

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НЕПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА

А.Н. Рязанова, Т.Н. Волгина

Исследован процесс деструкции анилина под действием окислительной системы генерируемой in site при пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты при атмосферном давлении и низкой температуре. Процесс протекает в несколько стадий, конечные продукты окисления – продукты окислительной конденсации анилина, карбоновые кислоты, диоксид углерода, вода и аммиак.

Ключевые слова: химические отходы, анилин, процессы окисления ароматических соединений.

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические соединения являются одними из наиболее токсичных и биологически устойчивых загрязнителей, оказывающих на окружающую среду комплексное негативное воздействие и имеющих низкие значения предельно-допустимых концентраций для сброса. Присутствие их в биосфере характерно для таких отраслей промышленности, как химическая, коксо- и нефтехимическая, текстильная. Выбор метода обезвреживания отходов таких производств определяется многими параметрами: свойствами химических веществ (входящих в отходы), агрегатным состоянием отходов, экономическими, экологическими, техническими, социальными и другими факторами.

В настоящее время широко используются высокотемпературные процессы: сжигание (контактное или бесконтактное), плазменный метод и захоронение. К недостаткам высокотемпературных процессов можно отнести возможность образования токсичных вторичных продуктов обезвреживания, а также выброса в атмосферу очень большого количества вредных веществ с высоким содержанием органических соединений. К тому же данные методы являются высокочрезвычайно затратными в энергетическом и материальном плане. Метод захоронения позволяет утилизировать большие объемы отходов, но сильно нарушает экологическое равновесие расположенных рядом почв, подземных и грунтовых вод. А также неконтролируемое химическое взаимодействие захороненных веществ может привести к созданию чрезвычайных ситуаций.

В настоящее время ведутся работы в направлении использования различных окислителей, таких как хлор, окислы металлов, кислород воздуха, атомарный кислород, озон, пероксид водорода и др. для обезвреживания отходов химических производств

Целью данной работы являлось изучение процесса деструкции анилина под дейст-

ствием окислителей образующихся при электролизе водных растворов серной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали анилин марки (х.ч.), серную кислоту (х.ч.) и дистиллированную воду. Условия проведения процесса были следующие: исходная концентрация анилина 1,7 г/дм³; концентрация серной кислоты – 10 – 60 % (масс.); плотность тока – 0,1 – 1 А/см²; начальная температура – 20 ÷ 25 °С, давление атмосферное.

За ходом процесса следили проводя спектрофотометрические измерения на СФ-18 и КФК-3. Используя метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), качественно определяли присутствие исходных и промежуточных продуктов окисления в пробе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали, что окисление анилина в обычной и активированной серной кислоте не является эффективным. Для ускорения процесса рекомендуем использовать окислительную систему, которая непрерывно вырабатывается при пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты и сразу же используется в качестве окислителя [1]. Помимо этого процесса в это же время протекают различные физико-химические реакции.

Параметры, которые являются наиболее значимыми в регулировании процесса деструкции анилина в объеме раствора и на аноде являются массовая концентрация H₂SO₄ (Сэ, %); плотность тока (D_i, А/см²) и температура (Т, °С).

Полученные экспериментальные данные показывают, что увеличение концентрации серной кислоты способствует ускорению процесса деструкции анилина. Однако, использование концентрированной кислоты (более

50 % (масс.)) приводит к уменьшению электропроводности раствора и как следствие к увеличению температуры реакции на 5–10 °С, в результате чего значительно повышаются энергозатраты на получение окислителя.

Поэтому рекомендуем процесс непрямого окисления анилина проводить в растворе серной кислоты с концентрацией 30, 40 % (масс.), что позволит достичь высокой степени деструкции исходного соединения до CO₂ и воды.

Из литературных источников известно, что эффективность окисления токсичных веществ также зависит от плотности тока [2]. Опытные данные свидетельствуют о том, что окисление анилина и продуктов его деструкции протекает достаточно эффективно в диапазоне плотности тока от 0,4 до 1 А/см² (таблица 1).

Таблица 1

Изменение оптической плотности сернокислотного раствора анилина при λ_{max}=520 нм

Di, А/см ₂	Время, мин				
	5	10	30	60	90
0,4	–	0,093	0,381	0,259	0,188
0,6	0,158	0,218	0,121	0,088	–
0,8	0,236	0,446	0,108	–	–
1,0	0,317	0,259	0,114	–	–

По данным таблицы мы можем видеть, что образование промежуточных продуктов окисления анилина и их деструкция протекает достаточно эффективно и быстро в течение первых 30 мин процесса при плотности тока 0,6 – 1 А/см².

При плотности тока менее 0,4 А/см² вести окисление нецелесообразно, так как при этой величине резко снижается скорость разложения как самого анилина, так и продуктов его окисления вследствие низкой концентрации окислителей в системе.

Увеличение плотности тока более 1 А/см² приводит к разложению перекисных соединений и выделению большого количества газообразных продуктов, образующихся при окислении компонентов, в следствие чего происходит унос части непрореагировавших органических веществ в виде аэрозоля.

Кроме того, эти факторы приводят к быстрому износу материала электродов (в особенности анода) и интенсивному загрязнению электролита токсичным свинцом в виде Pb²⁺ и PbSO₄ (таблица 2).

Твердые отходы, образованные при нейтрализации отработанного электролита, представляют собой минеральный осадок, содержащий незначительные количества ве-

ществ, в состав которых входят гидроксильная, карбоксильная и кетогруппы и PbSO₄. Сульфат свинца – продукт взаимодействия Pb²⁺ с сульфат-анионами, которые образуются при электролизе серной кислоты. Так как эта соль свинца, является трудно растворимым соединением, то она накапливается в реакционной массе в виде осадка.

Таблица 2

Изменение содержания ионов свинца в растворе при непрямом окислении органических веществ: Сэ – 40 %, Т – 323 К, t – 30 мин

Плотность тока, А/см ²	0,4	0,6	0,8	1,0
Концентрация свинца в растворе (в пересчете на Pb ²⁺), мг/дм ³	19	29	41	59

Таблица 3

Изменение температуры реакционной массы при жидкофазном окислении анилина: Сэ – 30 %, t – 60 мин

Соединение	м, г	Di, А/см ²	ΔТ, °С
Анилин	0,050	0,6	4,1
Диазо-бензол	0,0494	0,6	0,03
Хинон	0,0483	0,6	0,65
Карбоновые кислоты	0,0621	0,6	11

Окислительная деструкция любого органического соединения протекает с выделением большого количества тепла. В условиях нашего эксперимента проявляется четкая зависимость температуры от плотности тока. Чем выше ток, тем большая разница температуры фиксируется термометром. Вследствие этого происходит сильный разогрев реакционной массы, что соответственно приводит к необходимости использования внешнего охлаждения реактора и несколько удорожает процесс с точки зрения экономической эффективности.

В процессе окислительной деструкции анилина общее количество выделяющегося тепла состоит из:

1) тепла, выделяющегося за счет протекания реакций жидкофазного окисления анилина (Q_x);

2) тепла, выделяющегося за счет протекания электрохимических процессов деструкции анилина (Q_{э.х.});

3) тепла, выделяющегося при образовании и разложении компонентов окислительной системы (Q_{корэ}).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА НЕПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА

Согласно экспериментальным и расчетным данным, приведенным в таблице 3, все эти процессы накладывают определенное влияние на увеличение температуры реакционной массы.

Определение ΔT жидкофазного окисления проводили по следующему уравнению:

$$\Delta T = Q/[G(C_{с.к.} \cdot X + 4,19(1-X))],$$

где ΔH – тепловой эффект реакции, кДж/г; m – количество анилина, г; G – масса электролита, г; $C_{с.к.}$ – теплоемкость 40 % серной кислоты, Дж/(г·К); X – массовая доля серной кислоты.

Однако изменение температуры реакционной массы в процессе составляет 21 °С, следовательно, основной вклад в нагрев вносят электрохимические процессы, Учитывая, что максимальное изменение температуры равно 60 °С при плотности тока 1 А/см², рекомендуем проводить процесс при более низкой плотности тока или дополнительном охлаждении (в этом случае реактор окисления должен быть с рубашкой).

При подобранных экспериментальным путем оптимальных условиях проведено окисление анилина, которое показало, что процесс протекает в несколько стадий. Это наглядно подтверждается изменением окраски раствора в видимой части спектра: прозрачный → фиолетовый → розовый → светло → желтый → прозрачный и появлением новых максимумов поглощения в диапазоне длин волн 450–550 нм, характеризующие образование продуктов с высокой молекулярной массой. Визуально также наблюдали, что данный процесс протекает вблизи поверхности свинцового анода (PbO₂), как при наложении электрического тока, так и в отсутствие последнего. По данным УФ-спектрскопии уменьшение оптической плотности в диапа-

зоне 220–250 нм свидетельствует о деструкции ароматичности молекулы анилина.

Промежуточными продуктами окисления являются соединения хиноидной структуры. Согласно литературным данным этим соединением является *l*-бензохинон (ПБХ). Экспериментально подтверждено, что ПБХ образуется уже в первые секунды окисления анилина, о чем свидетельствует появление нового максимума поглощения при λ_{\max} =245 и 380 нм. Максимальное количество ПБХ приходится на двадцатую минуту окисления, минуя которую ПБХ деструктирует с раскрытием кольца и образованием карбоновых кислот. Качественно определили, что содержание последних в растворе растет при увеличении времени окисления.

Появление новых максимумов поглощения в диапазоне 480–520 нм указывает на образование такого продукта окисления анилина как азобензол. Азобензол также является промежуточным продуктом деструкции анилина, однако, процесс его образования и окисления протекает несколько медленнее, нежели ПБХ.

Конечными продуктами глубокого окисления анилина являются простые соединения: диоксид углерода, вода, аммиак, а также продукты окислительной конденсации в очень малых количествах, если исходная концентрация анилина не более 0,018 моль/дм³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серышева Г.А. Химия и технология перекиси водорода. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.
2. Волгина Т.Н., Новиков В.Т. //Химия в интересах устойчивого развития, 2007. - т.15 - № 3. - с. 329-331.