

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

С.Р. Гаджиева, Э.М. Кадырова\*

Кафедра экологической химии, Факультет экологии и почвоведения, Бакинский  
Государственный Университет, Баку, Азербайджан

### DETERMINATION OF PHENOL AND PHENOLIC DERIVATIVES IN CONTAMINATED WATERS AFTER THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

S.R. Hajiyeva, E.M. Gadirova (Department of Ecological Chemistry, Faculty of Ecology and Soil  
Sciences, Baku State University, Baku, Azerbaijan)

**Резюме.** Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрашенной промышленности, в результате лесосплава, а также со стоками гидролизной промышленности. Во время нефтепереработки в процессе каталитического и термического крекинга образуются загрязненные воды с фенольными производными, которые очень опасны для окружающей среды. Для анализа таких вод были взяты 3 образцы из точек Нефтеперерабатывающего Завода (НПЗ) и с помощью аналитических методов нами было исследовано фенольные производные в загрязненных водах.

**Abstract.** Phenols are among the most common contaminants that enter surface waters by means of sewage from oil refineries, shale processing, wood chemical, coke chemical, aniline and paint industries, as a result of rafting, and also with runoff from the hydrolysis industry. During oil refining, polluted waters with phenolic derivatives are formed at the process of the catalytic and thermal cracking, which are very dangerous for the environment. In order to analyze such waters, 3 samples were taken from the points of the Oil Refinery Plant (ORP) and by means of analytical methods phenolic derivatives were studied in contaminated waters.

**Ключевые слова:** фенол, фенольные производные, ИК-спектроскопия, водные ресурсы.

**Keywords:** phenol, phenolic derivatives, IR spectroscopy, water resources.

\* Эльмина Кадырова, к.х.н., доц., Кафедра экологической химии, Факультет экологии и почвоведения, Бакинский Государственный Университет, AZ1148, ул. З. Халилова, 23, Баку, Азербайджан, e-mail: [elmina2010@mail.ru](mailto:elmina2010@mail.ru)

**Received:** 12 September 2018; **Accepted:** 16 October 2018; **Published:** 11 December 2018.

### 1. Введение

Органические соединения, такие как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и фенолы являются глобальной экологической проблемой, поскольку они вызывают воспаление и рак человеческой кожи. Как известно, существуют два типа антропогенных источника углеводородов: это петрогенные и пирогенные источники. Петрогенные источники включают сырую нефть и

углеводородные соединения нефтяного происхождения. Пирогенные источники углеводородных соединений образуются в результате неполного сгорания органических веществ таких как нефть, дерево, уголь каменный и т.д. (Stepanovsky, 2000).

Ежегодно в океан выбрасываются около 6,1 млн. тонн нефтепродуктов, большинство из которых являются антропогенного происхождения. До того как попасть в открытое море эти нефтепродукты проходят через всю прибрежную зону (Blumer, 1976).

Каспийское море представляет очень чувствительную экосистему. За последние десятилетия под воздействием антропогенных и биохимических факторов резко ухудшилось состояние экосистем в целом, и особенно северо-восточной части моря. Наблюдения недавних лет показывают, что воды Каспия, в особенности вдоль побережья Национального парка, так же загрязнены нефтью и сточными водами (Hajiyeva, 2014). В течение последних нескольких десятилетий индустриализация и урбанизация в Каспийском регионе развивается быстро и связанное с этим увеличение углеводородов вызывает озабоченность в этом регионе (The Caspian Sea, 2011). Морская добыча нефти и аварийные разливы нефти, промышленные отходы, сточные воды, сбросы, стекающие с речной водой считаются основным источником антропогенных углеводородов в морской среде (Novikov, 2005). Предполагается, что основным источником нефтяного загрязнения в Каспийском море является промышленность (Ostroumov, 2006). Общее количество промышленного отхода выбрасываемого в Каспийское море в среднем составляет 2342,0 миллион  $m^3$  в год. Такие воды содержат 122,5 тысяч тон нефти, 1,1 тысячи тон фенолов, 9,9 тысяч тон продукты органической химии. Общее содержание углеводородов в Северо-западной части Южного Каспия было небольшим – 32-54,2 мкг/г. В этом районе вблизи нефтяных месторождений концентрация фенолов составляло 0.002-0.003 мкг/г (Korshenko & Gul, 2005). Загрязнение воды и донных отложений отмечается по всему Апшеронском полуострову, и в Бакинской бухте. Основной объем загрязнений (90% от общего) поступает в Каспийское море с речным стоком.

В сточных водах промышленных предприятий содержание фенолов может превосходить 5-10 г/л при весьма разнообразных сочетаниях, при том что предельно допустимая концентрация фенолов в питьевой воде и воде рыбохозяйственных водоемов составляет 1 мкг/л. Особенно велики концентрации фенола в стоках коксохимических заводов — до 20 г/л, а современный коксохимический завод сбрасывает в сутки в водоемы до 4-10 т фенола. По стандартам вредность по количеству фенола и его производного приведено на таблице 1.

**Таблица 1.** Стандарты вредности по количеству фенола и фенотиазина

Наименование вещества	Но по CAS	Формула	Величина ПДК (мг/л)	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
10Н-Фенотиазин	92-84-2	$C_{12}H_9NS$	1,0	общ.	4
Фенол	108-95-2	$C_6H_6O$	0,001	орг. зап.	4

Превышение естественного фона по фенолу может служить указанием на загрязнение водоемов. В загрязненных фенолами природных водах содержание их может достигать десятков и даже сотен микрограммов в 1 литре.

Присутствие фенолов в атмосферном воздухе, по исследованиям специалистов, ведет, кроме того, к заболеваниям системы кровообращения. Очень токсичным являются производные фенола: нитрофенольные соединения — нитроцен (продукт каменноугольных фенолов), динитрофенол и др. Эти соединения используют как инсектициды, фунгициды и гербициды. Влияя на окислительные процессы в тканях, они вызывают диссоциацию окислительной форсоризации, что, в свою очередь, усиливает процессы клеточного окисления, увеличивает потребность тканей в кислороде и нарушает теплопродукцию и терморегуляцию. В водоемах ПДК для фенола установлена 0,001 мг/л. Так, содержание фенолов в воде на мелководных участках Каспийского моря — одного из самых загрязненных фенолом водоема — достигало 8 мкг/л. Среднее содержание фенолов в воде Северного Каспия достигает 6 мкг/л, а характерное для вод этого района среднее значение составляет 3 мкг/л. Фенолы химически нестойки, и подвергаются в водной среде активному распаду. Процесс самоочищения воды от фенолов протекает по пути биохимического окисления под влиянием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами (Beum & Kastyushko, 1979). Простые фенолы подвержены главным образом биохимическому окислению. При концентрации более 1 мг/л разрушение фенолов протекает достаточно быстро, убыль фенолов составляет 50-75% за трое суток, при концентрации несколько десятков микрограммов в 1 литре этот процесс замедляется, и убыль за то же время составляет 10-15%. Быстрее всех разрушается собственно фенол, медленнее крезолы, еще медленнее ксиленолы. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления. Наличие нефтяного загрязнения замедляет распад фенолов, так как биodeградация нефтяных углеводородов образует собственные фенолы, увеличивая общую картину загрязнений (Varaboy, 1984).

Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. В летний период содержание фенолов падает (с ростом температуры увеличивается скорость распада). Процесс самоочищения водоемов от фенола протекает относительно медленно и его следы могут уноситься течением реки на большие расстояния, поэтому до сброса фенолсодержащие стоки подвергают достаточной очистке (Orlov *et al.*, 2002).

Как уже знаем, для избавления от фенольных соединений в сточных водах возможно применение модификации метода Клибанова с применением пероксидазы и талька. Пероксидаза деградирует фенольные соединения до полифенолов, нерастворимых в воде. При модификации этого метода, а именно при добавлении в реакционную смесь талька, происходит абсорбция нерастворимых продуктов реакции на тальке и выпадение из раствора в осадок. Благодаря этому способу возможно полное удаление фенола из раствора, а также удаление продуктов реакции. Первоначально для удаления фенольных соединений использовался поливинилпироллидин. В связи с относительной дешевизной в дальнейшем применялся тальк.

В рассмотренной статье мы анализировали сточные воды, взятые на Нефтеперерабатывающем Заводе (НПЗ). Для нас важно было, вычислить количество фенольных производных в этих загрязненных водах. Потому что, эти

воды даже после очистки сохраняют фенолы и фенольные производные в составе воды (Kushelev, 1979). После очистки эти воды сливаются в Каспийское Море и даже в малом количестве эти вредные вещества опасны для флоры и фауны Каспийского Моря и окружающей среды. Как уже знаем, именно фенольные производные очень опасны для окружающей среды, для живых организмов и поэтому, определение опасных веществ и применение методов для их уничтожения очень актуально (Parshenkov, 1976).

## 2. Практическая часть

Мы использовали ИК и хромато-масс спектроскопии для аналитического определения сточных вод взятых на Нефтеперерабатывающем Заводе (НПЗ).

Для определения фенола и фенольных производных в водных образцах был использован дихлорэтан для экстракции вод (GC-MS). После был определен фенол в пробах 1,2,3. С помощью ИК спектроскопии были получены сигналы в областях 1200-1600  $\text{см}^{-1}$  для ОН-группы. Для более точного анализа была проведена хромато-масс спектроскопия (Таб. 2).

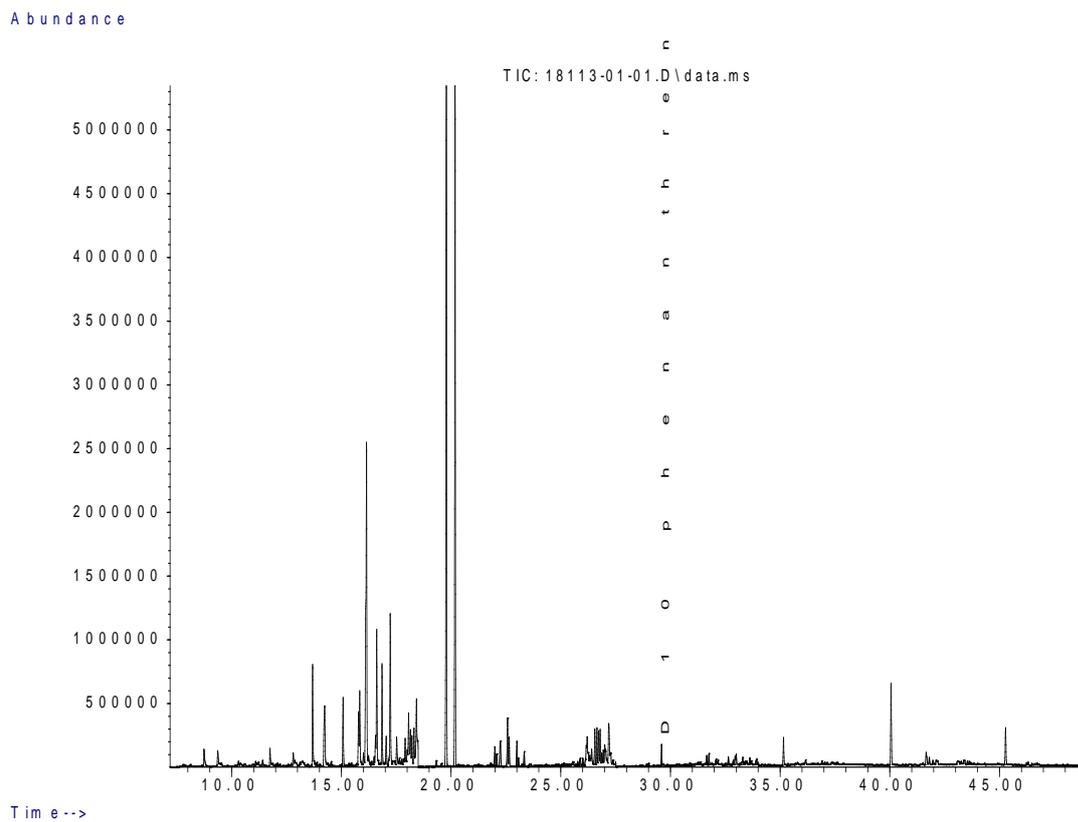
Пробы воды экстрагировались в делительной воронке. До начала экстракции водородный показатель образцов был снижен до  $\text{pH} < 4$ . В качестве растворителя использовался хлористый метилен. С целью предотвращения загрязнения экстрактов анализ образцов проводился с использованием растворителя дихлорметан (Rathburn, Scotland) с хроматографической степенью чистоты. В качестве внутреннего стандарта во все образцы были добавлены два дейтерированных полициклических ароматических соединения нафталин-d8 и фенантрен-d10 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Андовер, США). Экстрагирование проводилось трижды. Полученные экстракты были объединены в круглодонных колбах и сконцентрированы сначала на роторном испарителе при температуре водяной бани  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  до объема 5 мл, далее под тонкой струей азота. Концентрированные экстракты были перенесены в пробоотборники в объеме 1 мл.

Количественный анализ проб воды проводился на ГХ-МСД - газовом хроматографе 6890N с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5975 производства фирмы Agilent Technologies (США). Во время анализа образцов использовались растворители с хроматографической степенью чистоты.

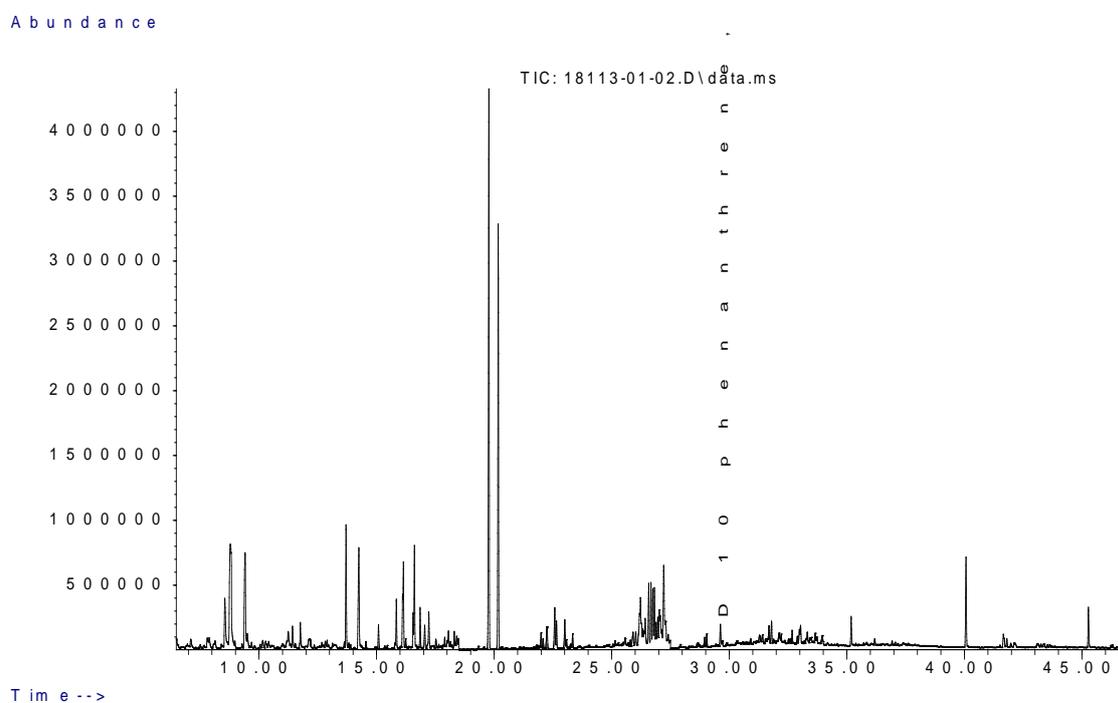
Температура инжектора	270°C
Объем вводимого образца	1 $\mu\text{l}$ (manual or automatic injection)
Газ носитель	<i>Helium</i>
Температура источника	230°C

## 3. Обсуждение результатов

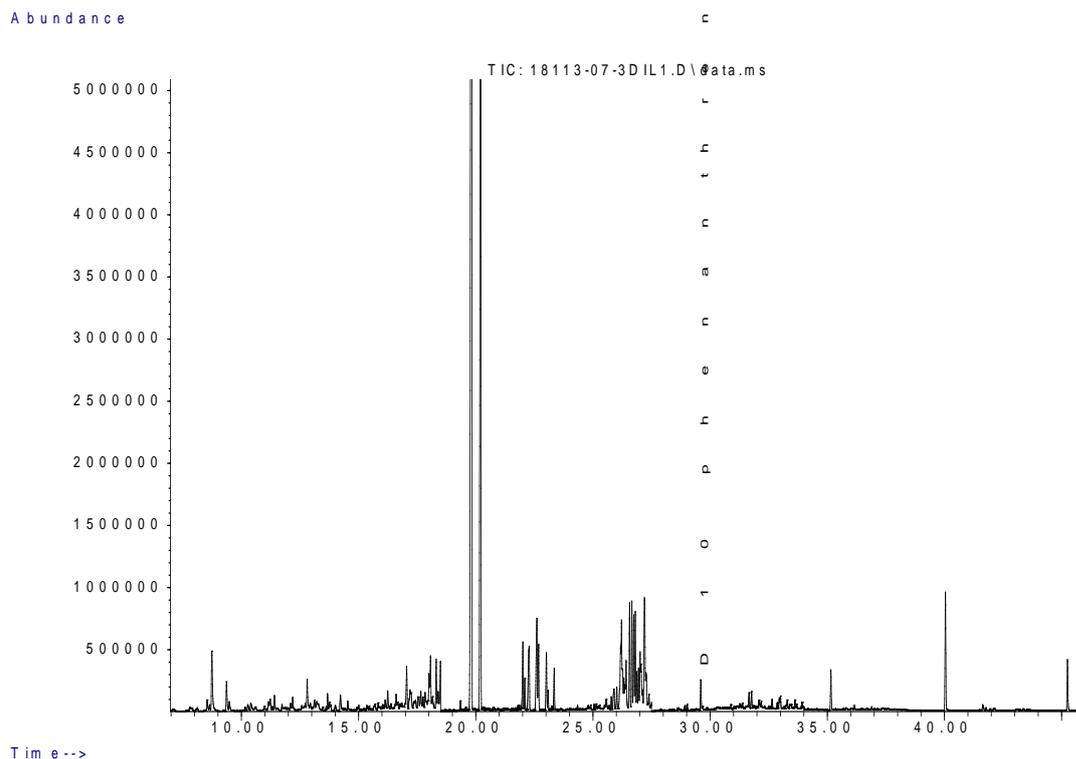
Ниже проведенных хромато-масс и ИК-спектроскопии данных образцов сточных вод: 1-18113-07; 2-18113-07; 3-18113-07.



Масс спектр образца 1-18113-07



Масс спектр образца 2-18113-07



#### Масс спектр образца 3-18113-07

Анализы были проведены с 02.07.18 по 27.07.18 числа и результаты были проведены на таблице 2.

**Таблица 2.** Количество фенола и его производных в образцах сточных вод Нефтеперерабатывающего завода

Определяемые вещества 1mkq/l=0,001mq/l	1-18113-07	2-18113-07	3-18113-07
Phenol, mkq/l	5.33	5.66	1.45
o-cresol, mkq/l	0.76	0.26	0.16
2-nitrophenol, mkq/l	0.59	0.48	0.08
2,4-dimethylphenol, mkq/l	31.99	8.71	0.20
m,p-cresol, mkq/l	20.59	3.81	0.85
2,6-dichlorphenol, mkq/l	1.14	0.67	1.80
4-chloro-3-methylphenol, mkq/l	0.63	0.43	0.69
2,4,5-TCP, mkq/l	0.48	0.28	0.18
2,4,6-TCP, mkq/l	0.14	0.04	0.25
2,3,4,6-tetrachlorophenol, mkq/l	0.27	0.18	0.002
2-methyl-4,6-dinitrophenol, mkq/l	<0.04	<0.04	<0.04
pentachlorphenol, mkq/l	0.27	0.25	0.06
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenol (Dinoseb), mkq/l	<0.08	<0.08	<0.08
Total Phenols	62.19	20.77	5.722

В анализируемых образцах (Таб.2.) количество фенола и фенольных производных возрастает: от 1,45 до 5,33-5,66 75 мкг/л. На выходах: блока №100 и блока № 200 количество фенола увеличивается; так как эти образцы были взяты на начальной стадии процесса крекинга, проводимого на Нефтеперерабатывающем Заводе.

При концентрациях 75 мг/л фенол тормозит процесс биологический очистки в водоеме, при концентрации 0,01-0,1 мг/л в мясе рыб появляется неприятный привкус; неприятный вкус и запах воды исчезают только при разбавлении фенола до концентрации 0,11 мг/л. В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Септическое действие фенола проявляется при его концентрациях выше 1 г/л; растворы, содержащие фенол в количестве менее 0,5 г/л, практически не ядовиты. Однако фенол обладает неприятным запахом, который воспринимается при концентрации 0,2 мг/л. Еще более сильным и неприятным запахом обладают хлорфенолы - они ощутимы уже при концентрации 0,001 мг/л, которая и принята как предельно допустимая в воде водоема. Предельно допустимая концентрация фенола не должна превышать 0,1 мг/мл или 1 г/л в водных ресурсах, в противном случае это серьезная угроза для флоры и фауны водных ресурсов (Sytnik et al., 1987). Поэтому, такие загрязненные воды должны очищаться несколько раз или более эффективными очищающими методами.

На выпарных установках очищают ежегодно свыше 10 млн. м<sup>3</sup> фенолсодержащих сточных вод. Эффективность извлечения фенолов при этом составляет 90-93%, а остаточные концентрации 200-300 мг/л. Очистку загрязненного фенолами пара производят в скрубберах при орошении их раствором щелочи. Образующийся при этом фенолят поступает на переработку. Выпарные установки характерны для коксохимических заводов. Как экстракция, так и выпаривание не обеспечивают остаточных концентраций фенолов, близких к ПДК, после них необходима существенная доочистка.

Более эффективны сорбционные методы очистки сточных вод от фенола. В качестве сорбентов применяют активированный уголь и некоторые промышленные стоки золу, шлаки, генераторную пыль и пр. Активированный уголь способен задерживать фенолы в количестве 20-30 г на 1 кг собственной массы, с его помощью можно получать воду, практически не содержащую фенолы. Однако срок службы активированного угля непродолжителен, а его регенерация и извлечение из него фенолов представляют известную сложность. Для этого требуется дополнительная загрузка бензола, как растворителя фенолов. Можно регенерировать загрузку пропариванием с извлечением фенола из пара щелочью. Все это делает метод сорбции фенолов на активированном угле дорогостоящим, поэтому на практике его применяют редко.

Биологическая очистка промышленных сточных вод допустима при содержании фенолов до 500-1000 мг/л и биохимическое потребление кислорода в течение 20 суток (БПК<sub>20</sub>) не более 800 мг/л для биофильтров и 1200 мг/л для аэротенков. В противном случае требуется предварительное разбавление сточных вод технической водой или бытовыми сточными водами. При этом окислительная способность биофильтров по фенолу составит 300-500 г/сутки на 1 м<sup>3</sup> загрузки, а аэротенков 1000 г/сутки на 1 м<sup>3</sup> объема. Чтобы уменьшить вредное влияние возможных залповых сбросов, рекомендуют использовать аэротенки смесители, а

также предусматривать в технологических схемах сооружения, предупреждающие прорыв сточных вод с недопустимой концентрацией фенолов на установки биологической очистки (усреднители, аварийные накопители и пр.). Эффективность биологической очистки от фенолов достигает 80-90% при остаточных концентрациях 10-50 мг/л.

Химический метод очистки сточных вод от фенолов заключается в добавлении сильных окислителей: хлора, озона. При добавлении в воду с некоторым избытком хлора гипохлористый ион реагирует с молекулами фенола и образует малеиновую кислоту. В случае недостатка хлора возможно образование хлорфенола, поэтому для надежности и полноты окисления прибегают к перехлорированию сточных вод, добавляя такое количество хлора, чтобы остаточное содержание активного хлора находилось в пределах 1-10 мг/л. При обеспечении 30-минутного контакта фенольной воды с хлором этот метод дает практически полную очистку от фенолов. Озонирование производят в барботажных колоннах при продувке воды содержащим озон газом. Как и при хлорировании, окисляться будут не только фенолы, но и другие загрязнения, поэтому для достижения приемлемой очистки от фенолов требуется значительный расход озона (1,5-3 г/л) и электроэнергии для его получения (Moodle, 2012).

В настоящее время эффективная очистка фенола и его производных осуществляется при помощи нано частиц (Hu *et al.*, 2018). В дальнейшем мы будем рассматривать эффективные и новые методы очистки фенола и его производных в сточных водах.

## Литература

- Baraboy, V.A. (1984). *Vegetable, Phenols and Human Health*. Moscow, Nauka, 1660 p. (in Russian).
- Beym, A.M., Kastyushko, V.V. (1979). Neurotropic action of phenols. Study of the biological action of anthropogenic factors polluting water bodies. Irkutsk, 143-147 (in Russian).
- Blumer, M. (1976). Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American*, 234(3), 34-45 (in Russian).
- Hajiyeva, S.R., Gadirova, E.M. Rafiyeva, RN. (2014). Methods for cleaning water contaminated with oil. *Azerbaijan Chemistry Journal*, 1, 35-38.
- Hu, X., Yu, Y., Ren, S., Lin, N., Wang, Y. & Zhou, J. (2018). Highly efficient removal of phenol from aqueous solutions using graphene oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane. *Journal of Porous Materials*, 25(3), 719-726.
- Korshenko, A. & Gul, A.G. (2005). Pollution of the Caspian Sea. In *The Caspian Sea Environment* (pp. 109-142). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kushelev, V.P. (1979). *Conservation of nature from pollution industry emissions*. Moscow, Khimiya (in Russian).
- Novikov, Yu.V. (2005). *Ecology of the Environment and Man*. Moscow, Mir, 347 p. (in Russian).
- Orlov, D.S., Sadovnikova, L.K., Lozanovskaya, I.N. (2002). *Ecology and protection of the biosphere during chemical pollution*. Textbook, Moscow, Visshaya Shkola, 334p. (in Russian).
- Ostroumov, S.A. (2006). Problems of environmental safety of water sources. *Ecological systems and devices*, 5, 17-20 (in Russian).
- Parshenkov, S.A. (1976). *Chemical production and nature conservation*. Moscow, Znanie (in Russian).

- Stepanovsky, A.S. (2000). General Ecology: Textbook. Moscow, UNITI, 510 p. (in Russian).
- Sytnik, K.M., Brion, A.V., Gordetsky, A.V. (1987). Biosphere, ecology, nature conservation. Kiev, Naukova Dumka, 523 p. (in Russian).
- The Caspian Sea. State of the Environment. Report of the interim Secretariat of the Framework Convention for the Protection of the Marine Environment of the Caspian Sea and the Bureau for Management and Coordination of the CASPECO Project, 2011, 28 p.
- Transnational environmental project. Industrial wastewater treatment. Copyright © 2005-2012, Moodle website.