

УДК 544.653

О ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ВОДНО-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А. А. Бадалян, В. И. Мишуров

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Использование этиленгликоля для предотвращения замерзания водных технических растворов нефтегазовой отрасли предусматривает одновременную утилизацию отработанных жидкостей. Перспективным методом утилизации может стать электрохимическое окисление. Подобные процессы широко применяются при водоподготовке на базе типовых электролизеров. Однако использование данных систем в рассматриваемом процессе требует дополнительных лабораторных исследований.

Ключевые слова: этиленгликоль, циклическая вольтамперометрия, проточная ячейка, утилизация отходов, окисление.

ON THE POSSIBILITY OF RECYCLING OF WATER-ETHYLENE GLYCOL SOLUTIONS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

A. A. Badalyan, V. I. Mishurov

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The use of ethylene glycol to impart non-freezing properties to aqueous technical solutions of oil-and-gas industry requires at the same time recycling of waste liquids. Electrochemical oxidation may be a rather promising method for this. Similar processes are widely used in water treatment, for which typical electrolyzers were developed. At the same time, the transfer of these systems for use in the target process requires additional laboratory studies.

Keywords: ethylene glycol, cyclic voltammetry, flow cell, recycling, oxidation.

Введение. В промышленности широко применяются органические реактивы, обладающие токсическими свойствами. Например, в нефтегазовой отрасли при бурении в условиях пониженных температур к технологическим водным растворам для снижения температуры замерзания добавляют умеренно токсичный этиленгликоль [1]. Отработанные жидкости накапливаются и постепенно сливаются в виде сточных отходов. В этих условиях этиленгликоль в избыточном количестве представляет экологическую опасность [2, 3]. Такими образом, данный вид промышленных отходов необходимо утилизировать за счет превращения этиленгликоля в безвредные соединения путем его окисления. Химическое окисление этиленгликоля происходит под действием сильных окислителей, таких как азотная или йодная кислоты, что делает подобные методы утилизации довольно опасными и затратными. В то же время в практике водоподготовки широко используются методы электрохимической очистки [4, 5]. Для этого применяют проточные установки и при грамотном выборе материала электродов, вводимых гомогенных катализаторов подобные системы могут применяться для электроокисления этиленгликолей и других подобных технологических отходов.

Методика эксперимента. В качестве электрохимического относительно несложного метода исследования была выбрана циклическая вольтамперометрия (ЦВА), которая даёт информацию об обратимости процессов электронного переноса [6]. Другими словами, с помощью ЦВА существует возможность довольно быстро и легко определить электрохимическую активность веществ.

Циклические вольтамперограммы были получены на потенциостате Elins P-8nano. Испытанию подвергали растворы этиленгликоля, приготовленные на водопроводной воде. Концентрация этиленгликоля варьировалась в пределах 0,1–1,0 моль/л. Исследования проводили в трехэлектродной ячейке, рабочим элементом которой служил платиновый электрод Hanna HI 3230В площадью 0,16 см². Вспомогательный электрод изготовлен из стеклоуглерода, электрод сравнения — из насыщенного хлорида серебра (ХСЭ). Измерения выполнялись в режиме линейной развертки потенциала в диапазоне 0,50–2,00 В со скоростью 10 мВ/с. Потенциалы в работе приведены относительно ХСЭ.

Результаты и обсуждение. Наиболее информативные фрагменты циклических вольтамперограм, полученных в указанных растворах представлены на рис. 1.

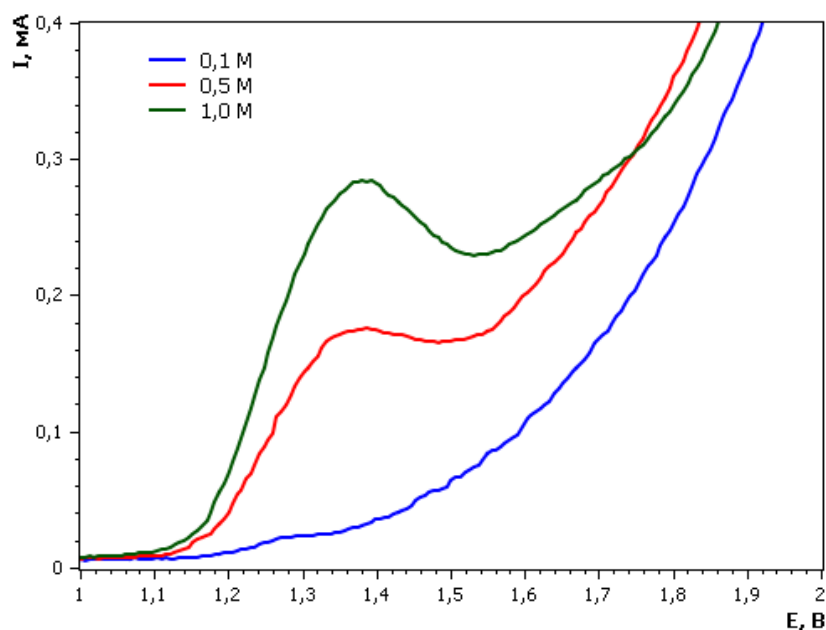


Рис. 1. Участки вольтамперограм электрохимического окисления этиленгликоля

Из рис. 1 следует, что при потенциалах 1,3–1,4 В наблюдаются признаки электрохимической реакции. При малых концентрациях этиленгликоля это лишь незначительный излом на кривой, но с ростом концентрации он переходит в уверенный анодный пик. На обратном ходе кривой никаких изломов или пиков не наблюдается, что указывает на необратимость выявленной электрохимической реакции. Таким образом, растворы этиленгликоля возможно подвергать электроокислению, но необходимо обеспечить условия для этого процесса.

Так как электроокисление должно протекать в условиях промышленных объектов, то и ячейки для этого процесса должны соответствовать определенным требованиям. За основу приняты электролизные установки очистки воды «Хлорэфс» научно-производственного предприятия «Экофес». Совместно с предприятием разработана принципиальная модель лабораторной электрохимической ячейки для проведения дальнейших исследований, рис. 2.

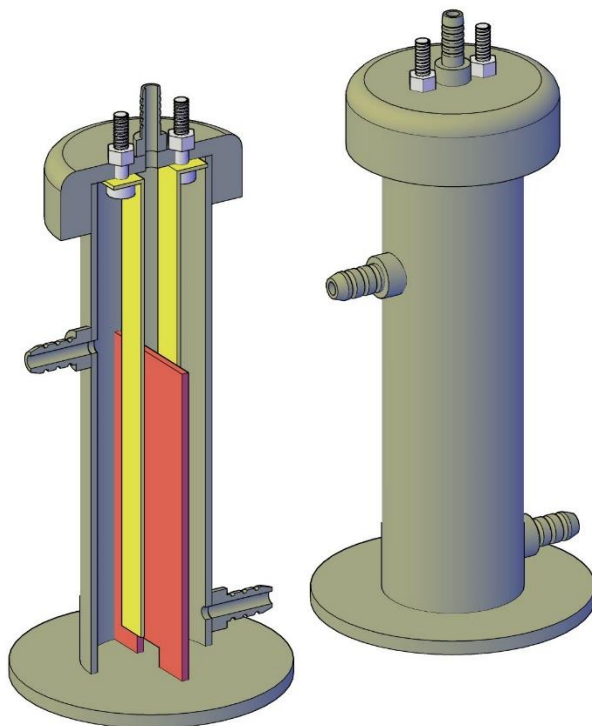


Рис. 2. Разрез и общий вид модельного электролизера

Корпус ячейки высотой 150 мм выполнен из химически стойкой полимерной трубы диаметром 40 мм, в нижней и верхней части корпуса предусмотрены штуцеры. Таким образом, ячейка может быть использована как стационарный или проточный электролизер. Electrodes закреплены в съемной крышке, где также располагается дополнительный штуцер, который может быть использован для аналитического отбора получаемых газов. Кроме того, в ячейке предусмотрена извлекаемая перегородка, которая предназначена для ограничения перемешивания содержимого прикатодного и прианодного пространств с получаемым продуктом.

Электроды изготовлены из материалов, применяемых в промышленных установках. В качестве катода используется титановая пластина. Для анода выбран металл-металлоксидный материал — титан, покрытый слоем смешанного иридиево-рутениевого оксида. Так как титан под действием анодных токов в хлорсодержащих средах подвергается питтинговой коррозии, то подобное решение увеличивает стойкость материала анода. Вместе с тем смешанный оксид проявляет электрокаталитические свойства, что делает процессы электроочистки водных растворов менее энергозатратными.

Известно [7], что этиленгликоль может последовательно окислен на платине, при этом конечными продуктами являются: глиоксаль, оксалат-ионы, либо угарный газ и карбона-ионы. Только последние из перечисленных продуктов безвредны, тем не менее наличие любого из указанных компонентов позволяет качественно и количественно оценивать глубину утилизации этиленгликоля в растворе. Тем самым открываются возможности для подробного фундаментального исследования процесса, что представляет особый интерес, так как предлагаемые аноды ранее для подобных целей не использовались.

Заключение. На основании литературных данных и проведенного вольтамперного исследования подтверждена возможность электрохимического окисления этиленгликоля, содержащегося в водных растворах. Предложена модельная конструкция ячейки, которая позволит подобрать рабочие режимы процесса и оценить механизм протекающих электрохимических превращений. Примерные токовые режимы могут быть установлены на основе

данных, полученных из ЦВА. Использование промышленных материалов для изготовления электродов позволит в перспективе транслировать лабораторные данные в реальные отраслевые объекты.

Библиографический список

1. Fink, J.K. Water-Based Chemicals and Technology for Drilling, Completion, and Workover Fluids / J.K. Fink. – Gulf Professional Publishing, 2015. – 854 p.
2. Dasgupta, A. Critical Issues in Alcohol and Drugs of Abuse Testing / A. Dasgupta. – Academic Press, 2019. – 560 p.
3. Отравления этиленгликолем и его эфирами / Е. Ю. Бонитенко, Р. В. Бабаханян, В. К. Бородавко [и др.]. — Санкт-Петербург : Изд-во НИИ химии СПб гос. ун-та, 2003. — 124 с.
4. Чантурия, В. А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод : теория и практика / В. А. Чантурия. — Москва : Академкнига, 2005. — 204 с.
5. Воробьева, С. В. Электроочистка питьевых и сточных вод / С. В. Воробьева. — Тюмень : Поиск, 2004. — 143 с.
6. Ёсида, К. Электроокисление в органической химии / К. Ёсида. — Москва : Мир, 1987. — 334 с.
7. Matsuoka, K. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis / K. Matsuoka et. al. // Electrochim. Acta. – 2005. – 51. – PP 1085–1090.

Об авторах:

Бадалян Александр Александрович, магистрант кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), sachabadalyan1996@gmail.com

Мишуров Владимир Игоревич, доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук, vimishurov@gmail.com

Authors:

Badalyan, Aleksandr A., master's degree student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344000, RF), sachabadalyan1996@gmail.com

Mishurov, Vladimir I., associate professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344000, RF), Cand.Sci., vimishurov@gmail.com