

Богданов Г.А., Соснина Ю.Н., Попова А.С., Мотыженкова Е.А.
АО «НИИПТБ «Онега», Северодвинск, Россия

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОТМЫВКИ ТРУБОПРОВОДОВ СУДОВЫХ СИСТЕМ ОТ МАСЛЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ

Внутренние поверхности трубопроводов систем сжатого воздуха при ремонте кораблей должны быть очищены от масляных загрязнений, чтобы соответствовать требованиям, предъявляемым к их чистоте. Хладоны, используемые в настоящее время для обезжиривания внутренних поверхностей трубопроводов, относятся к озоноразрушающим веществам, негативно воздействующим на окружающую среду. В этой связи назрела необходимость их замены на экологически безопасный растворитель, обеспечивающий удаление эксплуатационных масляных загрязнений. В последнее время в качестве «зеленого» растворителя широкое применение получил сверхкритический диоксид углерода. Рассмотрен способ очистки внутренних поверхностей труб от эксплуатационных масляных загрязнений сверхкритическим диоксидом углерода. Новый способ очистки может применяться на судоремонтных предприятиях.

Ключевые слова: трубопроводы судовых систем, масляные загрязнения, хладоны, сверхкритический диоксид углерода.

Авторы заявляют об отсутствии возможных конфликтов интересов.

Для цитирования: Богданов Г.А., Соснина Ю.Н., Попова А.С., Мотыженкова Е.А. Перспективная технология отмывки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений сверхкритическими средами. Труды Крыловского государственного научного центра. 2018; специальный выпуск 1: 163–168.

УДК 629.5.03:621.643/.644

DOI: 10.24937/2542-2324-2018-1-S-I-163-168

Bogdanov G., Sosnina Yu., Popova A., Motyzenkova E.
JSC NIPTB Onega, Severodvinsk, Russia

ADVANCED OIL RESIDUES CLEANING TECHNOLOGY FOR SHIP PIPELINES USING SUPERCRITICAL FLUIDS

Internal surfaces of compressed air pipelines should be cleaned during ship maintenance periods to remove any oil residues as per requirements. Cooling agents used today to degrease internal surfaces of pipes are ozone-depleting substances detrimental to environment. In this connection there is a growing need for replacing these substances with environmentally safe solvents able to remove oil residues accumulated during service. Recently, we have seen a wide application of supercritical carbon dioxide as a “green” solvent. The paper looks at a method of using the supercritical carbon dioxide for cleaning pipelines of oil residues accumulated during service. This new cleaning technique can be used at ship repair facilities.

Key words: ship pipelines, oil residues, cooling agents, supercritical carbon dioxide.

Authors declare lack of the possible conflicts of interests.

For citations: Bogdanov G., Sosnina Yu., Popova A., Motyzenkova E. Advanced oil residues cleaning technology for ship pipelines using supercritical fluids. Transactions of the Krylov State Research Centre. 2018; special issue 1: 163–168 (in Russian).

UDC 629.5.03:621.643/.644

DOI: 10.24937/2542-2324-2018-1-S-I-163-168

Анализ существующих технологий очистки судовых систем от масляных загрязнений

Analysis of existing technologies available for cleaning ship systems of oil dirt

Для обеспечения требований, предъявляемых к чистоте внутренних поверхностей трубопроводов систем сжатого воздуха ремонтируемых кораблей, они должны быть очищены от масляных загрязнений. В настоящее время на судоремонтных предприятиях для очистки судовых систем от эксплуатационных масляных загрязнений в условиях корабля в качестве обезжиривающего средства используют хладоны 113 [5] или 114B2 [6].

Обезжиривание хладоном производят с помощью специальных стендов методами:

- циркуляции – для замкнутых участков трубопроводов;
- «заполнение – выдержка – слив» – для тупиковых участков трубопроводов.

По окончании очистки проводят анализ на содержание остаточного масла в системе. Наиболее распространенным методом определения количества остаточного масла является люминесцентный. Возможно применение нефелометрического и хроматографического методов анализа. В настоящее время широкое распространение получил анализатор ФЛЮОРАТ®-02-3М, имеющий специальное программное обеспечение, упрощающее и ускоряющее анализ.

Хладоны как химические соединения обладают рядом уникальных свойств: химически инертны, взрывопожаробезопасны, и благодаря этому широко используются в промышленности. Ранее считалось допустимым применение хладонов 113 [5] и 114B2 [6] для очистки кислородного оборудования от масляных загрязнений, т.к. данные растворители универсальны, легко растворяют жировые загрязнения, а при применении допускают нагрев до 50 °С.

Однако обнаруженное в 80-х гг. прошлого века разрушительное влияние на экологическую обстановку некоторых химических соединений, в том числе хлор- и бромсодержащих, потребовало принятия ряда мер по снижению выбросов озоноразрушающих веществ в атмосферу.

В целях реализации этих мер в 1985 г. была принята Венская конвенция, и затем, в 1987 г., был подписан Монреальский протокол. Монреальским протоколом определен перечень озоноразрушающих соединений, в который вошли и хладоны, приме-

няемые в судостроительной промышленности для очистки трубопроводов от масляных загрязнений. Экологическая опасность хладонов связана с их токсичностью при действии высоких концентраций, а продукты разложения хладонов опасны в малых дозах.

Хладоны относятся к 4 классу опасности по ГОСТ 12.1.005. Они обладают раздражающими свойствами, вызывая воспаление слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей и покраснение кожи. При вдыхании паров хладагента высокой концентрации спустя час появляется головная боль, слабость, учащение пульса и дыхания, неровная походка, невнятная речь, может наблюдаться рвота.

Пары хладагента тяжелее воздуха и скапливаются в нижних зонах помещений, поэтому при выполнении работ по очистке трубопроводов необходимо контролировать воздух помещений на наличие паров хладагента.

Еще одним аргументом против использования хладагента является сложность его дальнейшей регенерации или утилизации ввиду высокой стоимости установок [1, 3].

На смену экологически неблагоприятным способам и технологиям удаления масляных загрязнений с участием вредных органических растворителей (хладонов) должны прийти приемлемые с экологической точки зрения технологии. Предлагаемая перспективная технология основана на использовании малотоксичного, доступного и недорогого сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя.

Широкое использование сверхкритического диоксида углерода обусловлено его специфическими физико-химическими свойствами, такими как негорючесть, взрывобезопасность, нетоксичность, относительная инертность в химических процессах. Кроме того, переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние происходит при достаточно низких давлениях (7,38 МПа) и температуре (31,1 °С). Переход диоксида углерода в сверхкритическое состояние представлен на рис. 1 (фазовая диаграмма состояния диоксида углерода, построенная по справочным данным [2]).

Благодаря подобным низким параметрам перехода диоксид углерода может применяться в качестве альтернативного растворителя. После проведения очистки диоксид углерода переходит в газообразное состояние, при котором отсутствует необходимость в его дополнительной регенерации с целью повторного использования. Диоксид углерода практически не нарушает баланс углерода в окружающей среде.

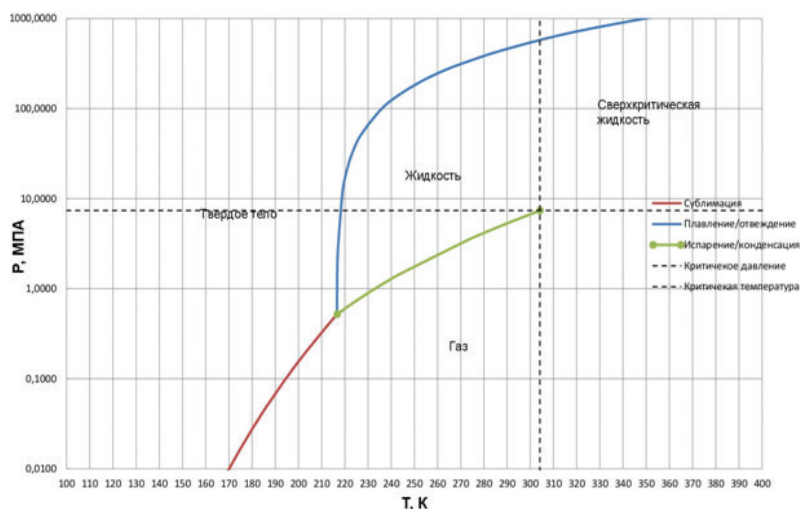


Рис. 1. Диаграмма состояния диоксида углерода

Fig. 1. Carbon dioxide phase diagram

Сверхкритический диоксид углерода не окисляется, химически инертен, обладает низкой вязкостью (до < 100 раз ниже, чем у жидкостей) и высоким коэффициентом диффузии (в < 100 раз выше, чем у жидкостей), благодаря чему широко распространено его применение в различных процессах экстракции в качестве растворителя, очистителя поверхностей конструкционных материалов, антирастворителя в процессах переработки полимеров, реакционной среды для синтеза органических соединений, подвижной фазы в хроматографическом анализе, регулятора кислотности, а также хладагента. Широкое применение сверхкритического диоксида углерода требует возможности быстрого изменения физико-химических свойств в зависимости от области применения. В суб- и сверхкритическом состоянии свойства данного растворителя легко варьируются в сторону большей или меньшей полярности, также возможно добавление полярных или неполярных соразтворителей.

В сверхкритическом состоянии диоксид углерода растворяет загрязняющие вещества с ковалентными связями, например, масла. Способность удалять полярные масла объясняется тем, что молекулы диоксида углерода полярны, без добавления соразтворителей кластеры молекул сверхкритического диоксида углерода проявляют также полярные свойства. Растворитель проникает в наиболее узкие поры, очищая их, он способен очистить поверхности сложной формы. Термочувствительные элементы трубопроводов не повреждаются из-за низкой критической температуры соединения [4, 7–8, 10].

Опытная работа по апробации технологии очистки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений

R&D project for verification of oil dirt cleaning technology for ship pipelines

Специалистами АО «НИПТБ «Онега» и ФГАОУ ВО «САФУ имени М.В. Ломоносова» была проведена опытная работа по апробации технологии очистки трубопроводов судовых систем от масляных загрязнений.

Опытная работа проводилась в лаборатории ЦКП «НО «Арктика» (г. Архангельск) на установке сверхкритической флюидной экстракции SFE-5000 производства Thar Process (США). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура 623,2 К, максимальное давление 60,8 МПа. Позволяет изучать поведение различных соединений в сверхкритических условиях, осуществлять сложные химические реакции, проводить высокоэффективную экстракцию природного сырья с целью выделения ценных биологически активных компонентов, извлекать и концентрировать широкий круг экотоксикантов из объектов окружающей среды для их последующего количественного определения. Имеется возможность введения соразтворителей и рекуперации углекислого газа. Область применения – разработка инновационных технологий переработки растительного сырья, химия.

Принцип действия установки сверхкритической флюидной экстракции SFE-5000 заключается в очистке труб различной конфигурации продуванием сверхкритического диоксида углерода при точно

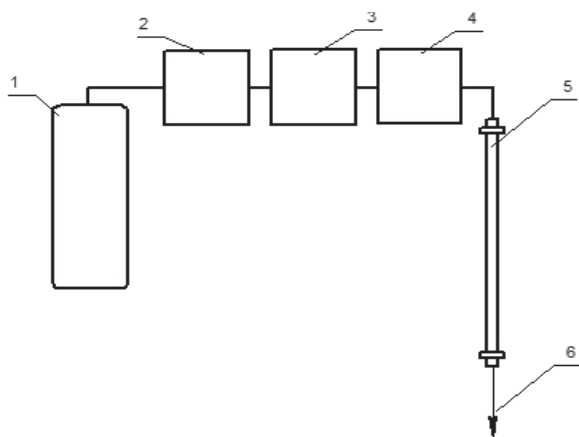


Рис. 2. Блок-схема сверхкритического экстрактора SFE-5000: 1 – баллон CO₂; 2 – насос CO₂; 3 – теплообменный аппарат; 4 – регулятор давления; 5 – труба; 6 – отвод CO₂ в сосуд-сборник

Fig. 2. Block diagram of supercritical extractor SFE-5000: 1 – CO₂ bottle; 2 – CO₂ pump; 3 – heat exchanger; 4 – pressure regulator; 5 – pipe; 6 – tapping of CO₂ to collection pot

установленных давления и температуре. На рис. 2 представлена блок-схема сверхкритического экстрактора SFE-5000, в состав которого входят:

- баллон с диоксидом углерода по ГОСТ 8050;
- насос для подачи диоксида углерода в очищаемую трубу;
- теплообменный аппарат для поддержания постоянной температуры эксперимента;
- регулятор давления для поддержания постоянного давления эксперимента.

После проведения очистки диоксид углерода с масляными загрязнениями поступает в сосуд-сборник. При нормальных условиях диоксид углерода переходит в газообразное состояние и испаряется. Масляные загрязнения при этом остаются в сосуде-сборнике.

Для проведения опытной работы были выбраны две трубы системы гидравлики диаметром 10 мм, толщиной стенки 2 мм, изготовленные из коррозионно-стойкой стали марки 08X18H10T, загрязненные рабочей жидкостью:

- труба изогнутой конфигурации длиной 1,5 м – позиция 1 рис. 3;
- труба прямая длиной 0,5 м – позиция 2 рис. 3.

Выбранные трубы являются наиболее характерными участками системы трубопроводов главного воздуха.

При выполнении работы фиксировались параметры режима проведения очистки: давление, тем-

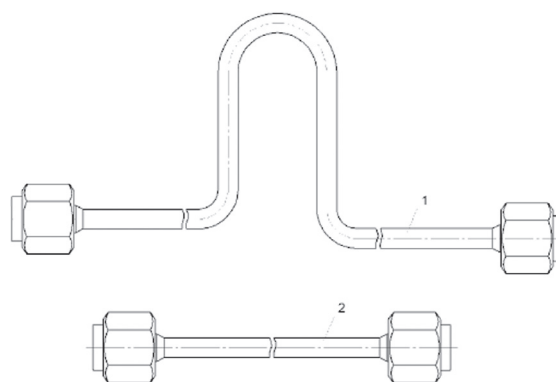


Рис. 3. Трубы системы гидравлики: 1 – изогнутой конфигурации, 1,5 м; 2 – прямая, 0,5 м

Fig. 3. Hydraulic piping: 1 – curved pipe section, 1.5 m; 2 – straight-line pipe section, 0.5 m

пература, скорость подачи углекислого газа, время эксперимента.

Прямая труба промывалась сверхкритическим диоксидом углерода в течение 1 ч. со скоростью потока 20 г/мин. Давление в процессе очистки составляло 15,2 МПа, температура – 305,2 К. Труба изогнутой конфигурации промывалась сверхкритическим диоксидом углерода в течение 2 ч. со скоростью потока 10 г/мин. Давление в процессе очистки составляло 20,3 МПа, температура – 305,2 К. По окончании процесса очистки был проведен количественный анализ содержания остаточного масла в трубах. Для исследования качества очистки труб использован метод инфракрасной спектроскопии.

Для наиболее точного определения концентрации остаточного масла была построена калибровочная зависимость оптической плотности от концентрации смеси углеводородов в четыреххлористом углероде, приведенная на рис. 4.

Предварительно в прямую трубу заливали 10 мл, а в трубу изогнутой конфигурации – 20 мл четыреххлористого углерода и оставляли на 1 ч. на встряхивателе. Далее полученный экстракт остаточного масла переливали в кювету, снимали ИК-спектры с использованием ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия).

На рис. 5 приведены ИК-спектры образцов, полученных посредством промывки остаточного масла с внутренней поверхности труб после очистки сверхкритическим диоксидом углерода.

Анализ спектров образцов показал следующее содержание остаточного масла в трубах:

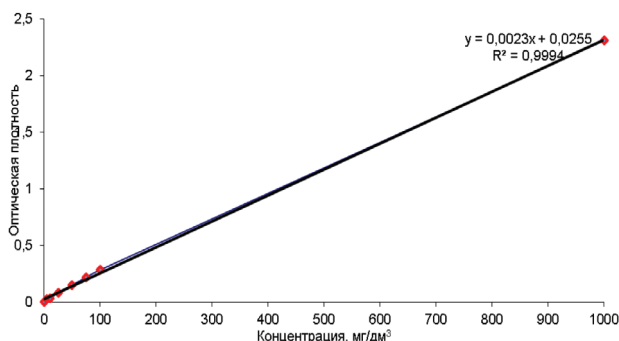


Рис. 4. Калибровочная зависимость оптической плотности от концентрации смеси углеводородов в четыреххлористом углероде

Fig. 4. Calibration relation of optical density versus hydrocarbon-mixture concentration in tetrachloride carbon

- в прямой трубе – 87 мг/дм³;
- в трубе изогнутой конфигурации – 1743 мг/дм³.

Согласно нормативной документации трубопроводы, в которых остаточное содержание масла на поверхности составляет не более 1 г/м², считаются чистыми. Содержание остаточного масла на поверхности составило:

- в прямой трубе – 0,054 г/м²;
- в трубе изогнутой конфигурации – 0,742 г/м².

Таким образом, количественный анализ показал, что степень очистки труб удовлетворяет требованиям нормативной документации, и подобранные условия сверхкритической флюидной очистки были необходимыми и достаточными.

Выводы

Conclusion

Результаты выполненной работы показывают, что предложенный способ очистки является более быстрым и безопасным в сравнении с существующим способом, основанным на применении хладонов. Опытная работа подтвердила возможность применения диоксида углерода для очистки трубопроводов судовых систем сжатого воздуха от масляных загрязнений. Диоксид углерода является экологически безопасным растворителем, поэтому может применяться в процессах очистки.

На судоремонтном предприятии существует производство диоксида углерода и станции его очистки. Для внедрения очистки сверхкритическим диоксидом углерода трубопроводов масляных систем должна быть проведена опытно-экспериментальная работа,

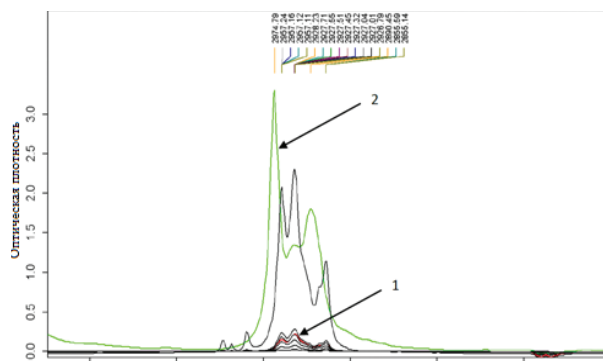


Рис. 5. Спектры образцов: 1 – остаточное масло в прямой трубе; 2 – остаточное масло в трубе изогнутой конфигурации

Fig. 5. Spectra of samples: 1 – oil residue in straight-line pipe section; 2 – oil residue in curved pipe section

для чего необходимо:

- разработать стенд отмывки трубопроводов;
- разработать методику проведения отмывки трубопроводов;
- создать математическую модель химико-технологических процессов отмывки.

Библиографический список

References

1. *Абраменко Д.С.* и др. Исследования по замене фторорганических растворителей на водно-моющие растворы при обезжиривании поверхностей // Экология и ноосферология. 2009. № 1–2(20). С. 62–70. [*Abramenko D.S.* et al. Study on replacement of fluoro-organic solvents by aqueous detergents for surface degreasing. Ecology and noospherology. 2009; 1–2(20): 62–70. (In Russian)].
2. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. [*Altunin V.V.* Heat-transfer properties of carbon dioxide. М.: Izdatelstvo standartov. 1975. (In Russian)].
3. *Бунчук Ю.П.* и др. Аналитический обзор альтернативных средств-заменителей хладона-113 на операциях обезжиривания деталей и узлов РКТ, контактирующих с жидким кислородом // Наука и инновации. 2012. № 4(8). С. 10–17. [*Bunchuk Yu. P.* et al. Analytical review of alternative for khladon-113 for degreasing of parts and units of rocket and space equipment. Science and innovations. 2012; 4(8): 10–17. (In Russian)].
4. *Гильмутдинов И.И.* и др. Исследование растворимости сверхкритического диоксида углерода в полиэтиленгликоле 4000 // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 10(16). С. 114–116. [*Gilmudinov I.I.* et al. Study of solubility of supercritical carbon dioxide in polyethyleneglycol 4000 // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013; 10(16): 114–6. (In Russian)].

5. ГОСТ 23844-79. Хладон 113. Технические условия (с Изменениями N 1, 2). [GOST 23844-79. Khladon 113. Specifications (with amendments No.1,2)].
 6. ГОСТ 15899-93. 1, 1, 2, 2-тетрафтордибромэтан (хладон 114В2). ТУ. [GOST 15899-93. 1, 1, 2, 2-Tetrafluorodibromethane (Khladon 114B2). Specifications].
 7. ГОСТ 8050-85. Двоокись углерода газообразная и жидкая. ТУ (с Изменениями N 1, 2, с поправкой). [ГОСТ 8050-85. Gaseous and liquid carbon dioxide. Specifications (с Изменениями with amendments No. 1, 2, with Corrigendum)].
 8. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. [Gumerov F.M. Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I. Sub- and super-critical fluids in polymer processing. Kazan: FEN, 2000. (In Russian)].
 9. Залепугин Д.Ю. и др. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2006. № 1. С. 27–51. [Zalipugin D.Yu. et al. Development of technologies based on supercritical fluids. Theory and Practice. 2006; 1: 27–51. (In Russian)].
 10. Кузнецова И.В. и др. Диспергирование фармацевтических полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред // Вестник Казанского технологического ун-та. 2010. № 2. С. 321–329. [Kuznetsova I.V. et al. Dispersion of pharmaceutical polymer materials using supercritical fluids. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2010; 2: 321–9. (In Russian)].
- Северодвинск, пр. Машиностроителей, д. 12. Тел.: +7 (911) 877-94-56; E-mail: Bogdanov@onegastar.ru.
Соснина Юлия Николаевна, начальник лаборатории АО «НИПТБ «Онега». Адрес: 164509, Архангельская обл., Северодвинск, пр. Машиностроителей, д. 12. Тел.: 8 (8184) 52-55-52; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.
Попова Александра Сергеевна, аспирант, инженер-лаборант АО «НИПТБ «Онега». Адрес: 164509, Архангельская обл., Северодвинск, пр. Машиностроителей, д. 12. Тел.: 8 (8184) 52-55-52; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.
Мотыженкова Евгения Андреевна, инженер-технолог 3 категории АО «НИПТБ «Онега». Адрес: 164509, Архангельская обл., Северодвинск, пр. Машиностроителей, д. 12. Тел.+7 (911) 573-16-00; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.

About the authors

Bogdanov G., Head of dept., JSC NIPTB Onega. Address: Pr. Mashinostroitelei 12, Severodvinsk, Arkhangelskaya obl., 164509, Severodvinsk. Tel.: +7 (911) 877-94-56; E-mail: Bogdanov@onegastar.ru.

Sosnina Yu., Head of laboratory, JSC NIPTB Onega. Address: Pr. Mashinostroitelei 12, Severodvinsk, Arkhangelskaya obl., 164509 Severodvinsk. Tel.: 8 (8184) 52-55-52; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.

Popova A., post-graduate student, laboratory engineer JSC NIPTB Onega. Address. Pr. Mashinostroitelei 12, Severodvinsk, Arkhangelskaya obl., 164509 Severodvinsk. Tel.: 8 (8184) 52-55-52; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.

Motyzhenkova E., process engineer 3rd category, JSC NIPTB Onega. Address: Pr. Mashinostroitelei 12, Severodvinsk, Arkhangelskaya obl., 164509 Severodvinsk. Tel.:+7 (911) 573-16-00; E-mail: Sosnina@onegastar.ru.

Сведения об авторах

Богданов Григорий Анатольевич, начальник отдела АО «НИПТБ «Онега». Адрес: 164509, Архангельская обл.,

Поступила / Received: 14.03.18
Принята в печать / Accepted: 18.04.18

© Коллектив авторов, 2018