

## ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ФЕНОЛА

Рассмотрена эколого-химическая характеристика фенола и его производных. Приведены некоторые методы защиты окружающей среды от фенольных соединений. Показана эффективность использования органических и неорганических сорбентов, а также методов окисления фенолов кислородом воздуха и перекисью водорода.

**Проблема и ее связь с научными и практическими заданиями.** Одной из самых серьезных проблем современной цивилизации является нарастающее загрязнение окружающей среды техногенными химическими соединениями. В настоящее время продолжается рост концентрации токсического поллютанта - фенола в окружающей среде. В химической промышленности фенолы используют для изготовления красителей, пестицидов, лекарственных препаратов, фенолформальдегидных смол и синтетических волокон. Производство фенола в промышленном масштабе осуществляется тремя способами: кумольный метод (более 95%), окислением толуола (около 3%), выделением из каменноугольной смолы (около 2%). Большая часть фенола (около 44%) расходуется на производство бисфенола А, который используется для производства поликарбоната и эпоксидных смол; для производства фенолформальдегидных смол расходуется 30% фенола; в среднем 12% фенола путем реакций гидрирования превращается в циклогексанол. Последний используется для получения искусственных волокон (нейлон, капрон). Оставшиеся 14% расходуются на производство антиоксидантов (ионол), неионогенных поверхностно-активных веществ – полиоксиэтилированных алкилфенолов (неонолы), крезолов, аспирина, ксероформа, пестицидов. Раствор 1,4% фенола применяется как обезболивающее и антисептическое средство. Фенол и его производные обуславливают консервирующие свойства коптильного дыма. Также фенол используют в качестве консерванта в вакцинах [1].

**Анализ исследований и публикаций.** Фенол и его производные относятся к соединениям второго класса опасности, т.е. это вещества, попадание которых в организмы человека, животных и растений может вызвать необратимые изменения. При остром отравлении, сопровождающем попадание фенола на кожу или вдыхание его паров, наблюдается сильное жжение в местах, подвергшихся его непосредственному воздействию. Проявляются ожоги слизистых тканей. Возникает сильная боль в области рта, в глотке, животе; тошнота, рвота, понос; резкая бледность, слабость, отек легких. Возможны острые аллергические проявления. Артериальное давление понижено. Развивается сердечно-легочная недостаточность, возможны судороги; моча бурая, быстро темнеет на воздухе. Хроническое отравление фенолом приводит к анорексии; вызывает диарею, головокружение, трудности при глотании, обильное отделение слюны. В результате длительного пребывания под воздействием фенола человек может чувствовать боли в мышцах, слабость. Печень увеличена. Хроническое отравление фенолом вызывает поражение центральной нервной системы, нервные расстройства, сопровождаемые головными болями и потерей сознания, а также поражения почек, печени, органов дыхания и сердечнососудистой системы. Предельно допустимые концентрации фенола: рабочей зоны 1 мг/м<sup>3</sup>; среднесуточная концентрация 0,003 мг/м<sup>3</sup>; в воде 0,001 мг/м<sup>3</sup> [2].

Фенолы разнообразны по химическому строению. Это могут быть как монофункциональные вещества, так и полифункциональные, например, фенолы, нитрофенолы, аминофенолы, галогензамещенные. Фенолы представляют собой производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами. Они делятся на две группы: летучие (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол) и нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол). Химические свойства фенолов определяются, с одной стороны, наличием в них гидроксильной группы с подвижным атомом водорода, а с другой – фенильным радикалом с его характерными ароматическими свойствами. Вследствие взаимодействия электронной пары атома кислорода гидроксильной группы с π-электронами ароматического ядра, фенолы обладают повышенными кислотными свойствами. Смещение электронной плотности в направлении от атома кислорода к углеродному атому бензольного ядра усиливает тенденцию атома водорода гидроксильной группы фенола к отщеплению в виде протона и образованию фенолят-иона. Благодаря этому фенолы являются слабыми кислотами [1, 2].

Большая группа промышленных ядов, относящихся к ароматическим нитропроизводным (динитрофенолы, нитроортокрезол, пентахлорфенол, динитробутилфенол), осуществляет воздействие на ферментативные системы организма человека и животных, разобщая процессы дыхания и фосфорилирования, вызывает нарушение процессов накопления энергии в макроэргических связях АТФ. Действие фенолов на растения связано с ингибированием биосинтеза хлорофилла в листьях. Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях [1, 2].

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнений, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефтеперерабатывающей, сланцевперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности и др. В сточных водах этих предприятий содержание фенолов может пре-

восходить 10-20 г/дм<sup>3</sup> при весьма разнообразных сочетаниях. В поверхностных водах фенолы могут находиться в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов. Фенолы в водах могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В условиях природных водоемов процессы адсорбции фенолов донными отложениями и взвесями играют незначительную роль. В незагрязненных или слабозагрязненных речных водах содержание фенолов обычно не превышает 20 мкг/дм<sup>3</sup>. Быстрее всех разрушается собственно фенол, медленнее крезолы, еще медленнее ксиленолы. Многоатомные фенолы разрушаются в основном путем химического окисления [2].

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 дм<sup>3</sup>. Фенолы - соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению [2].

В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых (0,1 мкг/дм<sup>3</sup>) придают воде характерный привкус. В токсикологическом и органолептическом отношении фенолы неравнценны. Летучие с паром фенолы более токсичны и обладают более интенсивным запахом при хлорировании. Наиболее резкие запахи дают простой фенол и крезолы. Для водных объектов определяют специальный показатель - фенольный индекс. Определяется как массовая концентрация фенолов в воде, вступающих в реакцию с 4-аминоантранилом и в определенных условиях образующих с ним окрашенные соединения [2].

**Постановка задания.** Рассмотреть экологическую и химическую характеристику фенола, а также проанализировать методы защиты окружающей среды от данного поллютанта.

**Изложение материала и результаты.** В последнее время применяют различные методы очистки воздушного бассейна от летучих фенолов и производственных стоков от растворенного в них фенола. С этой целью используются различные органические и неорганические сорбенты, позволяющие практически полностью извлекать примеси из потока воздуха и сточных вод. Созданы эффективные сорбенты на основе легкодоступных, дешевых, тепло- и кислотостойких диатомитов и бентонитов путем обработки их различными органическими веществами, имеющими в своем составе азот. В литературных источниках указывается на то, что при изучении адсорбции фенола на природных образцах диатомита и бентонита было установлено, что количество адсорбированных молекул на их поверхности не велико. После обработки этих образцов органическими реагентами сильно возрастает их адсорбционное свойство по отношению к молекулам фенола. В результате сравнения адсорбционных свойств указанных образцов по отношению к молекулам фенола было установлено, что бентонит адсорбирует фенол из воздуха и сточных вод в большем количестве, чем диатомит [3].

На сегодня необходимо рассматривать, по крайней мере, два варианта сточных вод: высококонцентрированные по фенолу, которые характерны для коксохимической промышленности, производства фенолформальдегидных смол и других отраслей, содержание фенола в которых составляет от десятых до единиц г/дм<sup>3</sup>; низкоконцентрированные, с содержанием фенола 20-40 мг/дм<sup>3</sup>. Для очистки сточных вод первого типа используют метод окисления и сорбционную очистку. В последние годы в научной литературе встречаются данные об исследовании механизма окисления фенолов кислородом воздуха. Кислород, в зависимости от условий, восстанавливается с образованием радикалов HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sup>2-</sup> и других активных промежуточных частиц. Все они обладают окислительными или гидроксилирующими свойствами. Из сравнения величин скорости окисления фенолов разного строения следует, что для простых одноатомных фенолов наиболее эффективной является биохимическая деградация. За ней следует фотоактивированный процесс, далее – окислительный радиолиз и взаимодействие с молекулами кислорода. При автоокислении фенолов в нейтральной среде и недостаточном доступе кислорода образуются продукты более токсичные, чем исходные вещества. При окислении фенолов идентифицированы производные гидрохинона и пирокатехина, п- и о-бензохинон, щавелевая, малеиновая и винная кислоты. Автоокисление и окислительный фотолиз помогают обезвредить в стоках, содержащих смесь фенолов, физиологически наиболее активные многоатомные фенолы. Несколько менее вредные простые фенолы подвергаются при этом деградации в гораздо меньшей степени. Наиболее эффективно для их обезвреживания – биологическое окисление. Сравнительно высокая скорость деградации многоатомных фенолов при автоокислении лишь незначительно увеличивается при активации процесса УФ излучением. Алкилзамещенные многоатомные фенолы разлагаются с высокой скоростью в процессе автоокисления и практически не подвержены биохимическому окислению [1, 2, 4].

Привлекательность кислорода и перекиси водорода как окислителей связана с их дешевизной, доступностью и экологической чистотой. Недостаточное внимание к практическому использованию кислорода и перекиси водорода в технологических процессах связано с отсутствием общей картины окислительного действия этих окислителей, путей практической реализации каталитических систем и отсутствием должного методологического подхода к данной проблеме. Существуют две группы задач, связанных с окислительно-восстановительными превращениями O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Первая – получение целевого продукта путем селективного окисления исходного субстрата при использовании максимально высоких концентраций последнего. Вторая – неселективная окислительная деструкция органических веществ в условиях низких концентраций в водном растворе (очистка водостоков, самоочищение водоемов). Литературные источники свидетельствуют, что в естественных условиях в природных водах действительно образуются радикалы (HO<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>), синглетный кислород и перекись водорода. Причем важную роль в процессе генерации этих частиц играют фотохимические реакции. Поэтому, при изучении общей картины химических превращений загрязняющих веществ в окружающей среде необходимым звеном является

исследование фотохимических и радикальных реакций различных химикатов [5].

Существенной особенностью природных вод является присутствие в них микропримесей ионов переходных металлов. Эти металлы могут участвовать в реакциях с промежуточными свободными радикалами, перекисью водорода, молекулярным кислородом. Они могут образовывать различные комплексные соединения с компонентами природных вод, обладающими лигандными свойствами, выступать в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций легко окисляемых компонентов, участвовать в различных фотохимических превращениях. Так как в естественных условиях природная вода обладает окислительной способностью, ионы переходных металлов в основном находятся в окисленной форме ( $\text{Me}^{2+}$ ). Малая доля металла может находиться и в восстановленной форме ( $\text{Me}^+$ ), участвуя в активации  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Следовательно, в системе имеется более или менее постоянная концентрация ионов  $\text{Me}^{2+}$ , которые наряду с другими окислителями могут участвовать в химических превращениях загрязняющих веществ в природных водах. Наиболее распространенным в природных водах металлом переменной степени окисления является железо. Концентрация ионов железа в водной среде в среднем составляет около  $10^{-5}$  М. В почвенном растворе она гораздо выше. Наряду с ионами железа в природных водах содержится также значительное количество ионов меди – около  $3 \cdot 10^{-7}$  М, а также кобальта, марганца, никеля, хрома и других металлов на уровне  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  М. С химической точки зрения природная вода в естественных условиях представляет собой многокомпонентную многофазную фотохимическую каталитическую окислительно-восстановительную систему открытого типа  $\text{Me}^+ \text{-} \text{Me}^{2+} \text{-} \text{O}_2 \text{-} \text{H}_2\text{O}_2 \text{-} \text{L} \text{-} \text{DH}_2 \text{-} \text{S} \text{-} \text{In} \text{-} \text{hv}$  ( $\text{Me}$  – металл переменной степени окисления,  $\text{L}$  – лиганд,  $\text{DH}_2$  – субстрат, обладающий лигандными и восстановительными свойствами,  $\text{S}$  – вещества, не обладающие такими свойствами,  $\text{In}$  – акцептор свободных радикалов, образующий нереакционноспособные вторичные радикалы). В такой системе в силу внешних воздействий и побочных процессов поддерживается некоторое квазистационарное пространственно-временное распределение концентраций активных промежуточных частиц [3-5].

Свободные радикалы играют роль как в темновых каталитических процессах окисления, так и в фотохимических процессах, протекающих в природных средах под действием солнечного света. Все активные промежуточные частицы, образование которых возможно в природных водах, можно условно разделить на 4 группы. *Первая группа*, это – радикалы, образующиеся при восстановлении кислорода и окислительно-восстановительных и фотохимических превращениях перекиси водорода, –  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ . *Во-вторых*, это продукты активации  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ионами металлов переменной степени окисления в восстановленной форме – частиц типа  $\text{CuO}^+$ ,  $\text{CuO}_2^+$ . *Третья группа*, это промежуточные продукты фотосенсибилизированных реакций – синглетный кислород и электронно-возбужденные частицы. *В-четвертых*, это всевозможные вторичные свободные радикалы, образующиеся вследствие участия активных промежуточных частиц в окислении присутствующих в природных водах органических соединений. Если химикат взаимодействует с триплетно-возбужденными частицами по механизму переноса атома Н или электрона, то в системе образуются свободные радикалы, участвующие в последующих превращениях. Природа вторичных свободных радикалов определяется как природой исходных соединений, так и природой первично образующихся в системе активных промежуточных частиц. Для  $\text{HO}^\cdot$  наиболее характерны реакции электрофильного присоединения по кратной связи и отрыва атома Н. Меньше изучена реакционная способность радикала  $\text{O}_2^\cdot$ . Этот радикал является эф-

фективным акцептором атома Н и обладает относительно высокой реакционной способностью по отношению к фенолам, гидрохинонам и другим ароматическим соединениям, содержащим лабильный атом Н. Наиболее характерны для радикала  $O_2^{\cdot-}$  реакции электронного переноса [4,5].

**Выводы и направление дальнейших исследований.** Таким образом, прогнозирование способности природных вод к самоочищению от химических загрязнений имеет значение и для решения других задач. Те же подходы и методы исследования могут быть применены для проведения таких водоохраных мер как принудительная интенсификация процессов самоочищения дренажных вод, разработка химической доочистки сбросовых вод предприятий, совершенствование методов контроля состояния природных водоемов, разработка способов детоксикации природной воды.

#### *Список литературы*

1. **Барбье М.** Введение в химическую экологию. – М.: Мир, 1978. – 237с.
2. **Беспамятнов Г.П.** Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528с.
3. **Вигдорович В.И.** Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель. – М.: КАРТЭК, 2008. – 215с.
4. **Разумовский С.Д.** Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 213с.
5. **Уотерс У.** Механизмы окисления органических соединений. – М.: Мир, 1986. – 537с.

Рукопись поступила в редакцию 26.02.13