

УДК 66.087.97

## ПЕРЕРАБОТКА ДИГИДРОХЛОРИДА ЭТИЛЕНДИАМИНА В НЕПРОТОЧНОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРЕ С МОНОПОЛЯРНЫМИ И БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н.

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал,  
Стерлитамак, e-mail: nbikovsky@list.ru

Этилендиамин применяется в качестве ингибитора коррозии, в производстве комплексонов и фунгицидов, в нефтехимической промышленности, в производстве красителей, эмульгаторов, стабилизаторов, антиокислительных присадок к моторным маслам. В производстве этилендиамина взаимодействием 1,2-дихлорэтана с аммиаком образуются сточные воды, содержащие насыщенный раствор хлорида натрия с примесью около 1 % аминов. При получении 1 т этилендиамина образуется до 5,4 м<sup>3</sup> сточной воды содержащей до 54 кг этилендиамина. Такой сток перед сбросом необходимо развести почти в 20000 раз. В настоящей статье рассмотрен процесс электрохимической переработки дигидрохлорида этилендиамина в мембранном электролизере, содержащем как монополярные, так и биполярные мембраны. Обнаружено, что в растворе дигидрохлорида этилендиамина ионы этилендиамина находятся и в одновалентном и в двухвалентном состоянии. Показано, что в этом случае, возможно получение концентратов этилендиамина и соляной кислоты. Однако при разделении камер концентрирования биполярной мембраной через нее происходит перенос вещества. Это приводит к тому, что в камерах концентрирования этилендиамина наблюдается присутствие соляной кислоты, а в камерах концентрирования соляной кислоты наблюдается присутствие этилендиамина. Выход по току процесса переноса ионов через ионообменные мембраны равен величине порядка 95,1 %. Затраты электрической энергии на процесс извлечения этилендиамина и соляной кислоты из раствора дигидрохлорида этилендиамина зависят от токовой нагрузки на электролизере и изменяются от 2,86 Вт·ч/г до 9,84 Вт·ч/г. Предлагаемый способ переработки дигидрохлорида этилендиамина позволяет не только экономить гидроксид натрия на его нейтрализацию, но и сократить количество сточных вод производства.

**Ключевые слова:** этилендиамин, электролиз, ионообменные мембраны, дигидрохлорид этилендиамина, соляная кислота

## PROCESSING OF THE ETHYLENEDIAMINE DIGIDROCHLORIDE IN A NON-WRIST ELECTRODYLIZER WITH MONOPOLAR AND BIPOLAR MEMBRANES

Bykovskiy N.A., Puchkova L.N., Fanakova N.N.

Ufa State Petroleum Technological University, branch, Sterlitamak, e-mail: nbikovsky@list.ru

Ethylenediamine is used as a corrosion inhibitor, in the production of complexones and fungicides, in the petrochemical industry, in the production of dyes, emulsifiers, stabilizers, antioxidant additives for motor oils. In the production of ethylenediamine, the interaction of 1,2-dichloroethane with ammonia produces wastewater containing a saturated solution of sodium chloride with an admixture of about 1 % amines. For each 1 ton of ethylenediamine which is produced, up to 5.4 m<sup>3</sup> of wastewater containing up to 54 kg of ethylenediamine is formed. Such a drain before the discharge should be diluted almost 20,000 times. In this scientific paper, the process of electrochemical processing of ethylenediamine dihydrochloride in a membrane electrolyzer containing both monopolar and bipolar membranes is considered. It was found that ethylenediamine ions in the ethylene diamine dihydrochloride solution are in the monovalent and divalent state. It is shown that in this case, it is possible to obtain concentrates of ethylenediamine and hydrochloric acid. However, when the bipolar membrane concentrating chambers are separated, substances are transferred through it. This leads to the presence of hydrochloric acid in the chambers for the concentration of ethylenediamine, and the presence of ethylenediamine is observed in the chambers for the concentration of hydrochloric acid. The current yield of the process of ion transport through ion-exchange membranes is equal to a value of the order of 95.1 %. The energy consumption for the process of extraction of ethylenediamine and hydrochloric acid from the solution of ethylenediamine dihydrochloride depends on the current load in the electrolyzer and varies from 2.86 W h / g to 9.84 W h / g. The proposed method of processing ethylenediamine dihydrochloride allows not only saving sodium hydroxide to neutralize it, but also reducing the amount of sewage produced.

**Keywords:** ethylenediamine, electrolysis, ion-exchange membranes, ethylenediamine dihydrochloride, hydrochloric acid

Этилендиамин (ЭДА) – вещество, нашедшее широкое применение в народном хозяйстве. Его используют в качестве ингибитора коррозии, из него получают этилендиаминтетрауксусную кислоту, применяемую в производстве комплексонов (трилон Б) и фунгицидов. ЭДА применяют в нефтехимической промышленности при производстве красителей,

эмульгаторов, стабилизаторов латексов, антиокислительных присадок к моторным маслам [1].

Производство ЭДА основано на взаимодействии 1,2-дихлорэтана с аммиаком. При этом образуется водный раствор дигидрохлорида этилендиамина (ДХГ ЭДА), который для выделения ЭДА нейтрализуют раствором щелочи:



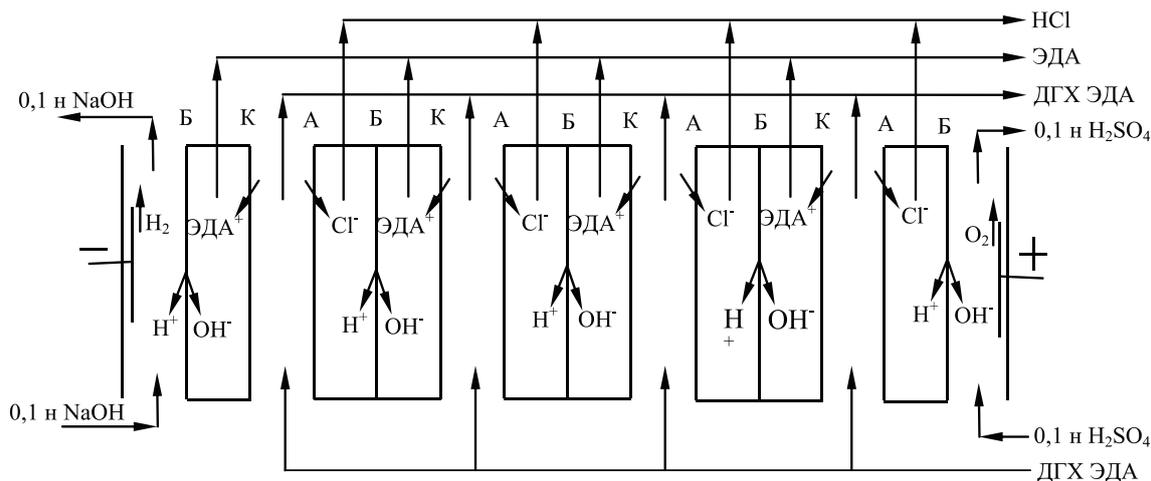


Рис. 1. Схема электродиализного аппарата: К – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; Б – биполярная мембрана

Реакционную смесь, содержащую воду, аммиак, хлорид натрия и ЭДА, подвергают выпариванию. Кубовый остаток после выпаривания, содержащий водный раствор хлорида натрия с примесью около 1% аминов, формирует значительное количество сточных вод производства [2].

При получении 1 т ЭДА, в соответствии со стехиометрией, образуется 2,21 т ДГХ ЭДА. Разрушение образующегося ДГХ ЭДА производится 40% раствором NaOH, для чего необходимо затратить 3,32 т гидроксида натрия. В результате образуется 1,95 т NaCl. Процесс выпаривания проводят до получения в кубе насыщенного раствора соли. В результате получается 5,42 м<sup>3</sup> сточной воды, содержащей насыщенный раствор NaCl и около 1% аминов, что составляет примерно 54 кг. С учетом ПДК [3] такой сток перед сбросом в водоем необходимо развести почти в 20000 раз. Кроме того, со сточными водами происходит потеря аминов. При условном годовом производстве ЭДА 10000 т потеря аминов ежегодно составит 540 т. Учитывая вышесказанное, необходимо констатировать, что сокращение или полная ликвидация сточных вод производства ЭДА имеет большое значение не только с точки зрения экологии, но и может дать экономический эффект за счет ликвидации потерь аминов со стоком.

В работах [4] показано, что обработка ДГХ ЭДА в трехкамерном электролизере с монополярными мембранами позволяет значительно сократить количество NaOH, затрачиваемое на разрушение ДГХ ЭДА. Это приводит к сокращению как объема стоков, так и потерь аминов со сточными водами. При переработке ДГХ ЭДА в че-

тырехкамерном электролизере с монополярными мембранами возможно получение ЭДА и HCl [5, 6]. В этом случае процесс разрушения ДГХ ЭДА щелочью полностью заменяется на его обработку в мембранном электролизере, что приводит к ликвидации операции выпарки аминов. В этом случае в процессе получения ЭДА ликвидируются сточные воды и потеря аминов с ними. Мембранные электролизеры, рассчитанные на условное годовое производство ЭДА 10000 т с учетом размеров ионообменных мембран, выпускаемых объединенной химической компанией «Щекиноазот» (1420 x 450 мм), должны состоять примерно из 400 секций, включающих 3 или 4 камеры. Конструкция мембранного электролизера типа фильтр-пресса предполагает для разделения секций применение электродов. Следовательно, в таких аппаратах необходимо использование около 200 анодов, состоящих из титана, покрытого окисью рутения (ОРТА) или окисью иридия и окисью рутения (ОИРТА).

Известно [7, 8], что для разделения камер концентрирования кислоты и щелочи в электродиализных аппаратах могут использоваться биполярные мембраны. Это значительно дешевле, чем применение для подобных целей электродов, особенно ОРТА или ОИРТА. В этом случае схематично конструкция электродиализного аппарата выглядит, как показано на рис. 1.

Раствор ДГХ ЭДА прокачивается через камеры электродиализатора, ограниченные катионообменными и анионообменными мембранами. В катодной камере циркулирует 0,1 н раствор NaOH, а в анодной камере – 0,1 н раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ионы ЭДА<sup>+</sup>

в электрическом поле, созданном между катодом и анодом, мигрируют через катионообменные мембраны по направлению к катоду, а ионы  $\text{Cl}^-$  мигрируют через анионообменные мембраны по направлению к аноду. На биполярных мембранах происходит разложение воды с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Таким образом, в камерах, разделенных биполярными мембранами, должны концентрироваться растворы ЭДА и  $\text{HCl}$  соответственно.

Для исследования процесса разделения раствора ДГХ ЭДА на ЭДА и  $\text{HCl}$ , определения величины выхода по току и энергозатрат, а также материального баланса была исследована переработка дигидрохлорида этилендиамина в непроточном электродиализаторе с монополярными и биполярными мембранами (см. рис. 2).

Камеры электродиализного аппарата выполнены из оргстекла в виде отдельных блоков, разделенных катионообменной, анионообменной и биполярными мембранами марки МК-40, МА-40 и МБ-1 соответственно. Рабочая поверхность каждой мембраны равнялась  $14,1 \text{ см}^2$ . В качестве материала катода применяли пластину из нержавеющей стали. Анодом служила титановая пластина, покрытая оксидом рутения.

Раствор ДГХ ЭДА, используемый во всех опытах, содержал  $58,6 \text{ г/л}$  ЭДА и  $71,3 \text{ HCl}$ . Перед началом опыта в каждую камеру аппарата заливали по  $60 \text{ мл}$  растворов, как показано на рис. 2. Растворы  $0,1 \text{ н NaOH}$ ,  $0,1 \text{ н HCl}$  и  $0,1 \text{ н H}_2\text{SO}_4$  были необходимы для создания проводимости в соответствующих камерах. При такой организации процесса после подачи напряжения на электроды, на электродах и биполярных мембранах происходит разложение воды. На катоде выделяется водород и генерируются ионы  $\text{OH}^-$ , на аноде выделяется кислород и генерируются ионы  $\text{H}^+$ , а на биполярных мембранах вода разлагается с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (см. рис. 2). В результате должно про-

исходить извлечение ЭДА и  $\text{HCl}$  из 3 камеры аппарата и концентрирование ЭДА во 2 камере, а  $\text{HCl}$  – в 4 камере. Опыты проводили при токах, равных  $150 \text{ mA}$ ,  $200 \text{ mA}$ ,  $250 \text{ mA}$ ,  $300 \text{ mA}$ ,  $500 \text{ mA}$ , что соответствовало мембранной плотности тока  $10,6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $14,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $17,7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $21,3 \text{ mA/cm}^2$  и  $35,5 \text{ mA/cm}^2$ . Количество электричества, пропущенное через электролизер во всех экспериментах оставалось постоянным и равнялось  $1 \text{ A}\cdot\text{ч}$ . После опытов растворы из всех камер аппарата количественно переносились в мерные колбы и анализировались на содержание ЭДА и  $\text{HCl}$ . Концентрация ЭДА определялась фотоколориметрическим методом с сульфатом меди, а концентрация  $\text{HCl}$  по ионам хлора – титрованием растворов азотнокислой ртутью с нитропруссидом натрия.

Распределение ЭДА в камерах аппарата после проведения эксперимента, извлечение ЭДА из 3 камеры и погрешность материального баланса представлены в табл. 1. Перед опытами ЭДА в составе ДГХ ЭДА загружался только в 3 камеру электролизера в количестве  $3,52 \text{ г}$ .

Погрешность материального баланса по ЭДА колеблется от  $2,0\%$  до  $6,3\%$ , что связано в основном с точностью анализа на этилендиамин. Извлечения ЭДА из 3 камеры электролизера определяется количеством пропущенного электричества и не зависит от мембранной плотности тока. Количество ЭДА извлеченного из 3 камеры, изменяется от  $34,7\%$  до  $38,1\%$ . После опыта ЭДА обнаруживается не только во 2 и 3 камерах аппарата, но и в 1 камере. Это указывает на то, что при протекании электрического тока через биполярную мембрану на ней происходит не только разложение воды с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , но и перенос ионов ЭДА<sup>+</sup> через мембрану по направлению к катоду. Доля ЭДА, перенесенного из 2 камеры аппарата в 1 камеру, лежит в диапазоне от  $10\%$  до  $27\%$ .

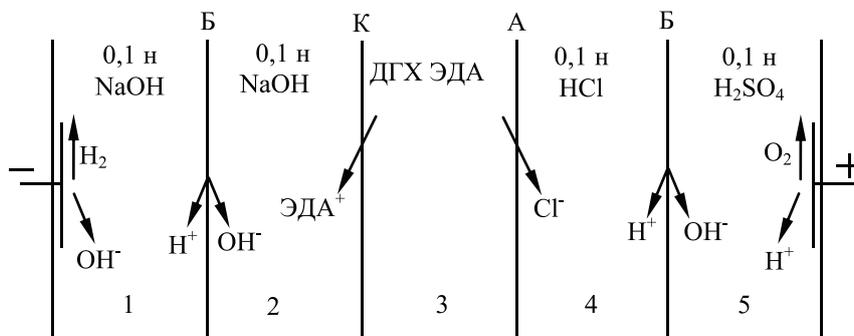


Рис. 2. Схема непроточного электродиализного аппарата

Таблица 1

## Материальный баланс аппарата по ЭДА

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Масса ЭДА, г			Извлечено ЭДА,		Погрешность материального баланса, %
	1 камера	2 камера	3 камера	г	%	
10,6	0,10	0,94	2,26	1,26	35,8	6,3
14,2	0,11	1,02	2,18	1,34	38,1	6,0
17,7	0,06	1,06	2,30	1,22	34,7	2,8
21,3	0,25	0,93	2,18	1,34	38,1	4,5
35,5	0,21	0,99	2,25	1,27	36,1	2,0

Таблица 2

## Материальный баланс аппарата по HCl

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Масса HCl, г			Извлечено HCl, %		Погрешность материального баланса, %
	3 камера	4 камера	5 камера	г	%	
10,6	2,95	1,35	0,04	1,33	31,1	9,6
14,2	2,97	1,35	0,05	1,31	30,6	9,7
17,7	3,03	1,36	0,03	1,25	29,2	1,7
21,3	2,99	1,37	0,04	1,29	30,1	2,2
35,5	2,89	1,39	0,04	1,39	32,4	4,0

Таблица 3

## Выход по току и удельные затраты электроэнергии

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Выход по току HCl, %	Затраты электроэнергии на извлечение, Вт·ч/г	
		ЭДА	HCl
10,6	97,8	3,02	2,86
14,2	96,3	3,89	3,97
17,7	91,9	5,16	5,04
21,3	94,8	5,71	5,89
35,5	94,8	9,84	8,99

Распределение HCl в камерах аппарата после проведения эксперимента, извлечение HCl из 3 камеры и погрешность материального баланса приведены в табл. 2. Перед опытами HCl в составе ДГХ ЭДА загружался в 3 камеру электролизера в количестве 4,28 г и 4 камеру в количестве 0,22 г. Таким образом, полная масса соляной кислоты в электролизере до опыта составляла 4,50 г.

Так же, как и в случае с ЭДА, влияние мембранной плотности тока извлечение HCl из 3 камеры аппарата не наблюдается. Количество HCl, извлеченной из 3 камеры, изменяется от 29,2% до 32,4%. Это немного меньше, чем извлечение из 3 камеры ЭДА. После опыта HCl обнаруживается в 3, 4 и 5 камерах электролизера. Это свидетельствует о том, что через биполярную мембрану происходит перенос ионов Cl<sup>-</sup> по направлению к аноду. Однако количество HCl, обнаруживаемое в 5 камере аппарата, в среднем в 4,3 раза ниже, чем перенесенное в эту камеру в соответствии с материальным балансом. Это объясняется тем, что

при попадании в 5 камеру электролизера ионы Cl<sup>-</sup> вместе с ионами OH<sup>-</sup> разряжаются на аноде с образованием газообразных хлора и кислорода. Поэтому погрешность в материальном балансе электролизера по HCl достигает 9,7%, что несколько больше погрешности материального баланса по ЭДА.

В табл. 3 представлены выход по току и удельные затраты электроэнергии на извлечение ЭДА и HCl.

Выход по току рассчитывали как отношение массы HCl, извлеченной из 3 камеры электролизера, к массе HCl, которое можно извлечь в соответствии с законом Фарадея [9]. Удельные затраты электроэнергии определяли делением затрат электроэнергии на процесс электрохимической обработки ДГХ ЭДА на массу извлеченных ЭДА и HCl из 3 камеры аппарата.

Выход по току HCl изменяется от 91,9% до 97,8% и не имеет какой-либо зависимости от мембранной плотности тока. Анализ процесса извлечения ЭДА из 3 камеры аппарата свидетельствует о том, что в исследуемом

растворе этилендиамин находится в виде и двухвалентных, и одновалентных ионов ( $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  и  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$ ). Это следует из значений количества ЭДА, извлеченного из 3 камеры электролизера (см. табл. 1). Расчет количества ЭДА, извлекаемого из 3 камеры аппарата по закону Фарадея, показывает следующее. Если считать, что весь этилендиамин в 3 камере электролизера находится в виде двухвалентного иона ЭДА<sup>2+</sup>, то количество извлеченного ЭДА должно быть равно 1,12 г. Выход по току в этом случае изменяется от 110% до 120%. Если допустить, что этилендиамин в 3 камере аппарата находится в виде одновалентного иона ЭДА<sup>+</sup>, то количество извлеченного ЭДА должно быть равно 2,24 г. Выход по току в этом случае оказывается достаточно низким (около 54%), что противоречит значениям выхода по току, определенного по извлеченной HCl. В основу определения соотношения между ЭДА<sup>+</sup> и ЭДА<sup>2+</sup> в растворе 3 камеры аппарата положили, что выход по току ЭДА должен быть практически равен выходу по току HCl. Из данных табл. 3 видно, что среднее значение выхода по току HCl равно 95,1%. При этом среднее значение количества извлечено из 3 камеры электролизера ЭДА составляет 1,29 г. Исходя из этих значений выхода по току и количества ЭДА, извлеченного из 3 камеры нетрудно определить соотношение ионов ЭДА<sup>+</sup> и ЭДА<sup>2+</sup>. Получено, что в 3 камере аппарата около 75% ЭДА находятся в виде одновалентного иона, около 25% ЭДА находятся в виде двухвалентного иона.

Затраты электрической энергии на извлечение и ЭДА и HCl из 3 камеры электролизера, рассчитанные на 1 г вещества, имеют близкие значения как для ЭДА, так и для HCl. При этом, с увеличением токовой нагрузки на электролизере, затраты электрической энергии на извлечение веществ возрастают. Так при плотности тока на мембранах равной 10,6 мА/см<sup>2</sup> энергозатраты составляют 3,02 Вт·ч/г для ЭДА и 2,86 Вт·ч/г для HCl, а при мембранной плотности тока равной 35,5 мА/см<sup>2</sup> энергозатраты равны 9,84 Вт·ч/г для ЭДА и 8,99 Вт·ч/г для HCl.

Проведенные исследования показали, что в процессе работы электролизера ЭДА концентрируется во 2 камере, а HCl – в 4 камере аппарата. Однако происходит перенос ионов ЭДА через биполярную мембрану в 1 камеру и перенос ионов HCl через биполярную мембрану в 4 камеру электролизера. Показано, что в растворе ДГХ ЭДА ионы этилендиамина находятся как в одно-

валентном, так и в двухвалентном виде. Причем ионов ЭДА<sup>+</sup> в 3 раза больше, чем ионов ЭДА<sup>2+</sup>. Выход по току процесса переноса ионов через ионообменные мембраны имеет достаточно высокое значение (в среднем 95,1%). Затраты электрической энергии на процесс извлечения ЭДА и HCl из 3 камеры электролизера колеблются от 2,86 Вт·ч/г до 9,84 Вт·ч/г в зависимости от токовой нагрузки на электролизере. При этом значительной разницы затрат электрической энергии на процессы извлечения ЭДА и HCl не наблюдается.

В заключение можно отметить, что переработка ДГХ ЭДА в мембранном электролизере с монополярными и биполярными мембранами позволяет получать ЭДА и HCl в различных камерах аппарата. При этом в концентрате ЭДА обнаруживается присутствие HCl, а в концентрате HCl наблюдается наличие ЭДА. Однако для определения состава растворов, генерируемых в камерах концентрирования электролизера, необходимо проведение исследований работы аппарата в проточном режиме.

#### Список литературы

1. Москвичев Ю.А. Продукты органического синтеза и их применение: учебное пособие / Ю.А. Москвичев, В.Ш. Фельдблюм. – СПб.: Проспект науки, 2009. – 376 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов. – 4-е изд. / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
3. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы: СанПин 2.1.4.1074 – 01. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. – М.: Минздрав России, 2002 – 62 с.
4. Быковский Н.А. Влияние электрохимической обработки на качество сточных вод в производстве этилендиамина / Н.А. Быковский, И.М. Муллабаев, Е.А. Кантор // Экология и промышленность России. – 2010. – декабрь. – С. 8–10.
5. Пат. 2473965 Российская Федерация, МПК С 25 В 3/04, С 07 В 63/00. Способ выделения амина / Быковский Н.А., Кантор Е.А., Муллабаев И.М., Пучкова Л.Н.; заявитель и патентообладатель Уфимский государственный нефтяной технический университет. – № 2010146235/07; заявл. 12.11.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 23.
6. Муллабаев И.М. Электрохимическая обработка раствора аминоклоргидрата этилендиамина в четырехкамерном непроточном мембранном электролизере / И.М. Муллабаев, Н.А. Быковский, Е.А. Кантор // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 5. – С. 153–154.
7. Лысенко А.А. Мембранная регенерация водного раствора моноэтаноламина / А.А. Лысенко, С.Д. Баженов, В.П. Васильевский, Э.Г. Новицкий, А.В. Волков // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2, № 4. – С. 243.
8. Касперчик В.П. Очистка сточных вод от красителей с использованием коагуляционных и мембранных методов / В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2, № 2. – С. 133.
9. Дамаскин Б.Б. Электрохимия: учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.