....	90

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема сохранения водных ресурсов выступает в качестве одной из ключевых экологических проблем современности. Рост интенсивности промышленного производства приводит к возрастанию водопотребления при одновременном увеличении объема сбросов в водоемы вод разной степени очистки, содержащих большой набор химических соединений. Итогом этого является изменение химического состава естественных водных растворов, баланса веществ (в том числе, питательных элементов) и нарушение химико-экологического статуса водоемов. Сопряжение естественных процессов, вносящих свой вклад в поступление химических веществ в воду, с антропогенным загрязнением приводит к необходимости интенсификации работы водоочистных сооружений и поиску новых путей очистки вод для придания заданного качества перед их использованием для различных целей [15].

Существенную опасность с позиции загрязнения природных вод представляют сточные воды разнообразного происхождения. Так, по данным Федерального агентства водных ресурсов Российской Федерации в 2021 г в водоемы России было сброшено 11,6 млрд. м<sup>3</sup> загрязненных сточных вод, из которых 2 млрд. м<sup>3</sup> вообще не проходили очистки, а 9,6 млрд. м<sup>3</sup> недостаточно очищены. В итоге около 26% водоемов России, используемые в качестве источников питьевого и хозяйственно-бытового водопользования населения, и 17% водоемов в местах рекреации не соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям по санитарно-химическим показателям [49].

При этом, особого внимания заслуживают сбросы бытовых стоков, обогащенных органическим веществом, поступление которого в водоемы может приводить к значительному ухудшению качества вод. Происходит изменение физических характеристик (прозрачности, окраски, запаха, вкуса), снижается количество растворенного в воде кислорода,

расходуемого на окисление органических веществ. Избыточное поступление органического вещества вызывает рост эвтрофикации водоемов, вплоть до их перехода в гипертрофное состояние [23].

Помимо сбросов сточных вод источником поступления избыточного количества органического вещества в водоемы может выступать сельскохозяйственная деятельность: смыв с полей верхнего плодородного слоя почв, а также вынос источников жизнедеятельности с животноводческих ферм [32].

Избыточное поступление органического вещества, несмотря на протекающие в водоеме процессы его биологического разложения, может приводить к накоплению органической массы. В итоге, возникает проблема как очистки от органического вещества сточных вод перед сбросом в водоемы, так и очистки воды, отбираемой из водоемов на различные хозяйственные нужды.

Загрязнение водной среды – актуальная проблема, затрагивающая каждого человека. В связи с этим, большой интерес вызывают возможности использования данного направления, как инструмента привлечения обучающихся к исследовательской деятельности, в том числе, проектной. Одним из основных требований к выполнению проектов обучающихся является индивидуализация деятельности, основанная на личной заинтересованности исполнителя [61]. Поскольку проблема чистоты водных ресурсов не находится в стороне ни от одного человека, исследование состояния водных объектов и чистоты вод различного использования выступает в качестве важнейшего направления проектной деятельности обучающихся. Это требует выполнения исследований, связанных с отбором тем, приемов, методов, направленных на изучение водных объектов и вод в рамках проектной деятельности обучающихся.

Целью данной работы является изучение эффективности использования некоторых способов очистки вод, загрязненных

органическими веществами, и возможностей реализации способов очистки в проектной деятельности обучающихся.

Достижение поставленной цели основано на решении ряда задач:

1. Изучение источников информации по вопросам загрязнения и способов очистки вод от органических веществ, и о реализации этих способов в проектной деятельности обучающихся.

2. Исследование эффективности очистки воды от гумусовых веществ методами коагуляции и адсорбции.

3. Исследование эффективности очистки вод от мочевины гидролитическим методом.

4. Разработка методического сопровождения проектной деятельности обучающихся, направленной на исследование способов очистки вод, загрязненных органическими веществами.

Объект исследования: вода, загрязненная органическим веществом.

Предмет исследования: способы очистки вод, загрязненных органическими веществами.

Методы исследования:

- приготовление модельных растворов,
- коагуляционный метод очистки,
- адсорбционный метод очистки,
- гидролитический метод очистки,
- титриметрические методы анализа.

Апробация работы.

Материалы исследования представлены на всероссийских и международных конференциях:

1. Всероссийская научно-исследовательская конференция с международным участием «Ломоносовские чтения – 2021» (Старый Оскол, МИСиС, 08.04.2021 г).

2. III Международная научно-практическая конференция «Современная химия – основа устойчивого развития» (Астрахань, АГУ 25.05.2021 г).

3. Всероссийская научно-практическая конференция учителей химии и преподавателей ВУЗов «Актуальные проблемы химического образования» (Пенза, ПГУ, 17.11.2021 г).

4. Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, география, химия и технология)» (Саранск, МГПУ, 30.03.2022 г; 22.03.2023 г).

5. Всероссийская научно-практическая конференция школьников и студентов им. Ж. Алферова (С-Петербург, 24.10.2022 г).

6. XXV Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, НГУ, 25.11.2022 г).

7. XXI Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Методика обучения дисциплинам естественно-научного цикла: проблемы и перспективы» (Красноярск, КГПУ, 21.04.2022 г).

8. Всероссийская научно-практическая конференция «Проблемы естественных, математических и технических наук в контексте современного образования» (Липецк, ЛГПУ, 27.11.2022 г.).

9. VII Всероссийская студенческая конференция с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (С-Петербург, РГПУ, 28.03.2023 г.).

Итоги исследований ежегодно докладывались на Ежегодной научно-практической конференции по итогам научно-исследовательской деятельности студентов и аспирантов ЮУрГГПУ.

По материалам работы издано и подготовлено к печати 12 публикаций, из них одна – в журнале из списка, рекомендованного ВАК [7-14, 53, 62].

Материалы работы представлены на Всероссийских и Международных конкурсах научно-исследовательских работ студентов, а также конкурсах научно-исследовательских работ студентов и аспирантов ЮУрГГПУ, где работы отмечались грамотами и дипломами.

Материалы работ вошли в содержание отчета о выполнении исследования «Разработка методического сопровождения программы «Экошкола» для формирования экологического мышления обучающихся», выполненного в рамках гранта Мордовского государственного педагогического университета (проект № МК-04-2022/56, научный руководитель Н.М. Лисун).



# ГЛАВА 1. ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

## 1.1. Состав органического вещества природных вод, источники и пути его поступления

Органические вещества природных вод представляют собой одну из самых сложных составляющих гидрохимического состава по качественным характеристикам. В водных объектах они представлены разнообразными классами углеродсодержащих соединений природного и антропогенного происхождения, и характеризуются широким разнообразием химического состава, определяемого совокупностью различных процессов и скорости их протекания:

- продукты жизнедеятельности гидробионтов и их разложения после гибели;
- поступление вещества из атмосферных осадков и поверхностного стока почв водосборной территории;
- поступление с подземными водами органического вещества болт и торфяников;
- поступление органического вещества бытовых и промышленных сточных вод [66].

В незагрязненных природных водах содержание органического вещества обычно невелико: для рек и озер – около 20 мг/дм<sup>3</sup> по органическому углероду. В морских и океанических водах это содержание резко снижается. Содержание органики в воде и структура органического вещества определяются природно-климатическими условиями, ландшафтными характеристиками водосборных территорий, лимнологическими характеристиками водоема. Например, в небольших заболоченных озерах и водоемах с лесными водосборами в составе органического вещества вод преобладают аллохтонные гумусовые кислоты [39].

По своему происхождению органическое вещество природных вод относят к двум группам:

– автохтонное вещество (бесцветный гумус) – образуется в водоеме как продукты биохимического распада остатков гидробионтов, в основном – планктона, а также продукты метаболизма гидробионтов. К этой группе относятся жиры, аминокислоты, углеводы различного строения;

– аллохтонное вещество (окрашенный гумус) – поступает в водоем от внешних источников (стоки, атмосферные осадки, сбросы, сливы). Вынос этой группы веществ в гидросферу составляет около 300-380 млн т/год. Его групповой состав более широк и связан с источником поступления.

Преобладание первой группы веществ характерно для вод морей, озер, водохранилищ, характеризующихся замедленным водообменом. Вещества второй группы более характерны для речных вод с постоянным обновлением водной массы.

Классификация органических веществ природных вод по происхождению представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Состав органического вещества природных вод в зависимости от происхождения [22]

Установлено, что константа скорости окисления автохтонных органических веществ почти в 10 раз выше, чем для аллохтонных. Таким образом, автохтонные вещества подвергаются быстрой окислительной деструкции в результате протекания биохимических процессов в водоемах.

Аллохтонные же вещества относятся к биохимически трудноокисляемым, в результате чего они могут накапливаться в водной экосистеме, вызывая ее длительное загрязнение, вплоть до изменения экологического статуса водоема [1].

Среди представителей различных классов органических соединений в природных водах встречаются углеводороды, фенолы, низкомолекулярные и высокомолекулярные карбоновые кислоты и т.д. К одной из наиболее распространенных и значимых групп органических загрязнителей относятся гуматные вещества – гуминовые и фульвокислоты, вклад которых составляет 60–80 % от массы всех растворенных органических веществ [66]. Среднее количественное содержание органических веществ в поверхностных водах суши приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Количественное содержание групп органических веществ в поверхностных водах суши [47]

Группа органических веществ	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	Группа органических веществ	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>
Белки (в мкг N /дм <sup>3</sup> )	0,02 – 0,34	Органические кислоты	0,008 – 0,014
Жиры	0,2 – 0,8	Гумусовые кислоты	0,001 – единицы
Аминокислоты (в мкг N /дм <sup>3</sup> )	0,002 – 0,025	Сложные эфиры	1 – 20
Амины (в мкг N /дм <sup>3</sup> )	0,006 – 0,1	Фурфурол	до 0,15
Свободные редуцирующие сахара	0,07 – 0,9	Прочие соединения (витамины, антибиотики, ферменты, пигменты)	До 0,00х
Полисахариды	0,2 – 1,0		

В зависимости от контакта с водной средой, обусловленного химической структурой соединений, органическое вещество водной системы распределяется по трем формам [56]:

– растворенное состояние – вещества с размером частиц меньше 0,001 мкм): амины, мочевины, спирты и карбонильные соединения, карбоновые кислоты, фульвокислоты и их соли и т.д. Концентрация этой

формы в незагрязненных природных водах варьирует от 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup>, но для болотных вод может составлять нескольких сотен мг/дм<sup>3</sup>;

– коллоидное состояние – вещества с размером частиц от 0,001 до 0,1 мкм. Преобладание этой формы наиболее характерно для вод, зоны гипергенеза, обогащенных высокомолекулярными гумусовыми соединениями;

– взвешенное состояние (суспензии) – вещества с размером частиц 150–200 мкм. Это, прежде всего, остатки гидробионтов, планктон, детрит.

По происхождению растворимые органические вещества делят на две группы [39]:

– продукты деструктивной трансформации растительных остатков, которая происходит на водосборной территории, сопровождаясь распадом сложных органических соединений и ресинтезом новых полимерных молекул гуминовых и фульвокислот. Концентрация этих соединений в поверхностных водах колеблется от 1 до 100 мг/дм<sup>3</sup>;

– продукты метаболизма гидробионтов (экзометаболиты), представленные полифенолами, белками, углеводами, полипептидами, аминокислотами, а также специфическими органическими веществами. В значительных концентрациях они появляются в воде в периоды интенсивного развития водорослей.

Совокупность форм органических соединений природных вод формирует неравновесную систему, в которой под сочетанным воздействием различных факторов среды (физических, химических, биологических) осуществляются постоянные взаимосвязанные превращения одних форм в другие. Данные переходы во многом обуславливают миграцию вещества в водной экосистеме. Так, содержание растворенных органических веществ оказывают влияние на миграцию химических элементов, например, тяжелых металлов. Присутствие растворимой органики обуславливает трансформацию тяжелых металлов из малоподвижных нерастворимых форм в форму хорошо растворимых и

миграционно подвижных органо-минеральных комплексов. Связываясь с органической составляющей, минеральная часть существенно меняет свои миграционные способности, приобретая интенсивность миграции, определяемую интенсивностью миграции растворимого органического вещества. Для природных вод особо характерна миграция органического вещества в форме взвесей, особенно детрита, представляющего собой сочетание органических и неорганических остатков – продуктов распада гидробионтов [23].

Основным химическим элементом, поступающим в водный объект за счет притока органического вещества, является углерод, в связи с чем его содержание рассматривается в качестве одной из надежных количественных характеристик содержания органического вещества природных вод. На органический углерод приходится около 50 % от общей массы органического вещества воды, значительный вклад в которую также вносят органические соединения азота, фосфора и серы [56].

Содержание органического углерода может резко изменяться в зависимости от общих гидрологических характеристик и их сезонных колебаний, связанных с климатическими изменениями, а также от изменения интенсивности биологических процессов. Например, содержание органического вещества может резко возрасти в летне-осенний период по сравнению с зимне-весенним. Также содержание органического вещества характеризуется резкими вариациями по глубине: оно может резко возрасти в придонных зонах и на поверхности по сравнению с промежуточными водными слоями [66].

Органическое вещество водной среды выступает в качестве поставщика азота. Так, на долю органической формы этого элемента приходится от 50 до 75 % от всех форм азота в воде. С учетом сезонных колебаний концентрация органической формы колеблется от 0,2–0,5 мг/дм<sup>3</sup> в период ледостава до 1,5–2,0 мг/дм<sup>3</sup> в вегетационный период. Наибольшими концентрациями органических форм азота характеризуются, как правило,

поверхностные слои, характеризующиеся высокой интенсивностью фотосинтеза, а также в придонных слоях с резкими анаэробными условиями [67].

Источниками поступления азотсодержащих органических соединений в воды являются процессы восстановления гуминовых соединений, имеющих как автохтонное (биохимический распад), так и аллохтонное (поверхностные и сельскохозяйственные стоки) происхождение [68].

Автохтонный путь образования органических форм «водного» азота также связан с разложением белковых соединений остатков гидробионтов. Аллохтонные белковые соединения в больших количествах могут поступать в водоемы с бытовыми сточными водами, а также стоками некоторых предприятий (пищевой промышленности, коксобензолных, азототуковых). Белковые вещества под действием ферментативной системы микроорганизмов подвергаются биохимическому распаду, в качестве конечного продукта которого выступает аммиак. Повышение концентрации последнего часто рассматривают как «сигнал» о загрязнении водной экосистемы сточными водами [57].

Масштабным источником загрязнений соединениями азота является химическая промышленность, в частности, промышленное производство удобрений, особенно, карбамида, а также анилино-красочное производство. Значительная часть азотсодержащих органических соединений поступает в природные воды в процессе жизнедеятельности живых организмов, а также отмирания организмов, главным образом фитопланктона, и распада их клеток.

Органическая сера поступает в поверхностные воды в результате протекания метаболических процессов в живых организмах. Так, органические соединения восстановленной серы (тиолы, карбонилсульфид, диметилсульфид, диметилдисульфид) выступают в качестве продуктов жизнедеятельности микроорганизмов как в

анаэробных, так и в аэробных условиях. Также органические соединения серы могут в больших количествах поступать в водоемы со сточными водами предприятий химической промышленности, преимущественно, целлюлозно-бумажной (например, диметилсульфид) [19].

Основная часть органических загрязнений, поступающих в водные экосистемы с хозяйственно-бытовыми сточными водами, представлена белками, жирами, углеводами и продуктами их разложения. Из общей массы загрязнений бытовых сточных вод на долю органических веществ приходится 45–58 % [15]. Значительная часть этих составляющих представлена высокомолекулярными соединениями, которые образуют с водой дисперсные системы, формируя коллоидные растворы – золи и гели.

В поверхностных водах жиры присутствуют в основном в форме эмульсий и соединений, сорбированных на взвешенных веществах и поверхности донных отложений. Кроме того, они могут формировать водорастворимые и коллоидные молекулярные агрегаты с белками и углеводами. В природных водах жиры в основном представлены продуктами метаболизма и посмертного разложения гидробионтов, но их высокое содержание может быть обусловлено производственными сбросами предприятий пищевой и кожевенной промышленности, а также хозяйственно-бытовыми стоками. Так, содержание жиров в городских сточных водах может достигать 4,53 мг/дм<sup>3</sup> [33].

Углеводы в водной среде также представлены естественными метаболитами и продуктами посмертного разложения. В то же время, их большие количества могут поступать с поверхностным стоком почв и торфяников, а также с производственными стоками предприятий пищевой и целлюлозно-бумажной отрасли. В поверхностных водах присутствуют растворенные и взвешенные формы углеводов в состоянии свободных редуцирующих сахаров моно-, ди- и трисахаридов, а также олиго- и полисахаридов. Концентрации низкомолекулярных форм в слабопроточных водах обычно составляют от 100 до 400 мкг/дм<sup>3</sup>, а в

озерах – от 80 мкг/дм<sup>3</sup> до 65 мг/дм<sup>3</sup>. Для олигомерных и полимерных форм в водохранилищах эта величина варьирует от 250 мкг/дм<sup>3</sup> до 1 мг/дм<sup>3</sup>, а в озерах – от 140 мкг/дм<sup>3</sup> до 7 мг/дм<sup>3</sup>. При этом, наблюдается четкая корреляция между концентрациями углеводов в воде и интенсивностью развития в ней фитопланктона [39].

Со сточными водами в водные объекты попадает большое количество поверхностно-активных веществ, преимущественно, синтетического происхождения. В качестве их источников выступают хозяйственно-бытовые воды, содержащие большое количество бытовых синтетических моющих средств, промышленные стоки текстильной, нефтяной, химической промышленности, производства синтетических каучуков. Значительные количества СПАВ могут поступать со стоками с сельскохозяйственных угодий, содержащими эмульгаторы пестицидов. В стоках крупных прачечных концентрация ПАВ достигает выше 200 мг/дм<sup>3</sup>. Потребление ПАВ на одного жителя составляет 3,5 г в сутки. При потреблении воды в пределах 150-350 дм<sup>3</sup> на человека в сутки среднерасчетная концентрация ПАВ в коммунальных стоках составляет 7,1–20 мг/дм<sup>3</sup>. В поверхностных слоях СПАВ преобладают в формах, сорбированных на взвешках, но могут присутствовать и в растворенном состоянии. Кроме того, они способны образовывать устойчивые пленки и пены на водной поверхности. В слабозагрязненных водах их концентрация не превышает 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, но в зонах загрязнения она возрастает до десятых долей миллиграмма, а вблизи источника эмиссии – до нескольких мг/дм<sup>3</sup> [41].

Многообразие используемых в современной практике СПАВ и различное строение их молекул определяет различные свойства этой группы загрязнителей по отношению к водной экосистеме. По биохимической устойчивости, определяемой величиной скорости биохимического окисления, их делят на мягкие (константа скорости не менее 0,3 сут<sup>-1</sup>), промежуточные (0,3–0,05 сут<sup>-1</sup>) и жесткие (менее



0,05 сутки<sup>-1</sup>). Так, наиболее легко подвергаются биоокислению первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения. При росте углеводородной цепи и ее разветвленности скорость биоокисления снижается, а к наиболее трудно разрушаемому относятся алкилбензолсульфонаты. скорость разрушения также может определяться кислотностью среды и температурой: наиболее эффективно протекает разрушение в нейтральной и слабощелочной средах (рН 7–9), а также при повышении температуры выше 5°С. Самоочищение от СПАВ водной массы также может происходить за счет процессов сорбции и соосаждения, в результате чего загрязнители переносятся в донные отложения, где активно окисляются с участием ферментативной системы иловой микрофлоры. Но при преобладании анаэробных условий возможен процесс накопления СПАВ в донных отложениях и их вторичный выход в водную массу [56].

В высоких концентрациях органическое вещество может оказывать негативное воздействие на водную экосистему. Так, при концентрации моющих средств 10-25 мг/дм<sup>3</sup> наблюдается их токсичное воздействие на гидрофлору. При содержании 1 мг/дм<sup>3</sup> начинается гибель планктона; 3 мг/дм<sup>3</sup> – дафнии; 15 мг/дм<sup>3</sup> – ихтиофауны [4]. Разложение органического вещества приводит к дефициту кислорода, накоплению восстановленных форм соединений, например, токсичного сероводорода. Например, на окисление за счет биохимических процессов различных ПАВ в концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup> расходуется от 0 до 1,6 мг кислорода. Даже если сами сточные воды характеризуются как нетоксичные, то преобразование их компонентов может приводить к образованию соединений, характеризующихся токсичностью, высокой миграционной способностью и биоаккумуляцией, повышающей их опасность для биоты. Например, при биохимических преобразованиях СПАВ могут образовываться промежуточные продукты распада токсического характера: спирты, альдегиды, органические кислоты, фенольные соединения [18].

Сточные воды предприятий могут в больших количествах вносить в водоемы широкий спектр органических загрязнителей, определяемый технологиями, сырьем и производимой продукцией. Так, предприятия нефтехимической отрасли выступают в качестве источников нефтепродуктов, фенолов, анионогенных ПАВ. Целлюлозно-бумажные предприятия являются источниками эмиссии древесного волокна, красителей, фенолов, лигнина. Стоки текстильной промышленности вносят в водоемы труднорастворимые органо-минеральные комплексы, компоненты натуральных и синтетических волокон, красители различного происхождения.

Сточные воды пищевой промышленности могут в высоких концентрациях содержать большой набор водорастворимых и коллоидных форм органических соединений. Например, мясоперерабатывающие заводы вносят в водоемы большое количество компонентов крови, частиц жира, остатков животной шерсти. Стоки молочных и масло-сыродельных предприятий содержат соединения белковой природы, моно- олиго- и полисахариды, липиды. Воды птицефабрик загрязнены кератинами пера и пуха. Заводы по переработке рыбы содержат большое количество легкоокисляемых органических веществ, таких как рыбий жир – источник ненасыщенных жирных кислот, небелковых азотсодержащих соединений. Также в них содержится более устойчивая к окислению клетчатка. Заводы по производству и переработке спирта сбрасывают стоки, загрязненные большим количеством легко загнивающих коллоидных и растворимых органических веществ [16].

## 1.2. Способы очистки вод от органических загрязнителей

Существующие методы очистки вод, загрязненных органическим веществом, весьма различны по достижимой эффективности, экономическим затратам и эксплуатации, требующимся для их

осуществления. Широкое применение находят механические, физико-химические, химические, биохимические методы [36].

Независимо от используемого метода очистки от органических примесей, первой стадией является применение механической очистки. Они основаны на разделении примесей и воды при действии на них гравитационного поля, направленного на отделение взвешенных частиц. Благодаря простоте и экономической выгоде механические методы, несмотря на устаревание, не теряют своей актуальности.

Примерами механических методов очистки служат фильтрация и отстаивание. Фильтрация является наиболее распространенным методом и заключается в задерживании крупных частиц и волокнистых соединений на первом этапе, после чего фильтры улавливают более мелкие частицы, и на последнем этапе происходит очистка микроскопических нерастворенных элементов [43]. Метод отстаивания основан на разделении веществ различной плотности, содержащихся в сточных водах. При этом, в зависимости от природы загрязнителей, может происходить разделение дисперсионной среды на слои: сверху распределяется слой пленки ПАВ, вниз опускаются тяжелые нерастворимые частицы, а между ними находится среда растворителя (обычно воды). Процесс проводят в отстойниках различных типов, а также с применением гидроциклонов, центрифуг, песколовок, жироловок. Для очистки бытовых сточных вод применяются радиальные отстойники, представляющие собой железобетонный круглый резервуар, диаметром 18–60 м и глубиной проточной части 1,5–5 м. Загрязненные сточные воды подаются по центральной трубе, расположенной под днищем отстойника, после чего жидкость распределяется по всему объему при помощи разделительной чаши. Движение потока происходит в радиальном направлении, при этом происходит выпадение осадка, который сгребается к центру. Очищенная вода отводится по кольцевому желобу. Радиальные отстойники

обеспечивают самую высокую степень очистки воды от взвешенных веществ (более 60 %) [27].

Методы механической очистки направлены на удаление из воды только взвешенных и дисперсно-коллоидных частиц. Обеспечивая эффективную очистку от взвесей (на 90–95 %), они снижают концентрацию органических загрязнителей только на 20–25 %. Кроме того, в процессе отстаивания, особенно в открытых системах, из них осаждаются компоненты, подвергающиеся в процессе стояния биохимическому гниению. В результате формируется гнилостная масса, способствующая появлению в воде неприятного запаха продуктов глубокой деструкции органического вещества. Если такую воду подвергнуть фильтрации, то через фильтр проходит прозрачный фильтрат, в котором после дальнейшего отстаивания запах продуктов разложения усиливается. Это связано с переходом из преобразующегося осадка в водную среду водорастворимых продуктов распада. В результате, применение механических методов может выступать лишь предварительной стадией очистки от органических загрязнителей, после которой необходимо применение других групп методов очистки [55]. При этом, отсутствие реализации механической очистки резко снижает эффективность использования других методов.

Химические методы очистки вод основаны на протекании различных реакций (ОВР, обменных, комплексообразования) между органическими загрязнителями воды и очищающим реагентом. Одним из наиболее распространенных способов, основанных на использовании окислительно-восстановительных процессов, является озонирование, применяемое для удаления микроорганизмов, устранения неприятных запахов, очистки от фенольных соединений и поверхностно-активных веществ. К преимуществам метода озонирования относятся [46]:

– при озонировании деструкции с достаточно высокой скоростью подвергаются практически все органические соединения, в том числе,

трудноокисляемые стандартными загрязнителями. Патогенные же микроорганизмы при обработке озоном погибают в тысячи раз быстрее, чем при хлорировании;

– высокая бактерицидная активность озона и обеспечение им надежного обеззараживания воды даже по отношению к спорообразующим бактериям. Благодаря сильной окислительной способности озон разрушает клеточные мембраны и стенки. Обработка воды озоном на заключительном этапе позволяет получить более высокую степень очистки и обезвредить различные токсичные соединения;

– озон не образует в воде соединений, подобных хлорорганическим, образование которых возможно при использовании для обеззараживания воды хлора и его соединений;

– по окончании озонирования вода обогащается растворенным кислородом, как продуктом химических превращений, при этом не происходит загрязнений продуктами распада и улучшаются органолептические свойства воды.

Особый интерес вызывает использование озонирования при очистке вод от органических загрязнителей ароматического характера. Ароматические углеводороды представляют собой токсичные термодинамически устойчивые соединения, практически не разлагающиеся ферментативной системой бактерий и микроорганизмов. В результате возникает проблема, связанная с освобождением сточных вод от ароматических соединений, в том числе, перед выполнением биохимической очистки. Эта проблема эффективно решается при использовании озона, при этом степень токсичности продуктов, образующихся при окислении ароматических соединений, значительно ниже, чем у исходных соединений. В таблице 2 приведены результаты сравнения устойчивости некоторых углеводов к действию УФ-излучения и озона [48].

Таблица 2 – Сравнительная устойчивость некоторых полициклических ароматических углеводородов к действию УФ-облучения и озона

Углеводороды	Концентрация неразрушенных углеводородов после воздействия	
	УФ-облучение, 60 мин	Озонирование, 1 мин
Бенз(а)пирен	95	39
Пирен	83	15
Дибенз(а,h)антрацен	83	3,6
Бенз(а)антрацен	68	4,5
7,12-димелбенз(а)антрацен	11	0

Эффективно озонирование используется для очистки сточных вод от фенолов, нефтепродуктов, ПАВ, красителей, ароматических углеводородов канцерогенного действия, пестицидов. Эффективность очистки может быть существенно повышена за счет применения катализаторов, например, оксидов молибдена, никеля, циркония, фосфора. При этом, окисление ароматических систем озоном может приводить к разрушению кольца, приводящего к образованию безопасных структур (рис. 2) [54].

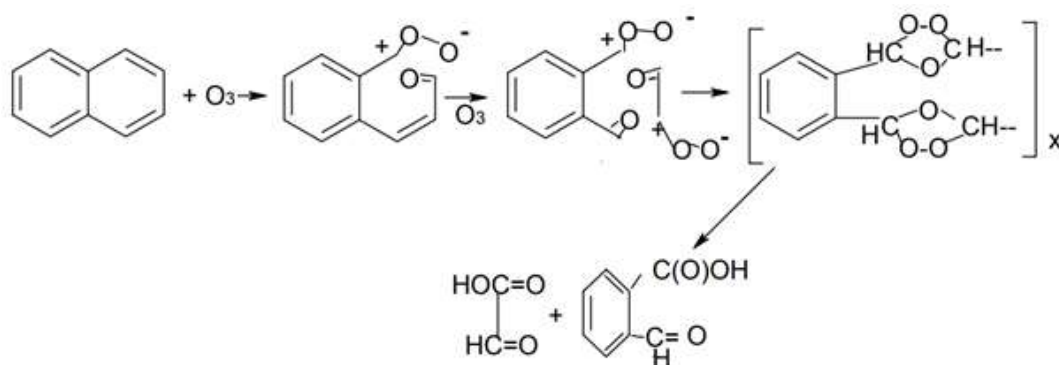


Рисунок 2 – Схема разрушения ароматического кольца при озонировании нафталина

В качестве окислителей для очистки загрязненных вод от органических соединений, кроме озона могут быть успешно использованы кислород и пероксид водорода, а также реализация процесса в сверхкритических условиях – состоянии воды, при котором сближаются свойства жидкой и газовой фазы вещества. Для воды такое состояние определяется условиями:  $T = 374^{\circ}C$  и  $P = 22$  МПа. Использование на

практике окислительных методов особенно оправдано при реализации подходов зеленой химии, связанных с использованием нетоксичных окислителей в условиях, приводящих к образованию простых и менее токсичных соединений. В то же время, использование окислительных методов в индивидуальном варианте, как правило, не приводит к достаточной степени удаления органического вещества, и эти методы реализуются как подготовительные, обычно для реализации дальнейшей биологической очистки системы [50].

Обменные реакции, основанные на нейтрализации загрязнителей, используются в случае очистки воды от органических щелочей и кислот [15]. В основном сточные воды загрязнены минеральными кислотами, но в составе также присутствуют и органические кислоты: уксусная, пикриновая, салициловая. Слабоосновную среду могут формировать азотистые основания, как продукты биохимического распада. Как правило, органические соединения выступают в качестве слабых электролитов, а методы нейтрализации сами по себе не приводят к очистке. Но, приводя к изменению гидрофильно-гидрофобных свойств органических соединений, кислотно-основные взаимодействия могут выступать в качестве методов предварительной очистки перед использованием других методов [20].

Проведение физико-химической очистки позволяет удалять из загрязненных вод тонкодисперсные и растворенные органические вещества, в том числе, трудноокисляемые и не удаляемые окислительно-восстановительными методами. К методам данной группы относят адсорбцию, коагуляцию, флокуляцию, ионный обмен, флотацию, экстракцию и др. [42].

Коагуляция, флокуляция и флотация используются для удаления коллоидных частиц за счет изменения кинетической устойчивости системы. Для удаления из истинных растворов органических веществ молекулярной природы используют сорбционные методы, экстракцию, дистилляцию, эвапорацию, мембранные технологии. Для извлечения

веществ, диссоциированных на ионы, применимы ионный обмен, обратный осмос, магнитная обработка воды, кристаллизация [36].

Обработка коагулянтами – самый распространенный метод очистки воды от грубодисперсных и коллоидных загрязнений. Коагуляция и флокуляция реализуются после удаления крупных частиц механическими методами, и направлены на удаление оставшихся в коллоидном растворе мелкодисперсных частиц. Коагулирующим действием обладают  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlOHCl_2$ ,  $NaAlO_2$ . Часто для повышения эффективности очистки используют смесевые коагулянты из солей. При использовании смесей достигается лучший результат коагуляции, чем при отдельном использовании реагентов, так как происходит ускорение осаждения хлопьев [58].

В качестве природных коагулянтов могут быть использованы минералы, содержащие соли алюминия и железа, например, алунит, содержащий в своем составе алюмокалиевые квасцы  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Возможно также использование различных глин, алюминий- и железосодержащих отходов производства. Последнее направление вызывает особый интерес, связанный с накоплением большого количества отходов производства.

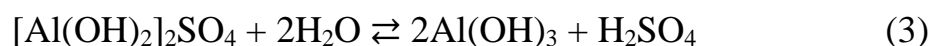
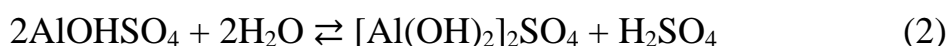
При коагуляции происходит нарушение системы межмолекулярных взаимодействий, что способствует агрегированию и укрупнению коллоидных частиц, и осаждению образующихся агрегатов из растворителя. Коагулянты представляют собой соли сильных кислот и слабых оснований, гидролизующихся при введении в воду с образованием хлопьев гидроксидов металлов, которые имеют слабый положительный заряд, большую удельную поверхность и высокую адсорбционную способность. Хлопья обладают способностью улавливать коллоидные и взвешенные частицы, агрегировать их и быстро осаждаться в воде. В результате осаждения полученных крупных агрегатов вода осветляется,



что свидетельствует о ее очистке. При введении минеральных коагулянтов в воду протекают следующие процессы [28]:

- снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы под действием электролита;
- сорбция ионов на поверхности частиц;
- образования нового малорастворимого неорганического соединения в результате химической реакции, являющегося центром кристаллизации хлопьевидных структур.

Так, при гидролизе солей алюминия и железа образуются малорастворимые основные соли и гидроксиды (уравнения 1-3):



Образующиеся гидроксиды имеют развитую поверхность и способны адсорбировать на ней примеси, присутствующие в очищаемом растворе. Мелкие взвешенные частицы коллоидного раствора захватываются оседающими хлопьями соединений алюминия или железа за счет слипания, в результате чего происходит осветление воды.

Скорость и эффективность коагуляции резко возрастает в щелочной среде, поэтому воды с низкой щелочностью подщелачивают, добавляя известь, едкий натр, соду [31]. Дозировка коагулянтов устанавливается экспериментально для конкретного случая. Уменьшение расхода коагулянта достигается оптимальным значением pH среды.

Особенностью коагуляции является не только решение основной технологической задачи – очистки сточных вод от грубодисперсных и коллоидных загрязняющих веществ, но также удаление некоторых истинно растворимых примесей, что связано с возможностью образования нерастворимых соединений. При этом, свежесоздаваемые соединения характеризуются легкостью коагуляции [64].

Разновидностью коагуляции является флокуляция – один из наиболее эффективных и экономичных способов очистки воды от дисперсных частиц. Необходимым условием протекания данного процесса является адсорбция одной макромолекулы или ассоциата макромолекул на нескольких частицах с образованием хлопьев, состоящих из частиц, связанных полимерными мостиками. В отличие от коагуляции, при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул, адсорбированных на частицах флокулянта – вещества, которое хорошо растворяется в воде, перераспределяя при этом заряды на поверхности дисперсных частиц. Необходимость в использовании флокулянтов возникает, когда процесс коагуляции протекает недостаточно эффективно и быстро.

В качестве флокулирующих добавок применяют крахмал, порошки из водорослей, вещества синтетической природы, активные формы кремниевой кислоты. Флокулянты сокращают потребность в коагулянтах, ускоряют процесс слипания. Они могут применяться параллельно с веществами коагулирующего действия или самостоятельно в концентрации, достигающей 1 % при объеме порции 2 мг/дм<sup>3</sup> [18].

Эффективность и скорость процесса коагуляции сточных вод зависит от состава и температуры сточных вод, интенсивности перемешивания, последовательности введения коагулянтов и флокулянтов, наличия электромагнитных полей и т.д. Дозы коагулянтов и флокулянтов принимаются в пределах от 0,1 до 1 г/м<sup>3</sup>.

Очистка сточных вод методами коагуляции и флокуляции имеет ряд преимуществ [28]:

- простота оборудования для проведения процесса коагуляции;
- невысокая стоимость (экономическая выгода) методов;

– простота регулирования концентрации коагулянтов, что позволяет применять коагуляцию при различных колебаниях загрязненности сточных вод;

– возможность остановки и возобновления процесса.

К недостаткам методов можно отнести:

– образование значительных объемов осадков с большой влажностью, трудно поддающиеся обезвоживанию;

– повышенное содержание в очищенной воде катионов и анионов, приводящих к коррозии труб при оборотных системах водоснабжения;

– большой расход минеральных коагулянтов.

Одним из наиболее эффективных физико-химических методов очистки вод от органического вещества является сорбция, основанная на извлечении органического вещества из раствора сорбентами. Процесс сорбции заключается в физическом сцеплении молекул с сорбентом без протекания химической реакции [64].

Сорбция выступает в качестве одного из наиболее эффективных методов глубокой очистки вод от растворенных органических веществ. Для этих целей она широко используется самостоятельно или в сочетании с другими методами в целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной промышленности. Широта использования связана с наличием ряда преимуществ, прежде всего, возможности очистки при многокомпонентном загрязнении, высокой эффективности. Сорбция протекает без изменения химической структуры, что позволяет при высокой степени загрязнения извлекать из загрязненной воды полезные компоненты, например, фенольные соединения. Данный метод наиболее часто применяют для удаления загрязнений соединениями ароматического и алифатического характера, красителями, непредельными соединениями [3].

Наиболее активный сорбент – активированный уголь с размерами частиц более 0,10 мм, на 85–99 % процентов состоящий из углерода, особенно хорошо подходящий для извлечения органических соединений.

Преимуществами угля как сорбента являются его термическая устойчивость, механическая прочность, гидрофобность [65].

Для адсорбционного удаления растворенных органических загрязнений из воды на очистных станциях большой производительности используют аппараты со взвешенным (псевдооживленным) слоем активного угля. Это дает возможность использовать зерна адсорбента малых размеров (0,2–1 мм) с развитой внешней поверхностью. В аппаратах присутствует противоточное движение взаимодействующих фаз. Эффективность сорбционной очистки лежит в диапазоне от 80 до 95 % [27].

В качестве сорбентов также могут быть использованы природные глины, сапропели, торфы, цеолиты, дисперсный кремнезем, стоимость которых в десятки раз ниже искусственных цеолитов. Популярным является использование для этих целей отходов производства. Например, лигнин, образующийся при кислотном гидролизе древесины, может выступать в качестве эффективного сорбента фенолов и ПАВ как катионного, так и анионного характера. Одновременно с процессом очистки, этот подход позволяет реализовать безотходные технологии переработки природного сырья и снижать количество образующихся отвалов [34].

Ограниченно в практике очистки от органических загрязнений может быть использован метод ионного обмена на катионитах и анионитах. Данный метод реализуется при небольших концентрациях загрязнителя и позволяет проводить очистку от органических кислот, оснований и их солей. Сложность применения метода заключается в том, что в каждом конкретном случае необходимо подбирать соответствующие значения кислотности среды, при которых достигается степень диссоциации слабого органического электролита для обеспечения эквивалентного замещения ионов на поверхности катионита или анионита [45].

Для очистки сточных вод от ПАВ, жиров и масел широко используется метод флотации, основанный на гидрофильно-гидрофобных взаимодействиях, обеспечивающих определенную степень смачиваемости

поверхности загрязнителя. При подаче потока воздуха в водно-дисперсную среду гидрофобные дисперсные частицы всплывают вместе с пузырями на поверхность, образуя устойчивую пену, легко удаляемую с поверхности [27]. Для большей гидрофобизации поверхности и обеспечения флотации в систему вводят гидрофобные флотореагенты, например, высшие амины.

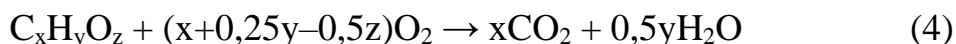
В качестве самого эффективного на сегодняшний день способа очистки сточных вод (особенно, бытовых) от органических загрязнителей выступает биохимическая очистка, основанная на использовании ферментативной системы микроорганизмов, минерализующих растворённые органические соединения – источник их питания. Сооружения по очистке данным методом можно разделить на два вида. В первом виде сооружений для обеспечения биологической очистки создают условия, близкие к естественной аэрации. К таким системам относятся почвенные поля орошения (участки земли, предназначенные для получения сточных вод, где происходит их очистка под действием микроорганизмов), биофильтры (слои биологического фильтрующего материала, через которые поступает и очищается вода) и биологические пруды (искусственно созданные водоемы, куда поступает очищенная сточная вода) [15].

Ко второму типу относят сооружения, в которых очистка осуществляется в искусственно созданных условиях: аэротенки и искусственные биофильтры. Этот вид очистки является наиболее эффективным и часто применяемым в настоящее время. При биологической очистке используют систему активного ила, представляющего собой совокупность различных микроорганизмов [25]. В основе работы аэротенков лежит моделирование деятельности микроорганизмов, обитающих в природных водоемах (активного ила), включающего в себя микроорганизмы и твердые частицы. Аэротенки представляют собой железобетонные сооружения с резервуаром до 100 м, которые делятся на секции. Сточные воды поэтапно поступают в резервуары секций, где происходит окисление органического

углерода и минерализация органических веществ, процессы нитрификации и денитрификации в аэробных условиях.

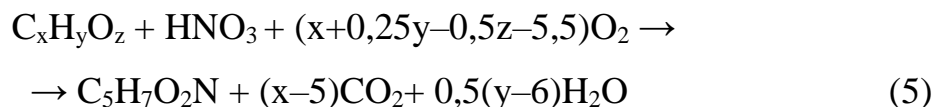
Окисление микроорганизмами можно представить совокупностью реакций энергетического и конструктивного обмена, в которых происходит потребление органического вещества  $C_xH_yO_z$  и синтез биомассы активного ила  $C_5H_7O_2N$ .

Полная минерализация органического вещества описывается уравнением (4):

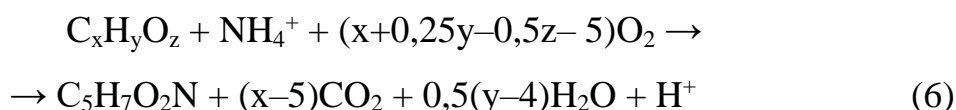


Данное уравнение отражает включение органических веществ – загрязнителей в структуру энергетического обмена системы активного ила.

Органические соединения также включаются в конструктивный обмен микроорганизмов активного ила, участвуя в синтезе клеточного вещества. При этом в качестве источника азота выступают нитраты (уравнение 5):



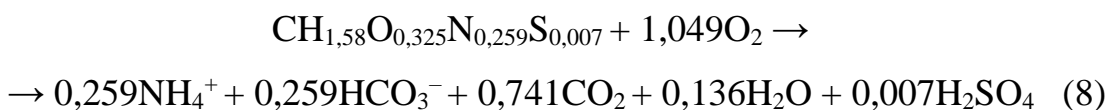
В качестве источника азота также могут выступать аммонийные соединения (уравнение 6):



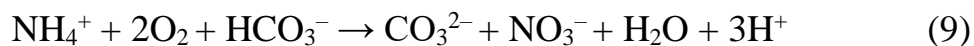
Образующийся ил в дальнейшем подвергается полной минерализации (уравнение 7):



Полная минерализация белковых компонентов органического вещества без образования биомассы может быть отражена уравнением (8):



Образующийся на стадии окисления аммонийный азот включается в процессы нитрификации (уравнение 9):



В дальнейшем образующиеся нитраты вступают в процесс денитрификации (уравнение 10):



В результате, конечным продуктом биологической деструкции органических соединений азота является молекулярный азот, легко удаляемый из водной системы [24].

Далее органическое вещество поступает в блок метантенков, где в анаэробной среде происходит преобразование органического вещества в метан.

Биологические методы очистки обладают рядом преимуществ: низкое энергопотребление, возможность автономной работы, использование излишек активного ила в качестве удобрений, отсутствие при обработке вредных химических веществ, отсутствие в стоках примесей и взвесей. Недостатком является необходимость создания в аэротенках определенного уровня насыщения кислородом и поддержания температуры для активности биохимических процессов [40].

На практике для очистки сточных вод от органических веществ используются комбинированные установки, которые одновременно выполняют функции аэротенка и вторичного отстойника (например, оксидаторы, реактиваторы и т.д.), в которых в разных комбинациях сочетаются процессы биокоагуляции, отстаивания, осветления во взвешенном слое осадка и аэробного биохимического окисления.

Важнейшей тенденцией и требованием современного этапа развития науки, техники и технологий является сокращение использования сырья и материалов, а также энергии в себестоимости готового продукта. Одним из направлений, обеспечивающих реализацию этих тенденций, является внедрение в технологические процессы наноматериалов, в том числе, для

снижения уровня загрязнения окружающей среды. На сегодняшний день существуют различные варианты включения нанотехнологий, в том числе в процессы очистки загрязненных вод. Так, использование углеродных нанотрубок повышает эффективность очистки вод от органического вещества за счет очень высокой доступной удельной поверхности поглощения. Окисленные нанотрубки характеризуются высокой адсорбционной емкостью по отношению к ионам металлов (меди, свинца, кадмия, цинка), превосходя активированный уголь, особенно, в кислых водах. Нанодисперсные оксиды металлов (железа, титана) показывают себя как эффективные адсорбенты по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам, а при уменьшении размеров наночастицы магнетита с 300 до 11 нм адсорбционная емкость по мышьяку возрастает в 100 раз. Введение наночастиц оксидов в структуру активированного угля позволяет повышать эффективность очистки одновременного как от органических веществ, так и от тяжелых металлов. Нанооксиды показали высокую эффективность в процессах комплексной доочистки потребительской воды от тяжелых металлов и органических загрязнителей. Такие наноматериалы позволяют извлекать из водных объектов широкий спектр органических и неорганических примесей, очищать стоки гальванических производств, добывающих предприятий, а также транспортировки и переработки нефти и нефтепродуктов.

Среди способов очистки воды с применением наноматериалов важную роль играет мембранная очистка воды. Мембранное разделение осуществляется под давлением либо за счет действия электрического тока (в процессе электродиализа) [30]. Выделяют микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос. Применение этих методов позволяет производить очистку от взвешенных веществ, коллоидных форм органического вещества, некоторых видов микроорганизмов, пестицидов с одновременной очисткой от соединений металлов, азота, фосфора и умягчением воды [33].



Для очистки загрязненных грунтовых вод эффективно используются нанокатализаторы, которые за счет большой контактной поверхности имеют высокую каталитическую активность и более быструю реакцию. Нанокатализаторы после использования можно восстанавливать с помощью наномембран, возвращая катализатор в рабочее состояние [2].

Для очистки вод от азотсодержащих органических соединений применяют различные виды перегонки, экстракцию, адсорбцию. Эффективным методом выступает экстракция, которая позволяет при правильном выборе экстрагентов с высоким коэффициентом распределения извлекать из водной среды до 99–99,5 % азотных соединений.

Широко используются для извлечения органических азотсодержащих веществ из сточных вод адсорбционные методы, особенно, сорбция на активированном угле. Данная очистка эффективна практически для всех азотсодержащих органических соединений, а используемые угольные сорбенты могут быть восстановлены в процессе термической деструктивной регенерации при температуре 800–1000° С [36].

Химические методы очистки от органических форм азота основаны на проведении химических реакций с соединениями азота при введении в сточные воды реагентов, приводящих к образованию малотоксичных веществ. Наиболее широко применяется биологическая очистка в процессе окисления, нитрификации и денитрификации. Процесс может быть реализован при наличии в воде определенного количества органического субстрата, окисляемого сапрофитными микроорганизмами до углекислого газа и воды за счет кислорода азотсодержащих соединений [36].

На сегодняшний день, эффективными являются в том числе и ферментативные методы очистки вод от соединений азота, например, расщепление мочевины уреазой, катализирующей ее гидролиз до углекислого газа и аммиака (уравнение 11) [41]:



Серусодержащие органические соединения загрязненных вод окисляются с участием гетеротрофных микроорганизмов. При этом в качестве промежуточных продуктов образуются сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид, элементарная сера [35]. В основе процессов лежит реализация биологического цикла (рис. 3).



Рисунок 3 – Биологический цикл превращений серы

Для очистки вод, загрязненных ПАВ, могут быть использованы механические, физико-химические, химические, электрохимические и биологические методы. Механические методы направлены на удаление пены, образовавшейся из ПАВ при флотации, путем душирования, с использованием лопастных колес, вращающихся перпендикулярно течению тока и вдавливающих пену в жидкость, а также с помощью специальных масел, препятствующих образованию пены. Существенным недостатком методов является удаление только пены, а не молекул ПАВ из воды [36].

Наиболее оптимальными и эффективными при очистке сточных вод от ПАВ являются физико-химические методы, основанные на использовании поверхностной активности загрязняющих веществ (адсорбция), поведения ПАВ как электролитов (ионный обмен), а также на растворимости молекул ПАВ в различных жидкостях (экстракция). Также для очистки сточных вод от ПАВ применяют методы флотации (для растворимых в воде веществ – метод пенной сепарации), коагуляции, обратного осмоса и ультрафильтрации.

Адсорбцию ПАВ проводят на активированных углях, ионообменных смолах, неорганических осадках, образующихся при коагуляции. Использование данных методов позволяет снизить концентрацию ПАВ в воде до 50–100 мг/л. Недостатком методов является необходимость утилизации пеноконденсата и относительно низкая степень очистки [3].

Флотационный метод очистки от ПАВ (пенная сепарация), заключается в образовании комплексов «пузырек-частица», всплывании этих комплексов и удалении образовавшегося пенного слоя с поверхности обрабатываемой жидкости.

К химическим методам относятся окислительные методы при использовании в качестве окислителей озона и пероксида водорода. Данные методы требуют высоких затрат энергии, однако преимуществом является отсутствие загрязнения воды продуктами своего распада и насыщение ее кислородом, который образуется при разложении окислителей [18; 36].

Наиболее распространенным способом очистки воды от ПАВ является электрофлотокоагуляция, относящаяся к электрохимическим методам. Способ заключается в пропускании постоянного электрического тока через сточную воду с использованием металлических растворимых электродов. Под действием электрического тока ионы металла подвергаются гидролизу с образованием гидроокиси. При применении данного метода протекает сразу несколько процессов: электролиз,

коагуляция, сорбция и флотация. Такое сочетание нескольких технологических операций позволяет обеспечить высокую степень извлечения молекул ПАВ из водных объектов [60].

В настоящее время для очистки от ПАВ широкое применение находит биологическая очистка с основами фитотехнологий очищения и ремедиации водной среды, загрязненной поллютантами [37].

### 1.3. Вопросы химического загрязнения вод в проектной деятельности обучающихся

Химия – одна из самых гуманистически ориентированных естественных наук: ее успехи всегда направлены на удовлетворение потребностей человека. В то же время, в современной школе, в условиях резкого сокращения времени, выделенного на изучение химии при сохранении объема ее содержания, у обучающихся отмечается значительное снижение познавательного интереса к изучению химии. Во многом это связано со сложностью теоретического материала, недостаточным его соотношением с повседневной практической деятельностью человека, а также с сокращением времени, отведенного на выполнение химического эксперимента. Одним из путей решения этой проблемы является более активное использование при организации урока и внеурочной работы обучающихся проектной деятельности, направленной на повышение интереса и познавательной активности через самостоятельное решение актуальных практических задач. Проектная деятельность в химии учитывает потребность обновленного образовательного стандарта, т.е. смену усвоения готовых знаний активной самостоятельной, познавательной, поисковой деятельностью обучающихся, а также тенденцию к достижению метапредметных образовательных результатов с учетом индивидуализации процесса обучения [38].

Использование проектной деятельности при обучении химии способствует формированию целостной картины мира, пониманию необходимости химического образования для решения повседневных проблем, воспитанию нравственного поведения в окружающей среде. Реализация проекта позволяет выходить за рамки химии и устанавливать межпредметные связи. Так, в ходе работы над проектом по химии обучающимся приходится находить и применять информацию из физики, математики, биологии, экологии, экономики, используя как имеющиеся образовательные ресурсы, так и средства массовой информации. Важной особенностью такой деятельности является применение химического эксперимента нового поколения, сочетающего реальный эксперимент с компьютером [61].

Методисты в области организации проектных исследований отмечают, что при в процессе разработки тематики школьного исследования (проекта) нет необходимости исходить из критерия получения специального научного результата. Важность, в данном случае, имеет практический характер этого результата, который может заключаться в постановке химического эксперимента, отработке его методики для какого-либо конкретного применения, подготовки экспонатов для демонстрации процессов. В данном случае часто важно адаптировать имеющиеся методики, применяемые в стандартной практике, под условия конкретной школьной лаборатории. Например, ученик может смоделировать в процессе исследования установку по очистке воды, собрать собственный фильтр для очистки на основе имеющегося в литературе описания.

Другим вариантом результата может являться продукт, имеющий какую-либо практическую значимость, но результат его использования заранее неизвестен. Например, учеником может быть разработан собственный прибор для анализа какого-либо компонента, и с помощью данного прибора проведен данный анализ конкретного объекта.

В третью категорию могут быть включены работы, имеющие практический выход. Это может быть составление карт загрязнения исследуемого объекта окружающей среды, описание характера загрязнения объекта, источников антропогенной нагрузки на объект.

Последняя категория – работы, имеющие важный практический результат. Это может быть создание специальной аппаратуры, разработка метода анализа, определение условий и закономерностей конкретных процессов. Но данная категория работ, как правило, не может быть реализована в условиях школьной лаборатории по причине своей глубины, требующей специальных знаний, оборудования и условий реализации. В связи с этим, подобные работы реализуются в рамках различных форм взаимодействия школы с различными научными и образовательными организациями высшего образования.

Все четыре категории могут быть успешно реализованы на основе выполнения работ экологической направленности, приобретающей на сегодняшний день все большую популярность среди школьников. При этом реализуется одно из обязательных условий проектной деятельности – необходимость индивидуализации: тема проекта, его выполнение, должны быть лично значимы для исполнителя [38].

Одним из актуальных направлений проектной деятельности является разработка и реализация наиболее эффективных технологий восстановления водного ресурса. Для человека всегда была и остается актуальной проблема загрязнения водных объектов, основным ресурсом которых выступает вода, без участия которой невозможна реализация ни одного из направлений жизни человека. Заинтересованность обучающихся данным направлением обусловлена практической значимостью воды для каждого, ежедневное соприкосновение с проблемами, связанными с недостаточным качеством водных ресурсов, а также широкий спектр возможных исследований, обусловленный, прежде всего, с разнообразием загрязнителей. Выполнение проектов в данной области всегда требует от

исполнителя комплексного подхода. Восстановление водного ресурса обязательно требует определения характера загрязнения, его источников и путей поступления, анализа географического расположения объекта для выявления возможных естественных процессов и влияющих на них биотических и абиотических факторов. Необходим учет характера биологического воздействия на экосистему как загрязнений, так и мероприятий, направленных на снижение данных загрязнений. В связи с этим, выполнение проектных работ, связанных с восстановлением природных объектов, требует от исполнителя мобилизации всего потенциала имеющихся у него знаний в различных областях, а также большой поисково-исследовательской работы [6].

Актуальными для ученических исследований являются работы по количественному определению содержания загрязнителей различного происхождения в водных системах (как в водоемах, так и в поступающих в них хозяйственно-бытовых и промышленных сточных водах). Данные работы позволяют ученикам повысить уровень в выполнении аналитических химических исследований, требующих аккуратности, ответственности в выполнении, внимательности и точного соблюдения требований к выполнению эксперимента. Кроме того, они позволяют конкретизировать представления обучающихся о свойствах химических соединений, проявляемых в окружающей среде и о ряде важнейших химических понятий, таких как кислотно-основные свойства (показатель pH), окислительно-восстановительные взаимодействия (окисляемость воды, содержание растворенного в воде кислорода) [63].

При реализации работ в рамках данного направления обычно определяются наиболее важные химические показатели вод: pH, содержание взвешенных веществ, цветность и мутность воды, определение катионного и анионного состава [61]. При выполнении подобных исследовательских проектов учащиеся ставят перед собой ряд задач, которые в общем виде могут быть представлены следующим образом:

- изучение информационных источников по вопросу анализа физико-химического состояния вод;
- анализ способов определения тех или иных показателей химического качества вод;
- определение конкретных физико-химических показателей (соответствующих теме проектной работы) на практике.

В качестве примера приведем проект «Определение содержания железа в бутилированной, родниковой и фильтрованной питьевой воде фотоколориметрическим методом», выполненный обучающимся 11 класса. Целью работы стал анализ содержания железа в бутилированной, родниковой и фильтрованной питьевой воде фотоколориметрическим методом. Для определения автор использовал фотометрический метод анализа, что может быть рассмотрено в качестве положительного момента, так как во многих работах авторы проводят анализ лишь на основе обычных качественных реакций и появления (отсутствия) аналитического сигнала в растворе. Данный подход существенно снижает качество исследований, так как аналитический сигнал может проявляться только при определенных концентрациях определяемого компонента. В природных же системах его концентрация может быть ниже предела обнаружения, и отсутствие аналитического сигнала не дает оснований для выводов об отсутствии загрязнения. Использование же фотометрического метода дает возможность повысить качество выполненного количественного определения. Важно и то, что в рамках данного проекта автор не только рассматривает вопросы загрязнения воды соединениями железа, но и делает попытки очистки воды методом фильтрации.

Следует отметить, что фотометр, необходимый для определения анализа ионов, редко имеется в наличии в школьных лабораториях. В связи с этим, встает вопрос о возможности замены сложного аналитического оборудования доступными современными гаджетами. В качестве таковых могут быть использованы обычные смартфоны,



оснащенные доступным программным обеспечением, позволяющие проводить количественные определения ионов на основе аналитических реакций с достаточной для школьных исследований точностью [29].

Исследовательские проекты, связанные с изучением способов очистки воды, представляют большой интерес для обучающихся. В проектах подобного рода исполнители могут не только анализировать и сравнивать уже существующие способы очистки вод от загрязнителей, но и предлагать совершенно новые варианты, что способствует более эффективному развитию критического мышления и формированию инженерного мышления обучающихся. Наиболее распространенными способами очистки вод от загрязнителей в ученических проектах являются кипячение, замораживание и фильтрование. При рассмотрении фильтрования как способа очистки вод обучающиеся зачастую целью проекта ставят создание фильтра без использования специального и сложного оборудования, который затем проверяют на эффективность. Такие проекты являются практико-ориентированными и играют особую роль. Они направлены на конкретный результат участников проекта, причем этот результат всегда ориентирован на социальные интересы самих обучающихся [69].

При выполнении практико-ориентированных проектов обучающимся предоставляются широкие возможности выбора самостоятельной деятельности, развиваются умения искать, анализировать информацию и применять ее на практике. В качестве примера можно привести проект «Создание простейшего фильтра для очистки воды», выполненный учеником 9 класса. В рамках проекта автор создал фильтр с использованием ткани, речного песка, угля, а основой каркаса фильтра выступила обычная пластиковая бутылка. При пропускании загрязненной воды через данный фильтр наблюдалось осветление воды, а также автор отмечает отсутствие запаха у воды после прохождения через фильтр, что свидетельствует о некоторой степени очистки пробы.

Другим примером может выступить проект ученика 6 класса – «Создание бытового фильтра для очистки водопроводной воды», продуктом которого выступает изготовленный самостоятельно четырехступенчатый фильтр «Ракета», в основе которого речной песок, раздробленный магнит, активированный уголь и кинза. Все материалы доступны в бытовых условиях. Кроме того, в данном проекте проводится анализ нескольких способов очистки, и автор-исполнитель сравнивает их эффективность. Важно, что в двух указанных примерах проведение работы не требует сложного оборудования и реактивов, способствуя формированию бытовой химической грамотности обучающихся и развитию естественнонаучной грамотности в целом.

В связи с тем, что антропогенное влияние оказывает существенные экологические изменения санитарного состояния водных объектов, актуальными являются проекты, направленные на исследование санитарного режима водоемов, которые, прежде всего, выступают в качестве эффективного инструмента экологического воспитания школьников, формируя ответственное и бережное отношение подрастающего поколения к компонентам окружающей среды. Так, например, в проекте «Исследование санитарного состояния водоемов Калининграда» в первую очередь обучающиеся знакомились с методами определения санитарно-показательных микроорганизмов, отбирали пробы и самостоятельно проводили анализ на общее число культивируемых организмов и показатели фекального загрязнения [6]. В подобных проектах ярко реализуются принципы межпредметных связей и комплексный характер исследований, необходимый для осуществления качественного анализа объектов окружающей среды.

#### Выводы по первой главе

1. Органические загрязнители природных вод характеризуются многообразием химических соединений разных классов и происхождения.

Основными источниками внешнего поступления органических веществ в водоемы выступают сбросы промышленных объектов, сточные воды хозяйственно-бытового происхождения, смывы с полей и животноводческих объектов. Вещества автохтонной природы подвергаются быстрой окислительной деструкции в результате протекания биохимических процессов, и не склонны к накоплению в водоемах. Аллохтонные вещества биохимически трудноокисляемы и имеют тенденцию к накоплению в водной экосистеме.

2. Основная доля органических веществ присутствует в водной среде во взвешенных формах, при этом, в зависимости от условий среды, возможны взаимные переходы в состояние твердых частиц и истинно растворенные формы.

3. Механические методы выступают в качестве обязательного первого этапа при реализации любых вариантов очистки вод от органического вещества, удаляя грубодисперсных и взвешенных компонентов. Эффективными методами очистки являются биохимические, коагуляционные (флокуляционные) и абсорбционные методы. Выбор наиболее эффективного способа определяется составом загрязненных вод и дальнейшим вариантом использования очищенной воды.

4. Исследование загрязнения водных объектов выступает в качестве одного из популярных направлений при реализации проектной деятельности обучающихся. Имея яркую индивидуальную направленность, выполнение данных проектов способствует развитию исследовательских умений, экологическому воспитанию, естественнонаучной грамотности и формированию метапредметных знаний и умений.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

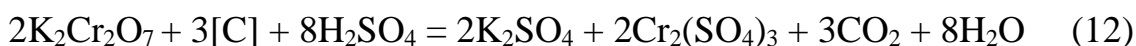
### 2.1. Материалы и методы исследования

Для исследования эффективности очистки воды от органического вещества был приготовлен модельный раствор гумата калия. Выбор загрязнителя был обусловлен распространением этого вещества как загрязнителя природных вод. Гуминовые кислоты могут поступать в водоемы при поверхностном стоке с почв, обогащенных органическим веществом. Выступая в качестве преобразованных продуктов метаболизма (процесс гумификации навоза), гуматы могут поступать в водоемы при смыве вод с животноводческих ферм. Кроме того, состав фекальных вод также включает в себя вещества, подобные гуминовым соединениям [51]. Таким образом, данная система представляет собой микромодель бытовых сточных вод, загрязненных органическим веществом, а также сточных вод хозяйственного происхождения, связанных с деятельностью сельскохозяйственных комплексов. Гуматы выступают в качестве трудно-окисляемых органических соединений, часть компонентов которых легко вступает в окислительно-восстановительные реакции (наличие спиртовых и альдегидных групп), а часть вступает в реакции только с достаточно жесткими окислителями (ароматические кольца). Преобразование этих компонентов в природной среде протекает под действием бактерий, для которых гуматы выступают в качестве питательной среды. Кроме того, гуматы выступают в качестве одного из основных источников азота, способствующих возрастанию скорости эвтрофикации водоемов [44].

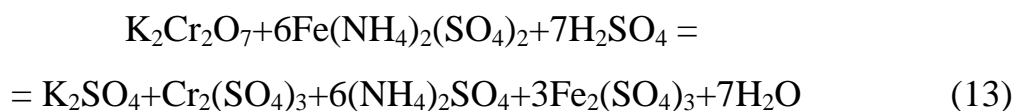
Для приготовления модельного раствора использовался торговый препарат «Гумат» – натуральный стимулятор роста и развития растений с содержанием в нем гумата калия 10 %. Исходный препарата разбавлялся в 100 раз, т.е. массовая доля соли в исследуемом растворе составляла 0,1 %.

Определение эффективности очистки воды проводилось по изменению значения величины бихрохроматной окисляемости (ХПК) до и после очистки. Данный метод определения выбран по причине высокой эффективности дихромата калия как окислителя. При использовании катализатора окисление бихроматом охватывает практически все органические вещества, при этом большинство органических соединений окисляется на 95–100 %. Лишь незначительная часть соединений (бензол, пиридиновые соединения) не окисляются в данных условиях. Удобство данного метода обусловлено и тем, что окисление органических веществ протекает до конечных продуктов (углекислого газа, воды, азота), что облегчает количественное определение и повышает его точность.

В основе методики определения ХПК (приложение 1) лежит окисление органического вещества в воде дихроматом калия в кислой среде в присутствии катализатора нитрата серебра (уравнение 12):



Количество оставшегося дихромата определяется титрованием солью Мора (уравнение 13):



Установление точки эквивалентности проводится по индикатору – натриевой соли фенилантраниловой кислоты. При избытке дихромата этот индикатор присутствует в растворе в окисленной форме, характеризующейся красно-фиолетовой окраской. В точке эквивалентности, когда дихромат полностью прореагировал, индикатор переходит в бесцветную форму, а раствор приобретает сине-зеленую окраску, характерную для солей  $\text{Cr}^{3+}$ .

Расчет содержания органического вещества проводится в соответствии с законом эквивалентов (1):

$$X = \frac{(A-B) \times C \times 8 \times 1000}{V}, \quad (1)$$

где X – величина дихроматной окисляемости, мгО/дм<sup>3</sup>;

A – объем соли Мора, затраченный на титрование в холостом опыте, см<sup>3</sup>;

B – объем соли Мора, затраченный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

C – молярно-эквивалентная концентрация раствора соли Мора, моль/дм<sup>3</sup>;

8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г;

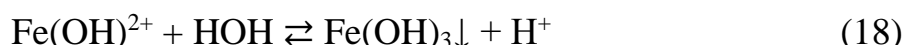
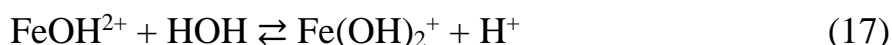
V – объем пробы, см<sup>3</sup> [17].

Для определения эффективности очистки методом коагуляции в качестве коагулянтов были использованы сульфат алюминия в виде Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O и хлорид железа (III) в виде FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Оксихлорид алюминия для проведения коагуляции получен в реакции неполной нейтрализации гидроксида алюминия соляной кислотой [52] в мольных соотношениях 1 : 1,75 (уравнение 14):



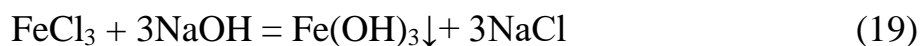
Для проведения эффективности использования в качестве коагулянтов гидроксида железа различной степени дисперсности провели синтез гидроксида железа (III) двумя путями. В первом случае осадок получали путем гидролиза насыщенного раствора хлорида железа (III) при нагревании на кипящей водяной бане (уравнения 15-18):



При этом из раствора высадился мелкодисперсный осадок гидроксида железа (III), легко проходящий через фильтр и не уплотняющийся при центрифугировании.

Над осадком сформировался коллоидный раствор, в котором наблюдается эффект Тиндаля, который заключается в прохождении лучей света через среду, содержащую взвесь мельчайших твердых частиц. Эффект Тиндаля возникает только в результате рассеяния на взвешенных частицах. Укрупнение частиц ведет к равномерному рассеянию света, и эффект Тиндаля пропадает. На основе возникновения данного эффекта можно предположить, что в полученном коллоиде имеются наноразмерные частицы гидроксида железа (III). Для отделения друг от друга коллоидный раствор отсасывали капилляром с поверхности осадка.

По второму способу гидроксид железа получен путем осаждения щелочью из насыщенного раствора (уравнение 19):



В данном случае образуется довольно крупный осадок, легко отделяемый путем фильтрации.

Определение количественного содержания железа (III) в растворах после очистки гидроксидом железа проводили фотометрическим методом с роданидом калия [63]. В основе метода (приложение 2) лежит изменение светопоглощения окрашенных растворов, прямо пропорциональное увеличению концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе, вызывающему изменение интенсивности окраски за счет реакции (уравнение 20):

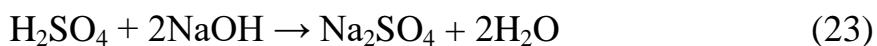
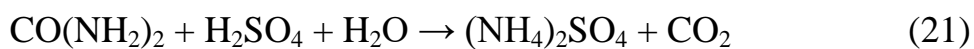


Для проведения абсорбционной очистки использовался древесный уголь, полученный путем сухой перегонки древесины.

Для исследования эффективности очистки воды от загрязнений мочевины приготовлен модельный раствор карбамида путем растворения 2,5 г сухого вещества в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Для проверки эффективности очистки от мочевины проводили ее количественное определение до и после процесса с помощью алкалометрического титрования (приложение 3). Метод основан на разложении мочевины серной кислотой до аммонийной соли с переводом

последней в уротропин реакцией с формальдегидом и количественным определением выделяющейся кислоты алкалиметрическим титрованием [5] (уравнения 21–23):



Установление точки эквивалентности проводится по смешанному индикатору – спиртовому раствору фенолфталеина и тимолфталеина. При избытке серной кислоты этот индикатор присутствует в бесцветной форме. В точке эквивалентности, когда кислота полностью прореагировала, индикатор, взаимодействуя со щелочью, образует динатриевую соль, что приводит к углублению окраски до малиновой.

Причина выбора данного метода заключается, прежде всего, в доступности реактивов и оборудования для проведения кислотно-основного титрования, что делает возможным выполнение данного исследования в условиях школьной лаборатории. Растворы щелочи используются для выполнения титрования в достаточно низких концентрациях, что снижает риск поражения школьника при работе с веществом. Даже при отсутствии в школьной лаборатории бюретки, она может быть заменена мерной пипеткой с надетым на нее капельным наконечником. В крайнем случае, для титрования может быть использована обычная глазная пипетка, которая также позволяет проводить определение расходуемого объема с достаточно высокой точностью.

Возможно количественное определение содержания мочевины путем перевода ее в соединения аммония, либо в нитраты, с последующим фотометрическим определением данных компонентов в растворе. Но эти методы характеризуются большей продолжительностью по сравнению с титриметрическим анализом: время затрачивается как на изменение формы азота, так и на построение градуировочного графика. Во-вторых, реактивы, используемые для анализа в данном случае, менее доступны в школьной



лаборатории, а также отличаются большей степенью токсичности (соединения ртути, ароматические производные). Кроме того, выполнение анализа требует наличия специального оборудования (фотометры), хотя данный недостаток может быть устранен: некоторые школы оснащены цифровыми лабораториями, а при необходимости фотометр может быть заменен на обычный смартфон, позволяющий выполнять фотометрические измерения на основе доступных приложений. С учетом указанных недостатков данных методов выбор был остановлен на применении алкалиметрического титрования.

## 2.2. Методы очистки вод, загрязненных гуматами

### 2.2.1. Исследование эффективности коагуляции при очистке вод, загрязненных гуматами

В литературе описаны различные варианты проведения коагуляции с использованием сульфата алюминия, как одного из наиболее распространенных коагулянтов. Так, он показывает себя как один из наиболее эффективных реагентов при очистке от органических загрязнителей в процессе водоподготовки питьевой воды. В то же время, по одним литературным источникам процесс коагуляции наиболее эффективно протекает при значениях  $pH = 6$  [59]. По другим источникам величина  $pH$  составляет 8–9 единиц [26].

В связи с этим, на первом этапе проведено исследование процесса коагуляции при  $pH$ , равном 6. Начальные значения водородного показателя полученного раствора составляли 4,5, раствор подщелачивали, прибавляя в систему кристаллический карбонат натрия до значения  $pH = 6$ . Далее к 100 мл контрольного раствора прибавляли коагулянт до насыщения раствора. При этом не наблюдалось выпадения осадка, и окраска раствора, обусловленная присутствием гуматов, не исчезала.

Для достижения коагуляции и осаждения органического вещества провели процесс при значениях  $pH = 8$ , достигая нужных показателей добавлением кристаллической соды. После прибавления кристаллического сульфата алюминия наблюдалось интенсивное выделение газа и выпадение осадка. Раствор перемешивали в течении 1 часа, а затем фильтровали. На фильтре отделялась густая масса темно-коричневого цвета, а фильтрат представлял собой прозрачную бесцветную жидкость, что свидетельствует об очистке воды от растворенных гуматов. Влияние  $pH$  в данном случае можно объяснить легкостью образования гидроксида алюминия. Гидролиз сульфата алюминия в водном растворе протекает преимущественно по первой и второй ступени, приводя к образованию основных солей. Образование же гидроксида при этом протекает в очень малой степени. В присутствии карбонат-аниона очень легко образуется гидроксид алюминия, выступающий в качестве мицеллообразующей структуры, способствующей укрупнению коллоидных частиц органического вещества, их слипанию и образованию осадка, т.е. процессу коагуляции (уравнение 24):



Результаты определения величины ХПК в загрязненной воде показали, что начальная величина данного показателя составляла  $2400 \text{ мгО/дм}^3$ .

При проведении коагуляции при значении  $pH = 8$  после добавления соды до заданного значения водородного показателя к раствору был добавлен сульфат алюминия массой  $0,75 \text{ г}$ . Систему отстаивали в течении  $1 \text{ ч}$ , отделяли осадок, который приобрел интенсивно-коричневый цвет, а раствор приобрел бледно-желтую окраску. Определение ХПК после очистки показало, что величина окисляемости составила  $1200 \text{ мгО/дм}^3$ , что лишь в  $2$  раза ниже начального значения.

В следующем опыте доза коагулянта была увеличена до  $1,1 \text{ г}$ . Фильтрат после очистки представлял собой прозрачный бесцветный раствор. В данном случае величина ХПК снизилась до значений

400 мгО/дм<sup>3</sup>, что 6 раз ниже исходного значения. При увеличении массы коагулянта до 1,5 г степень очистки также не превышала 6.

Коагуляцию с использованием хлорида железа (III) проводили при рН = 9,5, до значения которого раствор довели с помощью соды. Массы коагулянта оставались такими же, как в предыдущих опытах. Сначала к полученному раствору добавляли 0,75 г кристаллической соли железа. После коагуляции раствор отфильтровывали и определяли величину ХПК, значение которого после очистки составило 2200 мгО/дм<sup>3</sup> (уменьшение от исходного значения в 1,1 раз). Затем доза добавляемого коагулянта была увеличена до 1,1 г, и после очистки величина окисляемости составила 1400 мгО/дм<sup>3</sup>, что в 1,7 раз меньше исходного значения. При проведении коагуляции с применением 1,5 г хлорида железа (III) и последующей очистки величина ХПК снизилась до 0 мгО/дм<sup>3</sup>, что соответствует полной очистке воды от растворимых гуматов. При этом стоит отметить в качестве недостатка, что вода после очистки сохраняет коричневую окраску, что связано с растворением в ней избыточной соли железа.

Следующим этапом исследовалась эффективность очистки воды смесью коагулянтов. Процесс коагуляции проводили при значении водородного показателя рН = 9 с использованием 1,5 г смеси сульфата алюминия и хлорида железа (III). Массы коагулянтов использовались в соотношении 1:1, т.е. по 0,75 г. После очистки величина ХПК составила 0 мгО/дм<sup>3</sup>, что показывает полную очистку исследуемой воды.

Обобщенные результаты изменения величины ХПК при использовании различных коагулянтов приведены на рисунке 4:

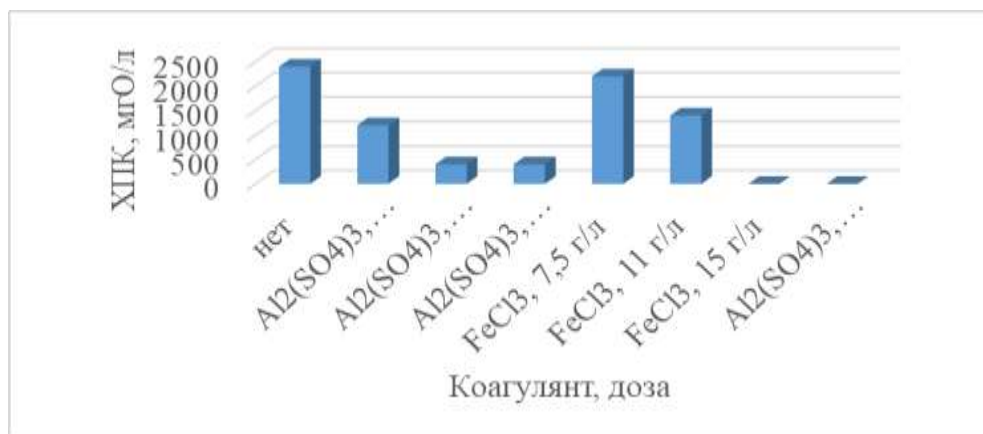


Рисунок 4 – Изменение величины ХПК при проведении коагуляции солями железа и алюминия

При использовании оксихлорида алюминия в дозе 7 г/дм<sup>3</sup> показано, что полная очистка достигается при нейтральных рН, а в кислой и щелочной средах снижение ХПК незначительно отличается, составляя 3–3,5 раза. Результаты изменений величины ХПК с использованием оксихлорида алюминия при разных значениях рН приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение величины ХПК при очистке воды с помощью оксихлорида алюминия при разных значениях рН

Величина рН	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	
	Загрязненная вода	Вода после очистки
3,0	225	80
7,0		0
10,0		64

Таким образом, эксперимент показал, что наибольшей эффективностью в качестве коагулянта обладают хлорид железа (III), смешанный коагулянт, а также оксихлорид алюминия.

Также исследовано влияние на эффективность очистки степени дисперсности коагулянта – гидроксида железа (III). Для этого использовали гидроксид разных вариантов получения:

- 1) мелкодисперсный осадок после гидролиза хлорида железа;
- 2) надосадочный коллоидный раствор после гидролиза, предположительно содержащий нанодисперсный гидроксид;

3) крупнодисперсный осадок реакции хлорида железа (III) со щелочью.

В качестве сравнения проводилась коагуляция с использованием насыщенного раствора хлорида алюминия (III).

Для достижения коагуляции процесс проводили, создавая щелочную среду добавлением карбоната натрия до значения  $pH = 9,5$ . После добавления в систему коагулянтов ее выдерживали в течении суток при комнатной температуре и затем фильтровали.

После фильтрации наблюдается видимое, практически полное обесцвечивание воды. Остаточная окраска, которая наиболее характерна для растворов при использовании нанодисперсного гидроксида, может быть обусловлена частичным растворением соединений железа в воде. В связи с этим в очищенных растворах проводилось определение двух показателей ХПК и количественного содержания  $Fe^{3+}$ . Результаты определения ХПК показали, что начальная величина загрязненной пробы воды составляла  $4800 \text{ мгО/дм}^3$ .

Для проведения очистки воды с использованием коллоидного раствора, содержащего наноразмерные частицы гидроксида железа (III) и образовавшегося над осадком в результате гидролиза, к загрязненной пробе добавили  $16 \text{ см}^3$  коллоидного раствора. В результате наблюдали выпадение неводного осадка, который после фильтрации задерживался на фильтре, фильтрат обесцвечивался, однако приобретал желтоватую окраску. После анализа очищенной данным способом воды величина ХПК пробы составила  $640 \text{ мгО/дм}^3$ , что в 7,5 раз ниже исходного значения.

Очистка воды мелкодисперсным гидроксидом железа, полученным в результате гидролиза, проводился путем добавления к загрязненной воде полученного осадка. После фильтрации на фильтре остается также неводный осадок, а фильтрат полностью обесцвечивается. Анализ очищенной воды показал, что величина ХПК не изменяется по сравнению с исходным значением ( $4800 \text{ мгО/дм}^3$ ).

Для исследования эффективности крупнодисперсного осадка гидроксида, полученного осаждением щелочью, в загрязненную пробу вносили 1,5 г осадка. На фильтре остается обводненный осадок, что уменьшает количество очищенной воды. Полученный раствор также не имеет цвета. Величина ХПК в данном случае составила 4480 мгО/дм<sup>3</sup>, что соответствует очистке воды примерно в 1,1 раза.

Очистка с использованием насыщенного раствора хлорида железа (III) проводилась путем введения 3,5 см<sup>3</sup> последнего в загрязненную пробу. В результате на фильтре образуется сильно обводненный осадок, фильтрат обесцвечивается, но при фильтровании происходят большие потери воды за счет ее поглощения в осадок. Анализ полученной величины ХПК, равной 4640 мгО/дм<sup>3</sup>, показал снижение загрязнения примерно в 1,03 раза.

Анализ полученных результатов показал, что наибольшая степень очистки (в 7,5 раз) достигнута при использовании коллоидного раствора, содержащего наноразмерный гидроксид железа (III). Использование хлорида железа и осажденного щелочью гидроксида показали близкие результаты снижения ХПК в 1,1 раза, а использование мелкодисперсного гидроксида вообще не привело к изменению этого показателя.

При проведении очистки с использованием любого из предложенных коагулянтов наблюдается обесцвечивание растворов, но величина ХПК в большинстве случаев практически не меняется, что может быть связано с присутствием в системе хлорид-ионов, проявляющих себя как восстановители. В связи с этим нами проведен контрольный опыт по определению значения ХПК раствора с используемой в опыте концентрацией хлорида железа (III), незагрязненного органическим веществом. Величина ХПК в данном случае составила 3200 мгО/дм<sup>3</sup>, что свидетельствует о том, что в системе действительно происходит окисление хлорид-ионов. Следовательно, с учетом влияния хлоридов, в воде, очищенной хлоридом железа, наблюдается снижение величины ХПК от органического вещества до значения 1440 мг/дм<sup>3</sup>, что говорит об очистке в 3,3 раза. Данный

результат в 2,3 раз ниже, чем в случае использования нанодисперсного гидроксида даже без учета в последнем влияния хлорид-анионов.

Обобщенные результаты изменения ХПК при использовании гидроксидов различной степени дисперсности (с учетом поправки на присутствие хлорид-анионов) приведены на рисунке 5:

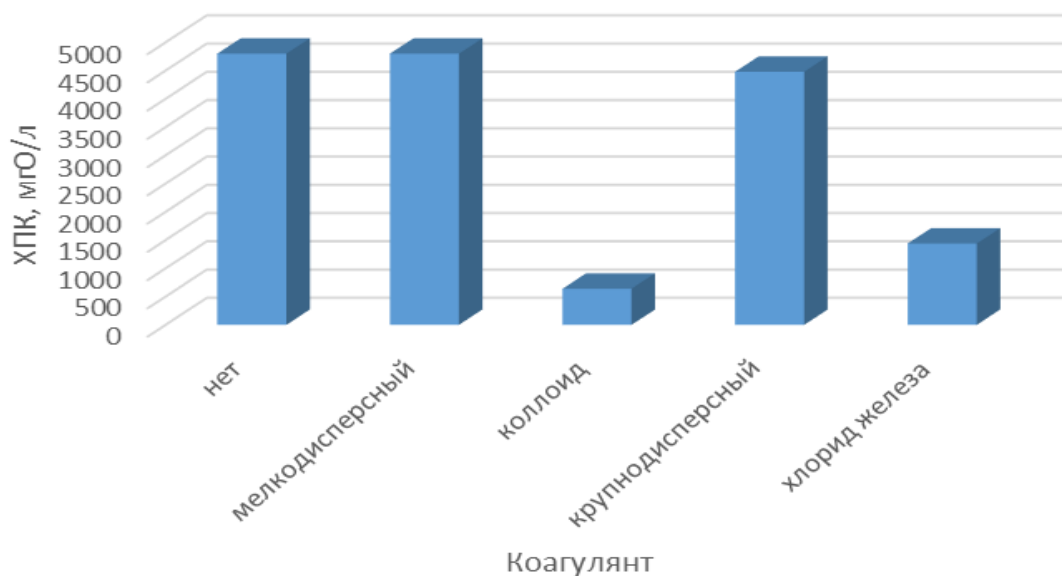


Рисунок 5 – Изменение величины ХПК при проведении коагуляции гидроксидом железа (III)

Можно выделить еще одно преимущество использования для очистки нанодисперсного гидроксида: в данном варианте очистки наблюдается образование плотного необводненного легко отделяемого на фильтре осадка. При использовании же остальных форм образовывались обводненные осадки, что приводит к потере воды.

Результаты анализа содержания  $Fe^{3+}$  в образцах воды после очистки приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание железа в воде после очистки с применением гидроксида железа разной степени дисперсности

Коагулянт	Содержание $Fe^{3+}$ , мг/л
Мелкодисперсный $Fe(OH)_3$	0,004
Коллоидный $Fe(OH)_3$	2,5
Крупнодисперсный $Fe(OH)_3$	0,016
$FeCl_3$	0,4

Полученные результаты показывают, что, несмотря на большую степень очистки от органического вещества, применение нанодисперсного гидроксида железа приводит к большему вторичному загрязнению воды железом, что ограничивает применение данного коагулянта.

### 2.1.2 Очистка воды от растворимых гуматов методом адсорбции

При проведении исследования очистки воды от органического вещества методом адсорбции в качестве адсорбента использовали древесный уголь. Древесный уголь перетирали в ступке, помещали на фильтр и пропускали через полученный слой исследуемый раствор.

На первом этапе уголь промывали дистиллированной водой и помещали на фильтр. После пропускания исследуемой загрязненной воды через полученный фильтр сохранялась коричневая окраска раствора, но величина ХПК снизилась до 200 мгО/дм<sup>3</sup> (в 12 раз ниже исходного значения), что показывает, что древесный уголь в себе содержит различные органические примеси, которые при фильтрации попадают в исследуемый раствор.

В следующем опыте использовали уголь, промытый разбавленной серной кислотой, при пропускании через который раствор стал прозрачным, что объясняется тем, что серная кислота окислила примеси, содержащиеся в угле. Величина ХПК в данном случае снизилась до 600 мгО/дм<sup>3</sup>, т.е. уменьшилось в 4 раза от исходного значения. Большие значения ХПК по сравнению с экспериментом с использованием угля, промытого водой, могут быть связаны с тем, что серная кислота окисляет органические вещества угля до более простых органических соединений, которые легче окисляются дихроматом.

Таким образом, эксперимент показал, что метод адсорбции с применением угля может быть ограниченно применим в практике очистки вод от органических соединений: несмотря на снижение величины ХПК, может происходить вторичное загрязнение водной среды органическими



веществами – компонентами угля. Вариантом решения данной проблемы может стать поиск методов предварительной углеподготовки для очистки сорбента от примесей органических веществ, вымываемых водой.

## 2.2. Очистка вод, загрязненных карбамидом

Другой задачей работы явилось сравнение эффективности очистки вод, загрязненных карбамидом, как примером распространенного органического удобрения, вынос которого в водную массу возможен с сельскохозяйственных полей.

Первый этап работы предполагал выбор метода очистки, позволяющего удалить мочевину из загрязненных вод. При этом, необходимо было соблюдать два требования:

1) используемый способ должен обладать экологической рациональностью;

2) необходимо, чтобы используемый способ мог быть использован в школьной химической лаборатории для возможности дальнейшей реализации в научно-исследовательской и проектной деятельности школьников.

Анализируя литературный материал о способах производства мочевины и используемых на практике методах очистки вод от азотсодержащих соединений, установлено, что наиболее распространенными на практике методами являются биологическая очистка и адсорбционные методы. Но адсорбционные методы, характеризующиеся экологичностью (использование природных глин и цеолитов и их регенерации), обладают эффективностью только при создании большого адсорбционного объема за счет особого устройства адсорбционных колонн, определенного режима подачи и отвода вод, регулировки системы промывки [31]. Создание таких установок в школьной лаборатории достаточно осложнено технологически.

Применение коагуляционной очистки в данном случае нельзя считать экологически обоснованным, так как высокая водорастворимость мочевины вызывает затруднения при обеспечении отделения ее от раствора на коллоидной матрице. Тогда для обеспечения достаточной степени очистки будет необходимо использовать достаточно большое количество коагулянта, вследствие чего система, очищаясь от мочевины, будет загрязняться соединениями алюминия или железа, а также изменять значение pH водной среды, отклоняясь от нейтральных значений.

Применение биологической очистки также затруднено, так как система «активный ил», используемая в аэротенках, требует постоянного поддержания питательной среды, создания особых условий аэрации. Кроме того, отработанный активный ил не может быть регенерирован, а подлежит утилизации, что сложно реализовать в рамках школьной лаборатории.

С учетом этого выбор был остановлен на химических и биохимических методах очистки. Опираясь на изучение химических свойств мочевины было выдвинуто предположение о том, что обе группы этих методов должны базироваться на свойстве мочевины вступать в реакцию гидролиза с образованием углекислого газа и воды, преобразующихся в водном растворе в соли аммония.

В качестве другого способа очистки, основанного на химических свойствах мочевины, можно предположить разложение мочевины, протекающее через стадию диазотирования (уравнение 25):



Но данный вариант был отклонен, так как проведение процесса диазотирования, связано с использованием нитритов, поступление которых в водоемы может создать экологические проблемы, еще более значимые, чем загрязнение мочевиной.

Процесс гидролиза может катализироваться как в кислой, так и в щелочной среде, а также легко протекает в биологических системах, катализируясь ферментом – уреазой.

Механизмы гидролиза по первой аминогруппе в кислой и щелочной средах представлены на рисунках 6, 7.

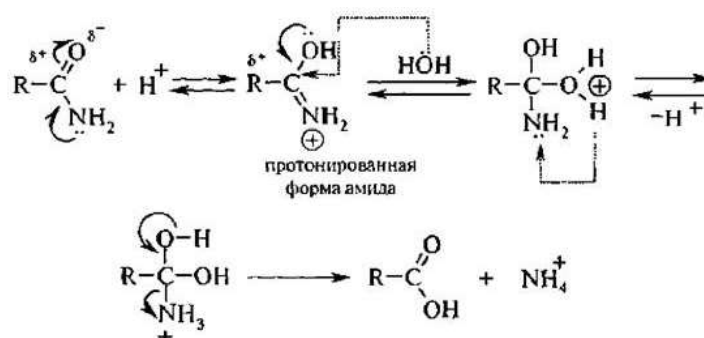


Рисунок 6 – Механизм кислотного гидролиза амидов карбоновых кислот

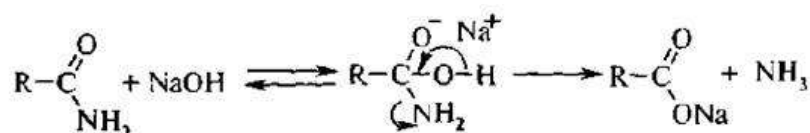


Рисунок 7 – Механизм щелочного гидролиза амидов карбоновых кислот

В случае мочевины ( $R = \text{NH}_2$ ) гидролиз протекает далее по второй аминогруппе, приводя при кислотном гидролизе к образованию угольной кислоты, распадающейся до углекислого газа, а в случае щелочного гидролиза – к образованию формиата.

Анализ условий каталитического гидролиза мочевины приводит к предположению о том, что для достижения цели нашей работы более логично использовать вариант щелочного гидролиза. Применение кислоты как катализатора может привести к закислению воды, что не соответствует принципам рационального природопользования. Кроме того, при кислотном гидролизе в растворе сохраняются соли аммония, что потребует проведения дополнительной очистки для обеспечения полноты удаления соединений азота.

Таким образом, щелочной гидролиз мочевины был выбран в качестве одного из реализуемых способов. При этом, для создания щелочной среды был выбран гидроксид кальция, как менее агрессивный реагент по сравнению с гидроксидами щелочных металлов, а также по причине образования в процессе нерастворимого карбоната кальция. При таких условиях образующийся аммиак не будет связываться в соли аммония, а будет удаляться из системы при нагревании.

В качестве второго варианта очистки выбран ферментативный гидролиз мочевины при использовании уреазы (мочевина амидогидролазы) – гидролитического фермента группы амидаз, катализирующего процесс минерализации органического азота путем расщепления мочевины до углекислого газа и воды. Уреаза представляет собой никельсодержащий металлофермент, при взаимодействии с которым молекула мочевины встраивается в его структуру, связываясь с активным центром. В результате происходит разрыхление связей в молекуле мочевины, снижение энергии связей и их разрыв.

Уреаза выступает в качестве суперэффективного катализатора гидролиза мочевины, приводя к снижению энергии активации в 3 раза, что приводит к увеличению скорости процесса в  $10^{14}$  раз [21]. Кроме того, применение каталитических процессов, особенно, перенос природных ферментативных процессов на производственные системы – одно из основных направлений современной зеленой химии, направленной на обеспечение экологической безопасности производства, что соответствует поставленной задаче. Во многом это связано с высокой специфичностью и селективностью ферментативных процессов, а также с их протеканием в мягких условиях без дополнительных затрат энергии. Так, уреазы обладают абсолютной специфичностью, расщепляя только мочевины и не действуя на другие субстраты. Это свойство нашло практическое применение для обеспечения вытеснения нефти из нефтяного пласта путем газообразования за счет гидролиза мочевины.

Стоит также отметить доступность уреазы: она распространена среди микроорганизмов (как сапрофитов, так и патогенных), высокой активностью уреаз характеризуются семена многих популярных растений: соя, конский боб, арбуз, тыква, кабачок. Уреазы в достаточно больших количествах обнаружены в свекольной массе, в отходах жизнедеятельности домашних животных. Использование растительного сырья также соответствует принципам зеленой химии, что связано с возобновляемостью данного ресурса.

Таким образом, в качестве второго способа очистки был выбран ферментативный гидролиз мочевины с использованием уреазы. В качестве источника уреазы выбраны арбузные семечки, которые предварительно были растерты для разрушения защитных семенных оболочек и клеточных стенок, что обеспечивает доступность фермента для субстрата. Поскольку фермент представляет белковую структуру, дезактивирующуюся при повышении температуры выше 40° С в результате денатурации белковой молекулы, процесс проводили при температуре, не превышающей 30° С.

Результаты количественного определения мочевины показали, что массовая концентрация загрязнителя в начальном растворе составила 2,1 г/дм<sup>3</sup>.

Для очистки воды от мочевины по первому методу к 50 см<sup>3</sup> загрязненной воды прибавили 10 мг высушенного оксида кальция. Колбу закрывали обратным холодильником и кипятили на песчаной бане в течение 1 часа.

В ходе процесса протекает гидролиз мочевины в щелочной среде, сопровождающийся образованием осадка карбоната кальция, а из раствора при кипячении удаляется образующийся аммиак (уравнение 26):



По окончании кипячения раствор отстаивали, доводя до комнатной температуры и отфильтровывали через бумажный фильтр карбонат кальция. От фильтрата отбирали аликвоту раствора объемом 10 см<sup>3</sup> и

проводили количественное определение мочевины аналогично первому опыту.

Содержание мочевины в полученном после гидролиза растворе составило 0,9 г/дм<sup>3</sup>, что в 2,3 раза ниже исходного значения.

Для проведения ферментативного гидролиза с использованием уреазы 0,82 г арбузных семечек, растолченных в ступке для разрушения клеточных стенок, добавили к 50 см<sup>3</sup> исследуемой загрязненной воды. Смесь перемешали, суспензию нагревали на водяной бане с обратным холодильником при температуре не выше 30°C в течение 1 часа. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр для удаления растительных остатков. От фильтрата отбирали аликвоту объемом 10 см<sup>3</sup> и определяли в ней количественное содержание мочевины также, как в первом опыте.

Результаты анализа показали, что содержание мочевины в растворе после очистки составило 0,3 г/дм<sup>3</sup>, что в 7 раз ниже исходного значения и в 3 раза ниже, чем при очистке с помощью щелочного гидролиза.

Сравнительные результаты определения количественного содержания мочевины в исходном растворе и в растворах после очистки двумя методами приведены на рисунке 8.

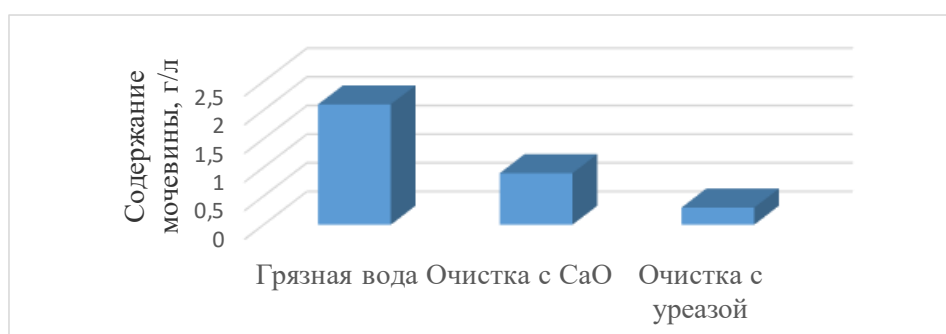


Рисунок 8 – Количественное содержание мочевины в воде до и после очистки

Таким образом, сравнение полученных результатов показывает, что ферментативный способ очистки воды от мочевины проявляет эффективность в 3 раза выше по сравнению с очисткой щелочным гидролизом. Кроме того, следует отметить такое преимущество

ферментативного гидролиза, как его протекание в мягких условиях без дополнительных затрат энергии (температура 30° С) по сравнению со щелочным гидролизом, реализуемым при кипячении (100° С).

#### Выводы по второй главе

1. При очистке вод от гуматов, как представителей органических загрязнителей, методом коагуляции высокую эффективность проявляют сульфат алюминия, хлорид железа (III), оксихлорид алюминия и смесевые коагулянты. Условием коагуляции является щелочная среда, за исключением оксихлорида алюминия, проявляющего активность во всех диапазонах рН при наибольшей эффективности в нейтральной среде.

2. Наибольшую эффективность при очистке вод от органических загрязнителей метод коагуляции проявляет с использованием в качестве коагулянта хлорида железа (III), смеси коагулянтов и оксихлорид алюминия.

3. Высокую эффективность при очистке методом коагуляции проявляет наноразмерный гидроксид железа (III). Преимуществом его использования является также образование маловодного осадка после коагуляции, что снижает потери очищенной воды. Недостатком использования является большая степень вторичного загрязнения воды железом, что является основой для ограничения использования данного коагулянта.

4. Высокую эффективность при очистке демонстрирует сорбционный метод с использованием древесного угля, но при этом наблюдается вторичное загрязнение водной массы органическими составляющими угля, что ограничивает применение данного метода.

5. Метод гидролитического разложения мочевины может рассматриваться как один из способов очистки сточных вод от загрязнения мочевиной. При этом ферментативный гидролиз демонстрирует более

эффективные результаты при одновременном обеспечении соответствия принципам зеленой химии.



### **ГЛАВА 3. ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ВОДЫ И СПОСОБОВ ЕЕ ОЧИСТКИ В ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

#### **3.1. Возможные формы реализации проектной деятельности обучающихся**

Обновленный ФГОС уделяет особое внимание необходимости использования в образовательном процессе технологий системно-деятельностного подхода, в основе которого лежит уход от традиционной коллективной модели развития знаний, умений и навыков с доминирующей репродуктивной деятельностью обучающихся и конечной количественной оценкой результата. Системно-деятельностный подход предполагает ориентацию на результаты образования как системообразующий компонент Стандарта, где в качестве основной цели и итога развития личности обучающегося является познание и освоения мира на основе усвоения универсальных учебных действий [61].

Проектная деятельность обладает яркой личностно-ориентированной направленностью, предоставлении обучающимся возможности самостоятельного приобретения знаний в процессе решения реалистических задач или проблем, требующего интеграции знаний из различных предметных областей. В основе метода проектов лежит развитие познавательных навыков, умений самостоятельно конструировать свои знания, ориентироваться в информационном пространстве, мыслить нестандартно, критически и творчески. При этом учителю отводится роль наставника и консультанта, сопровождающего деятельность ученика, направляющего его в нужное русло и корректирующего деятельность для получения требуемого образовательного результата [38].

Основная особенность проектной деятельности – создание продукта, то есть результат деятельности должен быть заранее запланированным, реальным, достижимым в указанные сроки с использованием

определенных имеющихся ресурсов или ресурсов, полученных в ходе самого проекта. Таким образом, в основе деятельности лежит постановка проблемы, на решение которой направляется весь имеющийся в наличии потенциал.

Распространенной формой проектной деятельности является выполнение группового проекта, который направлен на воплощение некоторой общей идеи одним небольшим коллективом. В этом случае каждая микрогруппа решает свою «узкую» задачу, а объединение полученных результатов приводит к достижению целей общей идеи. Групповая форма направлена на развитие коммуникативных качеств: обучающиеся высказывают свои мнения, обсуждают, договариваются, принимают решения, что обеспечивает взаимодействие детей и объединяет их усилия к достижению общей цели. Однако, даже в групповом проекте необходимо обеспечивать индивидуальный подход к каждому учащемуся, посредством заданий, соответствующих их индивидуальным и возрастным особенностям, уровню их знаний и умений. Следует постепенно усложнять содержание работы для каждого участника проекта для более совершенного развития навыков и умений обучающихся [8]. К преимуществам использования групповой формы стоит отнести:

- формирование навыков сотрудничества, умения проявлять гибкость, видеть точку зрения другого, идти на компромисс ради общей цели;
- распределение обязанностей (каждый участник группы может проявить свои сильные стороны и интересы);
- возможность обогащения опытом других участников, видеть наиболее эффективные стратегии поведения и учебной деятельности;
- при успешном взаимодействии может подняться статус отдельных учащихся в группе сверстников.

Главным недостатком групповой формы проектной деятельности является уклонение учащихся от выполнения проекта и проявление ими

очень низкой активности, в результате работа над проектом перекладывается на инициативных учеников в группе. Также групповой проект труднее координировать и оценивать, не всегда получается точно оценить вклад каждого участника группы. При данной форме работы также отсутствует возможность получения разностороннего опыта при разработке каждого этапа проекта [12].

Индивидуальный проект – форма, реализуемая обучающимся самостоятельно под руководством наставника по выбранной теме в рамках одного или нескольких изучаемых учебных предметов в любой области деятельности (информационно-познавательной, исследовательской, социальной, творческой). Индивидуальный проект выполняется обучающимся в течение одного года в рамках самостоятельной работы, специально отведенной учебным планом, и должен быть представлен в виде завершеного исследования или разработанного продукта, что зависит непосредственно от типа реализуемого проекта. Так, для исследовательских проектов продуктом может выступать установленная зависимость, для информационно-познавательных – разработка буклетов. Данная форма имеет следующие преимущества [53]:

- формирование самостоятельности, личной инициативы, ответственности, настойчивости, активности;
- получение наиболее полный и разносторонний опыт проектной деятельности на всех этапах работы;
- итоговая оценка наиболее полно отражает качество работы автора.

К недостаткам данной формы стоит отнести отсутствие опыта группового сотрудничества и возможности обогащаться опытом других, видеть более эффективные стратегии работы.

### 3.2. Реализация группового проекта «Способы очистки воды от органических загрязнителей»

На сегодняшний день одним из важнейших объектов хозяйственной деятельности человека выступает вода, без участия которой невозможна реализация ни одного из направлений жизни человека. Возрастающий уровень водопотребления приводит к усилению негативного антропогенного воздействия на водные объекты. В связи с этим актуальными являются разработка и реализации наиболее эффективных технологий восстановления водного ресурса. Следует отметить, что ученики понимают практическую значимость воды в жизни каждого человека, в связи с чем школьные проектные работы, направленные на исследование водных объектов, набирают все большую популярность.

В качестве варианта групповой формой проектной работы нами разработан вариант группового проекта «Способы очистки воды от органических загрязнителей», который может быть реализован с обучающимися 11 класса в формате внеурочной работы. Проект рассчитан на шесть академических часов в группе на 10-15 человек [12].

Одним из приемов сопровождения проектной деятельности обучающихся является постановка перед ними ситуационной задачи, решение которой нацелено на определение темы проекта и его реализации. В связи с этим, перед участниками проекта ставится ситуационная (проблемная) задача.

Условие задачи: на одном из предприятий по очистке бытовых сточных вод произошла авария, которая привела к сбросу загрязненной воды в ближайший водоем. Водоем используется в системе питьевого водоснабжения. Необходимо определить, какой из методов будет наиболее эффективным для очистки данной воды от сброшенного в нее органического вещества бытовых сточных вод?

Решение данной задачи позволяет исполнителям предложить свои варианты тем, которые раскрывают сущность выполняемой работы, определить цель проекта и задачи, направленные на ее реализацию. Целью проекта в данном случае является установление эффективного способа очистки воды от органических загрязнителей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- познакомиться с методами, используемыми для очистки воды от органических соединений;
- провести очистку загрязненной воды используемыми способами и определить ее эффективность;
- сравнить результаты, полученные при очистке воды разными способами и сделать вывод о наиболее эффективном методе.

Для реализации проектной работы аудитория делится на шесть групп. Каждая группа получает комплект материалов, включающий технологическую схему очистки водопроводной воды и выдержки из различных литературных источников, в которых описаны способы очистки воды от органических загрязнителей. После ознакомления с материалами, их анализа и совместного обсуждения исполнители приходят к выводу о распространенности применения для очистки вод от органических загрязнителей таких методов, как коагуляция и адсорбционная очистка. На данном этапе реализуется самостоятельный поиск путей решения поставленных задач, а также формируются навыки смыслового чтения, как важнейшего приема, развивающего исследовательские умения.

В комплект раздаточного материала помимо основных теоретических материалов также входит методика определения показателя качества воды – химическое потребление кислорода (бихроматная окисляемость, или ХПК), выступающая в качестве одного из показателей, характеризующих количественное содержание органического вещества в

воде. После ознакомления с методикой проводится обсуждение, в рамках которого выделяются основные этапы выполнения работы:

- 1) определение количественного содержания органического вещества в загрязненной воде;
- 2) выполнение очистки воды от органического вещества с использованием предлагаемых методов;
- 3) определение содержания органического вещества после очистки;
- 4) сравнение полученных результатов и выделение метода, показавшего наибольшую степень очистки.

После этого каждой группе предлагается выбрать один из используемых на практике методов:

- очистка путем коагуляции с использованием сульфата алюминия;
- очистка путем коагуляции с использованием хлорида железа (III);
- очистка путем адсорбции на древесном угле;
- очистка путем адсорбции на активированном угле;
- очистка путем адсорбции на препарате «Полисорб».

Еще одна группа выполняет определение содержания органического вещества в загрязненной воде и проводит контрольный опыт по определению значения ХПК чистой воды. Также данная группа получает список вопросов для теоретического обоснования практической значимости очистки воды от органического вещества:

1. В чем заключается негативная роль поступления органического вещества в водоемы?
2. В чем заключается опасность поступления органического вещества в водопроводную воду?
3. Объясните, почему в технологической схеме очистки водопроводной воды процесс коагуляции проводят раньше, чем операцию хлорирования?

4. Сточные воды бытового происхождения обогащены органическим веществом. Рассмотрите возможность их внесения на сельскохозяйственные поля для полива без предварительной очистки.

5. В какой период года природная вода нуждается в наибольшей степени очистки от органического вещества?

Для ответов на поставленные вопросы ученикам выдается методический материал из научно-популярных источников информации.

Для выполнения исследования каждая мини-группа получает оборудование и реактивы, в список которых входят: комплект лабораторной посуды (мерные, конические и круглодонные колбы, мерные пипетки, бюретку, стеклянные воронки, обратный холодильник), фильтровальная бумага, электроплитки, реактивы для проведения очистки и анализа (сухие сульфат алюминия, хлорид железа (III), карбонат натрия, растворы серной кислоты, дихромата калия, соли Мора, фенилантраниловой кислоты), а также методику выполнения очистки. В качестве модельной системы бытовой сточной воды используется раствор органического вещества, например, гумата натрия, как распространенного загрязнителя природных вод.

По завершению анализа каждой группой результаты сводятся в единую таблицу, по результатам которой строится диаграмма, позволяющая сравнить эффективность очистки при реализации каждого из предполагаемых методов. В завершение проводится обсуждение полученных результатов, а также вопросов о роли органического вещества в природных водах и необходимости очистки от него. По итогам обсуждения делаются выводы о наиболее эффективных методах, реализуемых на практике для очистки вод от загрязнений органическим веществом.

### 3.3. Варианты индивидуальных исследовательских проектов на основе изучения загрязнения вод и способов их очистки

За основу выбора темы индивидуального проекта могут быть взяты ситуационные задачи, в которых заложен проблемный вопрос, требующий выхода на определенное практическое решение. Рассмотрим один из вариантов индивидуальных проектов, направленных на решение задачи очистки загрязненной воды.

Для разработки и реализации проекта ученику предложена проблемная задача следующего содержания:

Условие задачи: мочевины получают в промышленности из аммиака и углекислого газа. Реакция обратима, равновесие смещается влево в присутствии кислот. Сточные воды производства содержат мочевины. Предложите оптимальный, по вашему мнению, способ очистки сточных вод производства мочевины.

После ознакомления с условием задачи была сформулирована тема проекта «Способы очистки воды, загрязненных при производстве карбамида». Актуальность темы связана с тем, что бурное развитие сельскохозяйственных технологий приводит к увеличению производства химических удобрений, и в первую очередь, карбамида как одного из популярных азотных удобрений. В связи с этим возникает проблема избыточного поступления азота и его соединений в водоемы, в результате чего возможна их эвтрофикация [13].

Целью предлагаемого проекта является разработка способов очистки вод от загрязнения мочевиной. При этом, данный способ должен обладать экологической рациональностью, а предлагаемый вариант должен быть реализован в условиях школьной химической лаборатории. Выполнение данного проекта требует от исполнителя реализации навыков работы с информационными источниками, способности ставить цель и задачи,



планировать ход выполнения эксперимента и его результаты и делать выводы.

На теоретическом этапе исполнитель знакомится с источниками информации, связанными с источниками загрязнения сточных вод азотсодержащими веществами, способами определения азотсодержащих соединений в воде и методами очистки вод от содержащихся в них соединений азота. На данном этапе выдвигается гипотеза о том, что к очистке сточных вод от мочевины может привести ее гидролиз. Одновременно рассматриваются другие возможные варианты, позволяющие установить преимущества гидролитического метода.

После выбора гидролитического метода определяются оптимальные условия его реализации: щелочная среда с использованием оксида кальция или ферментативный катализ. Выбор условий также проводится на основе обсуждения химических особенностей реакции гидролиза с выделением преимуществ каждого из вариантов.

На теоретическом этапе также необходимо проанализировать литературный материал для отбора метода количественного определения аммиака и солей аммония в воде, необходимого для установления степени очистки воды с его возможной реализацией в условиях школьной лаборатории.

На экспериментальном этапе необходимо реализовать выбранные методы и сделать выводы об их эффективности. На этом этапе исполнитель готовит модельный раствор мочевины и реализует очистку выбранными методами на основе разработанной методики. Задачей учителя в данном случае является корректировка действий: проверка необходимых расчетов, соблюдения правил техники безопасности при работе, правильности выполнения операций эксперимента.

В рамках педагогических практик на базе МОУ «СОШ №121 г. Челябинска», а также при работе с обучающимися МАОУ «Лицей №82 г. Челябинска», посещающими занятия НОУ секции «Химия», было

проведено сопровождение индивидуальной проектной деятельности обучающихся. Темы проектов были личностно ориентированными, при их формулировке проходили индивидуальные беседы, направленные на выявление личного интереса ученика в научном мире. Интерес к определенному вопросу часто был вызван тем, что ученик столкнулся с конкретным явлением в окружающей среде. Например, находясь на водоеме, ученик обратил внимание на появление на поверхности воды большого количества пены, что вызвало у него интерес. Это послужило основой для разработки проекта «Способы очистки воды от поверхностно-активных веществ» (приложение 4).

В итоге реализовано сопровождение индивидуальных проектных работ по нескольким темам, связанных как с очисткой вод от органического вещества, так и с сопряженными вопросами:

1. Очистка вод от загрязнений органическим веществом методом коагуляции;
2. Флотационная очистка вод, загрязненных высшими жирными кислотами;
3. Способы очистки вод, загрязненных фенолами;
4. Определение некоторых гидрохимических показателей воды реки Миасс в районе поселка Першино города Челябинска;
5. Способы регенерации картриджей кувшинных фильтров для воды.

Выполнение проектов направлено развивает метапредметные умения работать с информацией, способность целеполагания и планирования достижения результата, формулировки выводов. Результаты, полученные при выполнении проектов, удостоены призовых мест в рамках городских и региональных конференций школьников [69].

#### Выводы по третьей главе

1. Проектная деятельность выступает в качестве одного из эффективных приемов развивающего обучения, направленного на выработку

самостоятельных исследовательских умений, а также на формирование собственных интересов обучающихся.

2. Проектная деятельность, направленная на изучение загрязнения вод и способы их очистки, может быть реализована в рамках внеурочной работы как в групповой, так и в индивидуальной форме. Реализация по предлагаемым темам позволяет развивать профессиональные химические навыки, конкретизировать, расширять и углублять содержание учебного материала, в том числе, на основе принципов межпредметных связей.

3. Организация и сопровождение проектной деятельности обучающихся по темам, связанным с загрязнением вод, направлено на достижение метапредметных результатов, что подтверждается высокими результатами апробации выполненных проектов в рамках конференций исследовательских работ и проектов обучающихся.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения работы выполнен анализ литературного материала, раскрывающего особенности загрязнения природных вод органическими веществами, состав органического вещества загрязненных вод, источники и пути поступления и реализуемые на практике методы очистки загрязненных вод от органического вещества. Также проанализирован материал, описывающий варианты изучения загрязнения вод и способов их очистки в проектной деятельности обучающихся.

В рамках выполнения эксперимента при использовании медельного раствора гумата, как примера распространенного органического загрязнителя вод, проведено сравнение эффективности использования при очистке различных коагулянтов. На основе изменений величины ХПК рассмотрена эффективность коагуляции при разных значениях рН среды, при внесении разных доз коагулянта, при различной степени дисперсности коагулянта, а также возможность использования для очистки сорбционного метода с применением древесного угля.

Рассмотрена эффективность использования для очистки от мочевины гидролитического метода при щелочном и ферментативном катализе. Продемонстрирована возможность реализации данного метода и большая эффективность ферментативного процесса при одновременном обеспечении соблюдения принципов зеленой химии.

Разработан вариант реализации группового проекта и проведено сопровождение индивидуальной проектной деятельности обучающихся, включающее изучение вопросов загрязнения вод и их очистки.

По материалам работы можно сделать ряд выводов:

1. Загрязнение природных вод органическим веществом характеризуется разнообразием загрязнителей и широким спектром источников поступления. По литературным данным к наиболее эффективным

способам очистки вод от органического вещества относятся коагуляция, адсорбция и биологические методы.

2. Наибольшую эффективность очистки от гуматов продемонстрировали хлорид железа (III), оксихлорид алюминия и смесь коагулянтов. Активность сульфата алюминия зависит от pH и проявляется в щелочной среде. Для оксихлорида алюминия она проявляется в широком диапазоне pH, но наиболее высока в нейтральной среде.

3. Высокую активность в качестве коагулянта демонстрирует нанодисперсный гидроксид железа (III), но его применение ограничено опасностью вторичного загрязнения воды соединениями железа.

4. Анализ результатов, полученных при очистке вод, загрязненных мочевиной, показал, что эффективность уреазного метода в 3 раза выше по сравнению с очисткой щелочным гидролизом, а его применение соответствует принципам зеленой химии.

5. Материалы работы могут быть использованы при организации и сопровождении проектной деятельности обучающихся по темам, связанным с загрязнением вод. Сопровождение направлено на достижение метапредметных результатов, что подтверждается результатами апробации в рамках конференций исследовательских работ и проектов обучающихся.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество природных вод: кинетические и термодинамические закономерности трансформации, количественный и качественный составы / П. А. Лозовик, М. В. Зобкова, А. В. Рыжаков [и др.] // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 477. – № 6. – С. 728–732.

2. Анциферова И. В. Использование достижений нанотехнологий в экологии / И. В. Анциферова, А. И. Зенков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т. 14. – №1. – С. 107–113.

3. Арканова И. А. Разработка сорбционной технологии очистки сточных вод прачечных предприятий / И. А. Арканова, М. В. Мачинский // Столица науки. – 2019. – № 6 (11). – С. 56–65.

4. Барабаш Н. В. Биохимические методы очистки сточных вод: учебное пособие / Н. В. Барабаш. – Ставрополь : Северо-Кавказский федеральный университет, 2015. – 98 с.

5. Биохимический практикум: пособие для самостоятельной аудиторной работы студентов. Ч. 2. / Ф. Х. Камилов, Ш. Н. Галимов, Э. Ф. Аглетдинов [и др.] – Уфа : Изд-во БГМУ, 2014 – 99 с.

6. Бондаренко К. В. Исследование санитарного состояния водоемов как проектная деятельность школьников в рамках экологического образования средней школы / К. В. Бондаренко, М. В. Куркина // Инновации в науке. – 2017. – № 1 (62). – С. 57–61.

7. Булинг Е. С. Использование способов очистки воды в учебном проектировании при подготовке учителя химии / Е. С. Булинг // Методика обучения дисциплинам естественно-научного цикла: проблемы и перспективы: материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Красноярск, 21 апреля 2022 г. – Красноярск : КГПУ, 2022. – С. 34–35.

8. Булинг Е. С. Групповые проекты по очистке вод при изучении студентами вопросов прикладной химии / Е. С. Булинг // Актуальные проблемы химического образования: материалы X Всероссийской научно-практической конференции учителей химии и преподавателей вузов. – Пенза : ПГУ, 2022. – С. 161–164.

9. Булинг Е. С. Применение гидроксида железа разной степени дисперсности для очистки воды от органических веществ / Е. С. Булинг // Экология России и сопредельных территорий: материалы XXV Междунар. экол. студ. конф. / Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2022. – С. 34.

10. Булинг Е. С. Применение коагуляции для очистки вод, загрязненных гуматами / Е. С. Булинг // Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях (биология, география, химия и технология): материалы IX дистанционной Всероссийской студенческой научно-практической конференции, Саранск, 30 марта 2022 г. – Саранск : РИЦ МГПУ, 2022. – С. 83–86.

11. Булинг Е. С. Применение наноматериалов в технологиях очистки воды и возможности их реализации в учебном проектировании при подготовке учителя химии / Е. С. Булинг // Химия и химическое образование XXI века: материалы VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием / Отв. ред.: Р. И. Байчурин [и др.] – Санкт-Петербург : Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2023. – С. 190–191.

12. Булинг Е. С. Реализация группового проекта «Способы очистки воды от органических загрязнителей» при изучении прикладной химии / Е.С. Булинг // Ломоносовские чтения – 2021: материалы Всероссийской научно-исследовательской конференции с международным участием. – Старый Оскол: СТИ НИТУ «МИСиС», 2021. – Т. 1. – С. 46–49.

13. Булинг Е. С. Способ очистки вод, загрязненных мочевиной: пример исследовательского проектирования / Е. С. Булинг, Н. М. Лисун,

А. А. Сутягин // Современная химия – основа устойчивого развития: сборник материалов III Международной научно-практической конференции, Астрахань, 25–27 мая 2021 г. – Астрахань : Астраханский университет, 2021. – С. 158–161.

14. Булинг Е. С. Способы очистки вод, загрязненных при производстве карбамида / Е. С. Булинг // Современные тенденции развития науки и практики в исследованиях молодых: сборник статей по итогам научно-исследовательской работы студентов и аспирантов ЮУрГГПУ за 2020 – 2021 уч. год. – Челябинск : Южно-Уральский научный центр РАО, 2021. – С. 16–18.

15. Вертинский А. П. Современные методы очистки сточных вод: особенности применения и проблематика / А. П. Вертинский // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 1. – С. 175–182.

16. Ветошкин А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы): учебное пособие / А. Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2005. – 325 с.

17. Вода. Метод определения химического потребления кислорода: ГОСТ 31859-2012. – Введ. 01.01. 2014. – Москва: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Стандартинформ, 2014. – 7 с.

18. Воронов Ю. В. Водоотведение и очистка сточных вод: учебник для вузов / Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев. – Москва : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с. – ISBN: 5-93093-119-4.

19. Влияние водорастворимых соединений восстановленной серы на токсические свойства природных и сточных вод / Б. Н. Фрог, Ю. И. Скурлатов, Е. В. Штамм, Е. В. Вичутинская // Безопасность строительных систем. Экологические проблемы в строительстве. Геоэкология. – 2012. – № 6. – С. 105–113.

20. Гайнуллина Г. Р. Очистка сточных вод от кислот и щелочи / Г. Р. Гайнуллина, Г. Ю. Федоров // Вестник магистратуры. – 2014. – № 12 (39). – Т. I. – С. 53–55.



21. Гиззатова Г. Л. Уреаза – ключевой фермент биodeградации мочевины / Г. Л. Гиззатова, Т. А. Шипаева // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 3 (45). – Ч. 3. – С. 88–90.
22. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Часть 2. Химические процессы в гидросфере / Е. П. Гришина. – Владимир : ВГУ, 2005. – 48 с.
23. Двинских С. А. Факторы формирования и элементы химического состава поверхностных вод : учебно-методическое пособие / С. А. Двинских ; Пермский государственный национальный исследовательский университет – Пермь, 2020. – URL: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/dvinskix-factory-formirovaniya-ielementy-xim-sostava-poverxnostnyx-vod.pdf> (дата обращения 19.05.2023).
24. Емцев В. Т. Микробиология: учебник / В. Т. Емцев, Е. Н. Мишустин. – Москва : Юрайт, 2020. – 426 с. – ISBN: 978-5-534-06081-2.
25. Игнатъева Л. П. Санитарная охрана водных объектов: учебное пособие / Л. П. Игнатъева, М. О. Потапова. – Иркутск : ИГМУ, 2016. – 97 с.
26. Илюшина В. В. Современные методы очистки сточных вод / В.В. Илюшина // Современная техника и технологии. – 2017 – № 2 (66). – С. 47–54.
27. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков: учебное пособие / Д. А. Кривошеин, П. П. Кукин, В. Л. Лапин [и др.]. – Москва : Высшая школа, 2003. – 344 с. – ISBN 5-06-004266-9.
28. Инженерная экология: учебник / под ред. В. Т. Медведева. – Москва : Гардарики, 2002. – 687 с. – ISBN 5-8297-0090-5.
29. Использование мобильных приложений для фотоколориметрии в школьных исследованиях / В. В. Меньшиков, Н. М. Лисун, М. Ж. Симонина, А. А. Сутягин // Химия в школе. – 2018. – №6. – С. 43–46.
30. К вопросу применения нанотехнологий в системах водоснабжения и водоотведения / А. Б. Адельшин, А. В. Бусарев, А. С. Селюгин, Л. Р. Хисамеева // Известия Казанского государственного

архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 2 (12). – С. 217–222.

31. Карманов А. П. Технология очистки сточных вод: учебное пособие / А. П. Карманов, И. Н. Полина. – Сыктывкар : СЛИ, 2015 – 208 с. – ISBN: 978-5-9239-0659-2.

32. Карманова А. А. Загрязнение поверхностных водоемов, основные источники и загрязнители / А. А. Карманова // Международный журнал прикладных наук и технологий «Integral». – 2019. – № 1 – С. 48–59.

33. Карттунен Э. Водоснабжение: в 2 т. Т. 2 / Э. Карттунен, Т. Тухканен, Х. Киуру. – Санкт-Петербург : Новый журнал, 2005. – 688 с.

34. Климов Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с. – ISBN 978-5-9795-0910-5.

35. Кузнецов А. Е. Прикладная биотехнология : учебное пособие : в 2 т. Т. 1 / А. Е. Кузнецов, Н. Б. Градова, С. В. Лушников. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 629 с.

36. Комарова Л. Ф. Инженерные методы защиты гидросферы: учебное пособие / Л. Ф. Комарова, В. А. Сомин. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2019. – 280 с. – ISBN 978-5-7568-1319-7.

37. Лазарева Е. В. Ускорение снижения концентрации поверхностно-активного вещества в воде микрокосма в присутствии растений: инновации для фитотехнологии / Е. В. Лазарева, С. А. Остроумов // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 425. – № 6. – С. 843–845.

38. Лисичкин Г. В. Методика проектной деятельности в школьном химическом образовании / Г. В. Лисичкин // Вестник Московского университета. Серия 20. Педагогическое образование. – 2017. – № 2. – С. 60–71.

39. Логинова Е. В. Гидроэкология: курс лекций / Е. В. Логинова, П. С. Лопух. – Минск : БГУ, 2011.– 300 с.

40. Максимов С. П. Обзор методов биологической очистки сточных вод / С. П. Максимов, И. А. Алексеев // Технические науки – от теории к практике. – 2014. – № 41. – С. 95–101.

41. Максимова Е.В. Физико-химическая очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ / Е. В. Максимова, Ю. В. Прокофьева, И. А. Почиталкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. XXII. – № 9 (89). – С. 82–84.

42. Методология выбора способа очистки воды от органических соединений с использованием параметров экологического риска / А. Г. Бубнов, В. И. Гриневич, А. А. Гушин, Н. А. Пластинина // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 8. – С. 89–92.

43. Механические методы очистки сточных вод: методические указания / О. В. Колотова, И. В. Соколова, А. Б. Голованчиков – Волгоград, 2017. – 24 с.

44. Моисеенко Т. И. Феномен нарастания органических кислот в природных водах и их влияние на закисление вод / Т. И. Моисеенко, М. И. Дину // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460. – № 5. – С. 574–578.

45. Оборудование и технологии очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ / В. Н. Филиппов, А. П. Зиновьев, Г. И. Рыжов [и др.]. – Уфа : УГНТУ, 2003. – 300 с. – ISBN 5-7831-0536-8.

46. Озонирование как процесс в технологии очистки сточных вод / В. П. Ущенко, Ю. В. Попов, С. В. Павлова, Е. В. Баева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. – 2011. – № 3 (17). – С. 11–15.

47. Орлов Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие для химико-технологических и биологических специальностей вузов / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, И. Н. Лозановская. – Москва : Высшая школа, 2002. – 334 с. – ISBN 5-06-004099-2.

48. Озонирование как способ очистки сточных вод от ароматических соединений / В. П. Ущенко, Ю. В. Попов, Н. В. Воронович [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2008. – № 1(39). – С. 79–81.

49. Охрана окружающей среды в России. 2022: Статистический сборник / Росстат. – Москва : Федеральная служба государственной статистики, 2022. – 115 с.

50. Очистка сточных вод производства целлюлозы из соломы рапса / Э. Ш. Гаязова, Н. Н. Капралова, С. Н. Савельев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 12. – С. 122–124.

51. Перельман А. И. Геохимия ландшафта: учебник / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – Москва : МГУ, 1999. – 610 с.

52. Получение оксихлорида алюминия из тригидроксида алюминия и соляной кислоты / С. Р. Масакбаева, А. В. Токарева, Р. М. Несмеянова, С. Ю. Ковтарева // Наука и техника Казахстана. – 2021. – № 1. – С. 6–11.

53. Проектирование по изучению способов очистки вод в рамках работы школьного экологического лагеря / А. А. Сутягин, Н. М. Лисун, В. В. Меньшиков, Е. С. Булинг // Учебный эксперимент в образовании. – 2022. – № 3 (103). – С. 77–88.

54. Разумовский С. Д. Реакции озона с двойными связями в химии полимеров и биосистем / С. Д. Разумовский, Д. М. Лисицын // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т. 50. – № 12. – С. 2069–2081.

55. Рандольф Р. Что делать со сточными водами / Р. Рандольф. – Москва : Стройиздат, 1987. – 120 с.

56. Растворенные и взвешенные вещества в водных системах / О. В. Яровая, Я. П. Молчанова, Т. В. Гусева [и др.]. – Москва : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 92 с. – ISBN 978-5-7237-1240-9.

57. Рациональное использование водных ресурсов: учебник для вузов / С. В. Яковлев, И. В. Прозоров, Е. Н. Иванов, И. Г. Губий. – Москва : Высшая школа, 1991. – 400 с. – ISBN 5-06-001825-3.

58. Сколубович Ю. Л. Окислительные и коагуляционные методы очистки воды для питьевого водоснабжения / Ю. Л. Сколубович, Е. Л. Войтов, А. Ю. Сколубович // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 6 (46). – С. 121–125.

59. Славинская Г. В. Влияние вида коагулянта на эффективность очистки природных вод от органических веществ / Г. В. Славинская, Н. С. Кузнецова, О. В. Куренкова // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2013. – № 7. – С. 150–157.

60. Субботкин Л. Д. Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методом электрофлокоагуляции / Л. Д. Субботкин, Н. Ю. Вербицкая // Строительство и техногенная безопасность: сборник научных трудов. – 2011. – Вып. 38. – С. 96–106.

61. Сульдина Т. И. Проектная деятельность в преподавании химии / Т. И. Сульдина // Электронный научно-образовательный вестник Здоровье и образование в XXI веке. – 2017. – Т. 19. – № 10. – С. 21–27.

62. Сутягин А. А. Возможность применения гидроксида железа (III) разной степени дисперсности для очистки вод от органического вещества / А. А. Сутягин, Е. С. Булинг // Проблемы естественных, математических и технических наук в контексте современного образования : сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции, Липецк, 27-28 ноября 2022 г. – Липецк : ЛГПУ, 2022. – С. 161–165.

63. Сутягин А. А. Лабораторные работы по химии окружающей среды (химия воды): учебное пособие / А. А. Сутягин, В. В. Меньшиков, С. Г. Левина. – Челябинск : ЮУрГГПУ, 2021. – 116 с. – ISBN: 978-5-907409-84-2.

64. Технология очистки сточных вод / А. Б. Ярошевский, С. М. Романова, А. М. Мадякина, И. Т. Шайхиев – Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. – 84 с. – ISBN 978-5-7882-1892-2.

65. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей / А. О. Еремина, В. В. Головина, Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 100–107.

66. Химия воды: учебное пособие / А. В. Бочкарев, Н. Л. Багнавец, А. В. Жевнеров [и др.]. – Москва : Юрайт, 2023. – 102 с. – ISBN: 978-5-534-15455-9.

67. Шабалин В. В. Определение компонентов, растворенных органических и неорганических веществ в природных водах / В. В. Шабалин, Т. С. Рогожина // Вода и экология: проблемы и решения. – 2021. – № 1 (85). – С. 61–70.

68. Швец В. М. Органические вещества подземных вод / В. М. Швец. – Москва : Недра, 1973. – 192 с.

69. Шидловская П. К. Восстановление фильтров-кувшинов для очистки воды бытовыми химическими средствами / П. К. Шидловская // Юный исследователь: материалы научных работ победителей 58-го Городского открытого конкурса исследовательских и проектных работ учащихся 9–11-х классов Челябинского научного общества учащихся «Интеллектуалы XXI века». – Челябинск : ЮурГУ, 2021. – С. 69–71.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Методика определения бихроматной окисляемости воды (ХПК)

Реактивы и оборудование: серная кислота концентрированная; сульфат серебра; раствор фенилантраниловой кислоты в смеси с хлоридом натрия; дихромат калия, 0,4 Н раствор в серной кислоте; соль Мора, 0,2 Н. раствор; колбы конические, бюретка; колба круглодонная с обратным холодильником; «кипелки»; цилиндры мерные; пипетки мерные.

Для выполнения анализа аликвоту исследуемого раствора вносят в круглодонную колбу, добавляют 1 мг  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , приливают 20  $\text{см}^3$  раствора 0,4 Н сернокисло-хромовой смеси и кипятят на песчаной бане 10 мин от начала кипения с обратным холодильником.

По окончании кипячения содержимое колбы охлаждают, промывают холодильник дистиллированной водой, смывая промывные воды в колбу с анализируемым раствором. Переносят анализируемый раствор в коническую колбу, прибавляют несколько капель фенилантраниловой кислоты и титруют раствор солью Мора до перехода винно-красной окраски в зеленую.

Параллельно выполняют контрольный опыт, используя вместо исследуемой воды дистиллированную.

Расчет результатов определения ХПК проводят по формуле (1.1.)

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 8 \times 1000}{V_3}, \quad (1.1.)$$

где X – величина ХПК, мгО/дм<sup>3</sup>;

$V_1$  и  $V_2$  – объем соли Мора, затраченный на титрование в контрольном и исследовательском опыте, соответственно,  $\text{см}^3$ ;

$V_3$  – объем исследуемой пробы, взятый для анализа,  $\text{см}^3$ ;

N – нормальность раствора соли Мора, моль/дм<sup>3</sup>;

8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль;

1000 – коэффициент пересчета, мг/г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### Методика определения железа в растворе роданидным методом

Реактивы и оборудование: роданид калия, 10%-ный раствор; стандартный раствор соли железа (III) с содержанием  $0,1 \text{ мгFe/см}^3$ ; азотная кислота, раствор 1:1; колбы мерные  $V = 25 \text{ см}^3$ ; пипетки мерные; фотометр КФК-3.

Для построения градуировочного графика готовят рабочий стандартный раствор с содержанием  $0,04 \text{ мгFe/см}^3$  разбавлением стандартного раствора. В мерные колбы помещают 0; 0,20; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,50; 2,25; 3,35; 5,00; 7,50; 10,00  $\text{см}^3$  рабочего раствора, прибавляют 1  $\text{см}^3$  азотной кислоты, 4  $\text{см}^3$  роданида калия, перемешивают и измеряют оптическую плотность каждого раствора при 400-450 нм и толщине слоя 1 см. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптическая плотность : содержание железа (рис. 2.1).

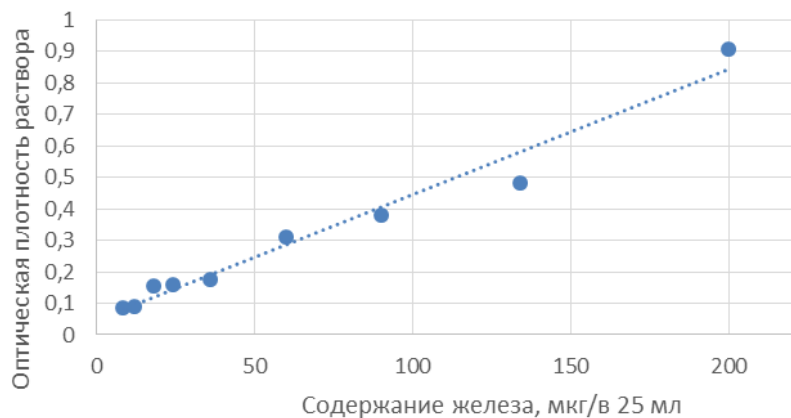


Рисунок 2.1 – Вид градуировочного графика зависимости оптической плотности раствора от содержания  $\text{Fe}^{3+}$

Для выполнения количественного анализа аликвоту пробы объемом  $20 \text{ см}^3$  помещают в мерную колбу, обрабатывают аналогично растворам для построения графика и определяют оптическую плотность в тех же условиях. На основе полученного значения по градуировочному графику определяют содержание в пробе железа.



### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

#### Методика алкалиметрического определения содержания мочевины в растворе

Реактивы и оборудование: серная кислота, растворы 0,5 Н и 0,01 Н; метиловый красный, раствор; гидроксид натрия, раствор 0,1 Н; формалин, 40 %-ый раствор; смешанный индикатор фенолфталеин и тимолфталеин, спиртовой раствор; колба круглодонная с обратным холодильником; колбы конические; бюретка.

Аликвоту исследуемого раствора объемом 10 см<sup>3</sup> помещали в круглодонную колбу, прибавляли 20 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 0,5 Н и кипятили раствор с обратным холодильником до начала выделения белых паров. Колбу охлаждали до комнатной температуры, промывали холодильник дистиллированной водой объемом 50 см<sup>3</sup>, смывая промывные воды в колбу с исследуемым раствором. К полученному раствору прибавили 3 капли метилового красного и титровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 Н до слабо-розовой окраски.

К нейтрализованному раствору прибавили 16 см<sup>3</sup> предварительно нейтрализованного щелочью до слабо-розовой окраски по фенолфталеину раствора формалина, прибавляли 3 капли спиртового раствора смешанного индикатора фенолфталеина и тимолфталеина и титровали раствором щелочи до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течении 1–2 мин.

Расчет содержания мочевины выполняли по формуле (3.1):

$$X = \frac{V_1 \times N \times 60}{V_2}, \quad (3.1)$$

где X – содержание мочевины в растворе, мг/см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> – объем щелочи, затраченный на второе титрование, см<sup>3</sup>;

N – нормальность раствора щелочи, ммоль/см<sup>3</sup>;

60 – молярная масса мочевины, мг/ммоль;

V<sub>2</sub> – объем исследуемой пробы, см<sup>3</sup>.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Пример фрагмента индивидуального исследовательского проекта  
«Способы очистки воды от поверхностно-активных веществ»

Проект выполнен обучающимся 10 класса.

Гипотеза: коагуляция, ионный обмен и флотация должны обеспечивать очистку вод, загрязненных ПАВ.

Цель работы: изучение способов очистки сточных вод от ПАВ.

Задачи:

- изучение и анализ литературы по вопросам загрязнения сточных вод ПАВ и способов их очистки;
- проведение очистки воды, загрязненной ПАВ, в лабораторных условиях с помощью методов коагуляции, ионного обмена и флотации;
- сравнение эффективности очистки воды при использовании коагулянтов с ионообменным и флотационным методами очистки.

Объект исследования: вода, загрязненная ПАВ.

Предмет исследования: методы очистки воды от ПАВ.

При выполнении работы использовались следующие методы исследования:

- метод приготовления модельных растворов;
- коагуляционный метод очистки воды;
- ионообменный метод очистки воды;
- метод окислительно-восстановительного титрования.

Практическая значимость: СПАВ входят в состав синтетических моющих средств (СМС), широко применяемых в быту и промышленности, со стоками которых могут попадать в окружающую среду, в частности в природные воды. В результате нарушается санитарный режим водоемов, гибнут водные обитатели. Определение содержания детергентов в водных объектах и снижение их концентрации является одним из направлений защиты окружающей среды.

## Экспериментальная часть

### Очистка вод от ПАВ методом коагуляции

Для исследования способов очистки воды от СПАВ приготовлен модельный раствор воды, загрязненной Fairy. Выбор загрязнителя обусловлен широким распространением содержащихся в средстве ПАВ как загрязнителей природных вод. Компоненты популярного в быту моющего средства попадают водоемы с промышленными и бытовыми стоками. Полученная система представляет собой микромодель сточных вод, загрязненных ПАВ.

Для приготовления модельного раствора  $1 \text{ см}^3$  моющего средства Fairy растворяли в  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды.

Определение эффективности очистки проводилось по изменению значения величины бихрохроматной окисляемости (ХПК) до и после очистки. Результаты анализа показали, что начальная величина загрязненной пробы составляет  $132,8 \text{ мгО/дм}^3$ .

При проведении исследования очистки воды от органического вещества методом коагуляции в качестве коагулянтов использовали сульфат алюминия и белую глину, представляющую собой смесь оксидов алюминия и кремния.

При проведении коагуляции с использованием сульфата алюминия в системе достигали  $\text{pH} = 8$  добавлением кристаллической соды. После прибавления кристаллического сульфата алюминия наблюдалось интенсивное выделение газа и выпадение осадка. Раствор перемешивали в течении 1 часа, а затем фильтровали. На фильтре отделялся белый осадок, а фильтрат представлял собой мутную беловатую жидкость. Величина ХПК в данном случае осталась неизменной от начальной, что свидетельствует об отсутствии степени очистки от ПАВ с использованием данного коагулянта.

Коагуляции с использованием белой глины проводили также при  $\text{pH} = 8$ . После коагуляции раствор отфильтровывали. Фильтрат при этом

сохранял мутность, обусловленную остатками нерастворимыми в воде оксидами алюминия и кремния. Для сравнения степени очистки был проведен холостой опыт с белой глиной. Результаты показали, что степень очистки воды с использованием в качестве коагулянта белой глины возросла в 2,9 раза.

Эксперимент показал, что наиболее эффективным коагулянтом при очистке воды от ПАВ коагуляционным методом выступает белая глина и демонстрирует степень очистки в 3 раза.

#### Очистка воды от ПАВ ионообменным методом

Исследование эффективности ионообменного метода очистки воды от ПАВ проводилось с использованием ионообменных смол. Для возможности сравнения полученных результатов загрязненную воду пропускали через ионообменные колонки, одна из которых была заполнена катионитом, а другая – анионитом.

В результате в обоих случаях наблюдалось обесцвечивание загрязненной воды, исчезновение мутности. Однако, после пропускания загрязненной воды через катионит величина ХПК не изменяется, очистка не происходит. Использование анионита приводит к уменьшению содержания ПАВ в пробе в 1,5 раза от исходного значения. Это можно объяснить тем, что в случае с катионитом не происходит обмена ионов, а с анионитом происходит обмен сульфонат-иона, содержащегося в молекулах ПАВ с гидроксид-ионом, находящемся на ионообменной смоле.

Таким образом, использование катионита для очистки воды от ПАВ невозможно.

#### Очистка вод от ПАВ методом флотации

Для проведения флотационной очистки воды от ПАВ использовали установку, представляющую собой сосуд с перегородкой, в который подавался кислород. В одну часть заливали модельный раствор и подавали кислород с использованием барботера и компрессора. В другой части собирали образующуюся пену. Процесс проводили в течение 5 часов при

тщательном перемешивании системы. По окончании флотации снимали оставшийся слой пены с очищаемой воды, перемешивали и отбирали необходимый объем пробы для анализа. Вода была прозрачной и бесцветной. По результатам ХПК содержание ПАВ уменьшилось в 1,5 раза.

Таким образом, флотация демонстрирует степень очистки воды от ПАВ, однако является длительным. Стоит отметить преимущество данного метода, связанное с экономической целесообразностью.

#### Заключение

При выполнении работы проведен анализ литературы, раскрывающий пути загрязнения сточных вод поверхностно-активными веществами, способы определения ПАВ в воде и методы очистки вод от содержащихся в них детергентов. Экспериментально рассмотрена эффективность методов очистки воды от СПАВ методами коагуляции, ионного обмена и флотации. На основании определения ХПК показана наибольшая эффективность коагуляционного, ионообменного и флотационного методов, что подтверждает гипотезу.

По материалам работы можно сделать ряд выводов, раскрывающих полноту реализации поставленных задач.

1. ПАВ являются распространенными загрязнителями сточных вод и представляют угрозу окружающей среде. Вследствие сложного строения и особенностей свойств затруднено разрушение данных веществ.

2. Распространенными методами очистки сточных вод от ПАВ являются физико-химические, среди которых большей эффективностью характеризуются методы коагуляции, ионного обмена и флотации. При проведении коагуляции следует уделять особое внимание выбору коагулянта. При ионном обмене эффективно использование анионита.

3. Коагуляционный метод очистки демонстрирует наибольшую эффективность с использованием в качестве коагулянта белой глины и является в 2 раза эффективнее флотационной и ионообменной очистки с помощью анионита. Они характеризуются средней эффективностью со

снижением степени загрязнения в 1,5 раза. Использование сульфата алюминия для коагуляции и катионита для ионного обмена невозможно, т.к. не происходит снижение загрязнения. Недостатком коагуляции с белой глиной является вторичное загрязнение нерастворимыми осадками оксидов. Преимуществом флотации – простота оборудования и выполнения, однако данный способ является длительным.