

48

В.И. Трусов

зам. генерального директора по науке научно-производственного предприятия «НОТЕХ», доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии Санкт-Петербургского государственного морского технического университета

НОВЫЕ ПРОЦЕДУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ И ОБОРУДОВАНИЯ

Наше предприятие «НОТЕХ» работает на российском рынке противокоррозионных материалов более 10-ти лет. Мы специализируемся в области химических средств подготовки под окраску, временной защиты ингибиторами коррозии.

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 газокomppressorной станции «Береговая» проекта «Голубой поток». Работы по очистке всасывающей линии компрессора проводились в июне 2005 г. Технологией лицензиара — итальянского концерна ENI — предусматривалась процедура,

включающая щелочную мойку крепким раствором гидроксида натрия при 75–85°C; кислотную очистку цитратным буфером (смесью лимонной кислоты и ее натриевой соли) при 75–85°C и pH = 3,5–4,0 с добавлением ингибитора наводороживания; нейтрализацию кальцинированной содой до pH = 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.

Нами было предложено мыть систему раствором технического моющего средства нового поколения серии О-БИС-М при пониженных температурах 45–55°C. Кислотное травление

цитратным буфером рекомендовано также при температурах 45–55°C. При этих температурах лимонная кислота не наводороживает сталь. Снижение температуры существенно не повлияло на скорость растворения продуктов коррозии, поскольку при нейтрализации О-БИС-М выделяется большое количество углекислого газа, пузырьки которого ускоряют процесс. На последней стадии нитрит натрия был заменен ингибитором коррозии «ФМТ» на основе производных растительного сырья (наше производство). Все вещества четвертого класса опасности, сточные воды безопасны, не нуждаются в специальной очистке (см. табл.1)

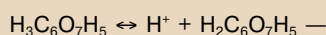
Объем системы, подлежащей очистке, составлял примерно 6м³. А если это сотни кубометров, система при этом длиной десятки километров, го-

Таблица 1. Сравнение процедур очистки трубопроводных систем станции «Береговая»

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

раздо 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.

Ранее 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 $pK_1 = 3,13$.

В известном соотношении для pH буферной смеси:

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

$$pH = pK_1 (C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}).$$

При равных молярных концентрациях кислоты и соли имеем постоянное $pH = pK_1 = 3,13$, что в конечном счете близко к используемому на практике значениям $pH = 3,5–4,0$.

Первая константа диссоциации фосфорной кислоты составляет $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$. Смесь, обладающая буфер-

ными свойствами, получается в случае химического преобразователя ржавчины «Нотех». Он представляет собой концентрированный водный раствор кислых фосфатов цинка и избытка свободной фосфорной кислоты с $pH = 1,2$ (см. о «Нотех» подробно «Коррозия территории нефтегаз», №2. 2005. С. 62–63). Состав «холодного» фосфатирования эффективно модифицирует ржавчину и окалину, то есть преобразует в мелкокристаллические фосфорнокислые соли. В условиях дополнительного воздействия, например движущей 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, наводороживание 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, нами предложена принципиально новая процедура, представленная в табл.2.

После удаления масло-жировых загрязнений, необходимо избавиться от остатков моющего раствора О-

БИС-М. Простого сливания недостаточно, так как в составе «Нотех» имеются окислители, взаимодействующие с органическими присадками ПАВ в составе О-БИС-М.

При прокачке раствора «Нотех» он постепенно срабатывается, исходный прозрачный раствор мутнеет, повышается pH, 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 часто предъявляются очень высокие требования. При проведении стадии пассивации лучше использовать разбавленный раствор «Нотех» с тем, чтобы в системе не оставалось налета фосфатов.

Наше предприятие осуществляет поставку необходимых материалов и научно-методическую помощь при внедрении процедур очистки систем. В заключение еще раз обращаю внимание на то, что эти работы — высшей степени сложности.

Таблица 2. Процедура очистки с участием «Нотех»

Стадия процедуры	Выполняемая операция
Щелочная очистка	2–3% О-БИС-М, T = 45–55°C
Удаление О-БИС-М	Промывка системы водой
Кислотная очистка	Прокачка раствора «Нотех» стандартной концентрации (концентрат: вода = 1:2). pH = 1,2–1,5. При повышенных температурах более 35°C присадка ингибитора наводороживания 0,2%. Контроль процесса — стабилизация железа в технологическом растворе. Слив отработанного раствора «Нотех».
Пассивация	Прокачка разбавленного «Нотех» (концентрат – вода = 1:3, 1:4)
Осушение системы, консервация	Продувка азотом, герметизация системы. Вариант: осушение, прокачка 1%-ного водного раствора ингибитора коррозии ФМТ.



ООО НПП NOTEX

191119 г. Санкт-Петербург,
а/я 129, Татаренков И. В.
Тел./факс: (812) 274-80-01,
274-91-69, 757-12-55
E-mail: noteh@mail.gran.spb.ru
www.noteh.spb.ru