

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ
С УЧАСТИЕМ «О-БИСМ»**

В.И. Трусов Зам. генерального директора по науке научно-производственного предприятия «НОТЕХ», доктор технических наук, профессор

Один из необходимых этапов подготовки смонтированного оборудования и трубопроводных систем перед запуском рабочей среды заключается в очистке от грязи, консервационных масел, продуктов атмосферной и газовой коррозии после сварки. Это неблагодарная, сложная, многостадийная и противоречивая процедура, включающая отмывку от углеводородных загрязнений органическими растворителями или щелочными моющими составами, кислотную очистку (травление), нейтрализацию и пассивацию водорастворимыми ингибиторами коррозии. Рассмотрим проблему на примере газокompрессорной станции «Береговая» проекта «Голубой поток». Работы по очистке всасывающей линии компрессора проводились в июне 2005г. Технологией лицензиара – итальянского концерна ENI - предусматривалась процедура, включающая щелочную мойку крепким раствором гидроксида натрия при 75-85°С; кислотную очистку цитратным буфером (смесью лимонной кислоты и ее натриевой соли) при 75-85°С и рН=3,5-4,0 с добавлением ингибитора наводороживания; нейтрализацию кальцинированной содой до рН=9 и пассивацию 1%-ным раствором нитрита натрия. Главный недостаток технологии состоит в последней операции. Содержание чрезвычайно токсичного NaNO_2 в отработанном растворе составляет более 7000 ПДК(!). Это во много раз превышает его среднесмертельную концентрацию.

Было предложено мыть систему раствором технического моющего средства нового поколения серии О-БИСМ при пониженных температурах 45-55°С. Кислотное травление цитратным буфером рекомендовано также при температурах 45-55°С. При этих температурах лимонная кислота не наводороживает сталь. Снижение температуры существенно не повлияло на скорость растворения продуктов коррозии, поскольку при нейтрализации «О-БИСМ» выделяется большое количество углекислого газа, пузырьки которого ускоряют процесс. На последней стадии нитрит натрия был заменен ингибитором коррозии «ФМТ» на основе производных растительного сырья. Все вещества четвертого класса опасности, сточные воды безопасны, не нуждаются в специальной очистке (см. табл.1)

Сравнение процедур очистки трубопроводных систем станции «Береговая»

Процедура лицензиара (ENI)	Наша процедура
<i>Первая стадия щелочной очистки.</i> NaOH + ПАВ, pH=14, T=75-85°C	<i>Первая стадия щелочной очистки</i> 2 - 3% «О-БИСМ», pH=11-12, T=45-55°C
<i>Вторая стадия кислотной очистки</i> Цитратный буфер, pH=3,5-4,0, ингибитор	<i>Вторая стадия кислотной очистки</i> Цитратный буфер, pH=3,5-4,0, T=45-55°C
<i>Третья стадия нейтрализации.</i> Охлаждение до 60°C, Na ₂ CO ₃	<i>Третья стадия нейтрализации.</i> Охлаждение не требуется, «О-БИСМ»
<i>Четвертая стадия пассивации</i> 1% NaNO ₂	<i>Четвертая стадия пассивации</i> 1% ФМТ
Продувка системы сжатым воздухом	Продувка системы сжатым воздухом
<i>Очистка стоков</i> Сбор отработанного раствора и отправка лицензиару. Сброс.	<i>Очистка стоков</i> Все вещества четвертого класса опасности. Слив отработанного раствора в общую систему водоочистки станции.

Объем системы, подлежащей очистке, составлял примерно бм³. А если это сотни кубометров, система при этом длиной десятки километров, гораздо более сложной конфигурации? Лимонная кислота работает слишком медленно. Ускорить процесс кислотной очистки, лимитирующий весь процесс в целом, можно применением более сильной кислоты. Наименее опасна во всех отношениях средней силы ортофосфорная кислота.

В случае цитратного буфера эквимолярное соотношение кислота : соль соответствует условию максимальной буферной емкости цитратной смеси, если принимать во внимание лишь первую ступень диссоциации лимонной кислоты (она трехосновна). Действительно, равновесие:



характеризуется показателем первой константы $\text{pK}_1 = 3,13$.

В известном соотношении для pH буферной смеси:

$$C_{\text{H}^+} = K_1 (C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}), \text{ или}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_1 (C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}).$$

При равных молярных концентрациях кислоты и соли имеем постоянное $\text{pH} = \text{pK}_1 = 3,13$, что в конечном счете близко к используемым на практике значениям $\text{pH} = 3,5-4,0$.

Первая константа диссоциации фосфорной кислоты составляет $K_1 = 7,110^{-3}$. Смесь, обладающая буферными свойствами, получается в случае химического преобразователя ржавчины «Нотех». Он представляет собой концентрированный водный раствор кислых фосфатов цинка и избытка свободной фосфорной кислоты с $\text{pH}=1,2$. В условиях дополнительного воздействия, например движущейся среды «Нотех», ультразвукового воздействия, барботажа и т.п. превалирует

процесс растворения, смывания продуктов коррозии, поскольку кислые соли, в отличие от средних, лучше растворимы в воде. Он работает при температуре окружающей среды, наводораживание может иметь место только при нагревании состава выше 40°C. У него высокие пассивирующие свойства, процесс пассивации разбавленным раствором «Нотех» может быть дополнен консервацией азотом. Таким образом, была реализована принципиально новая технология, представленная в табл.2.

Таблица 2

Процедура очистки с участием «О-БИСМ» и «Нотех», реализованная при запуске линии производства полипропилена на предприятии «Ставролен» (Буденновск, лицензионный проект UNIPOL, США)

№ п/п	Стадия процедуры	Выполняемая операция
1	Щелочная очистка	2-3% «О-БИС-М», Т=45-55°C
2	Удаление О-БИС-М	Промывка системы водой
3	Кислотная очистка	Прокачка раствора «Нотех» стандартной концентрации (концентрат: вода=1:2). рН=1,2-1,5. При повышенных температурах более 35°C присадка ингибитора наводораживания 0,2%. Контроль процесса – стабилизация железа в технологическом растворе. Слив отработанного раствора «Нотех».
4	Пассивация	Прокачка разбавленного «Нотех» (концентрат – вода =1:3., 1:4)
5	Осушение системы, консервация	Продувка азотом, герметизация системы. Вариант: осушение, прокачка 1%-ного водного рас-

После удаления масло-жировых загрязнений, необходимо избавиться от остатков моющего раствора «О-БИСМ». Простого сливания недостаточно, так как в составе «Нотех» имеются окислители, взаимодействующие с органическими присадками ПАВ в составе «О-БИСМ».

При прокачке раствора «Нотех» он постепенно срабатывается, исходный прозрачный раствор мутнеет, повышается рН, изменяется плотность, растет концентрация железа. Необходим технологический контроль окончания процесса травления, ведь часто система недоступна для визуального осмотра состояния очищаемой внутренней поверхности. Наиболее простой аналитический контроль заключается в последовательном пробоотборе и химическом анализе на содержание железа. Сначала концентрация железа растет, а ее стабилизация указывает на окончание процесса удаления продуктов коррозии. Кислый отработанный состав «Нотех» нейтрализуется в отстойнике раствором известкового молока. Фосфаты кальция, цинка, железа выпадают в осадок. К степени очистки систем иногда предъявляются очень высокие требования. При проведении стадии пассивации используется разбавленный раствор «Нотех» с тем, чтобы в системе не оставалось

налета фосфатов.

Помимо технологий предпусковой подготовки систем та же связка «О-БИСМ» - «Нотех» успешно используется для чисто химической подготовки металлических поверхностей под окраску. На завершающей стадии обработки осуществляется холодное фосфатирование «Нотех», не требующее смывания водой и улучшение адгезии лакокрасочного грунтовочного слоя, то есть улучшающее качество системы ЛКП в целом.