



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **133208** (13) **U**
(51) МПК
G21F 9/28 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

| | |
|--|---|
| (21) Номер заявки: u 2018 10666 | (72) Винахідник(и): Пляцук Леонід Дмитрович (UA), Аблєєва Ірина Юрїївна (UA), Бурла Оксана Анатолїївна (UA) |
| (22) Дата подання заявки: 29.10.2018 | (73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA) |
| (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.03.2019 | |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2019, Бюл.№ 6 | |

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ НАФТОПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ ВІД РАДІОАКТИВНИХ ВІДКЛАДЕНЬ

(57) Реферат:

Спосіб очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень шляхом обробки поверхні з відкладеннями дезактивуючим розчином. Як дезактивуючий розчин використовують розчин хлоридної кислоти та розчин кремнійфтористоводневої кислоти, при цьому відкладення у вигляді кірок товщиною від 1 мм до 2 мм, що містять зокрема радій, барій та торій від 2 % до 10 %, спочатку обробляють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 7,29 % (1 М), а потім розчином кремнійфтористоводневої кислоти з максимальною концентрацією 20,5 %, причому очищення проводять при температурі дезактивуючого розчину 25-60 °С.

UA 133208 U

Корисна модель належить до нафтогазовидобувної промисловості, зокрема до галузі охорони навколишнього середовища та підвищення еколого-радіаційної безпеки і зниження впливу на довкілля від техногенно-підсилених джерел іонізуючого випромінювання природного походження під час буріння та експлуатації свердловин на нафту і газ, та призначається для
5 очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних мінеральних відкладень, тобто їх дезактивації.

Відомий спосіб усунення металевих або мінеральних відкладень з поверхонь бурильного обладнання хімічними методами за участі EDTA, ДТРА або НТА як хелатоутворюючого агента. При цьому проводять контакт поверхні з первинним водним розчином, який містить
10 хелатоутворюючий агент; розчиняють хелатоутворюючим агентом принаймні частину металевого відкладення; підкислюють розчин для одержання осаду хелатоутворюючого агента та осаду металу з металевого відкладення; відокремлюють осад хелатоутворюючого агента та
15 осаду металу від первинного розчину; вибірково розчиняють осадований хелатоутворюючий агент у вторинному водному розчині; видалюють осадований метал з вторинного розчину [Патент України 92607, МПК (2009) C23G 1/00, B08B 3/04, C02F 101/32 (2006.01). Спосіб видалення металевого відкладення, що містить сполуки металів, з поверхні / Кітч Річард, GB; заявник та патентовласник EM-АЙ ЕЛ.ЕЛ.СІ., US. - № а200712426; заявл. 23.03.2007; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 6. - 6 с.].

Недоліком способу є використання двох розчинів, різних за хімічною спрямованістю, та проведення процесу у декілька послідовних стадій осадження та розчинення сполук металів, що вимагає додаткову кількість реагентів. Доводиться ефективність застосування способу лише по відношенню до сульфатів барію, стронцію і радію, проте відомо, що радіоактивність відкладень на нафтопромисловому обладнанні, зокрема насосно-компресорних трубах, обумовлена переважно сполуками радію та торію. Тому зазначений спосіб не дозволить повністю очистити
20 поверхні обладнання та провести його дезактивацію.

Відомий спосіб дезактивації твердих радіоактивних відходів, переробки рідких радіоактивних відходів і фіксації радіоактивних елементів у стійкому твердому середовищі. За допомогою суспензії з вологістю не менше 50 %, що містить глину, абразивний компонент до 20 % від маси глини, діатоміт до 25 % від маси глини і фосфорну кислоту в кількості (20-25) % від маси глини,
30 проводять дезактивацію внутрішніх поверхонь труб [Пат. 2505872 РФ, МПК G21F 9/28 (2006.01). Спосіб дезактивації труб і трубних пучков - кислотна-абразивна дезактивація / Аксенов В.И., Кадников А.А., Минаев В.И., Шастин А.Г., Щеклеин С.Е.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Атомэнергоремонт". - № 2011142804/07; заявл. 24.10.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. - 7 с.].

Недоліком способу є утворення твердих радіоактивних відходів, тому результат способу не задовольняє вимогам радіаційної безпеки. Очевидно, що запропонована суспендована композиція використовується як сорбуючий агент, проте фіксація радіоактивних елементів у стійкому твердому середовищі не підкріплена дослідженнями стосовно їх десорбції. Відсутні дані стосовно переліку ізотопів радіоактивних елементів у досліджуваному матеріалі.
35

Найбільш близьким аналогом є спосіб очищення поверхонь від радіоактивних забруднень шляхом обробки забрудненої поверхні водним дезактивуючим розчином з подальшим видаленням відпрацьованого дезактивуючого розчину. При цьому обробку забрудненої поверхні здійснюють в замкнутому просторі дезактивуючим розчином шляхом впливу на забруднену поверхню кавітуючим потоком дезактивуючого розчину. Різниця між тиском протікання дезактивуючого розчину і статичним тиском замкнутого обсягу дезактивуючого розчину становить 0,4-0,6 МПа, а обробку забрудненої поверхні проводять за температури дезактивуючого розчину 18-22 °С [Патент РФ №2240613, МПК G21F 9/28. Спосіб очистки поверхностей от радиоактивных загрязнений / Сорокин Н.М., Строганов А.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное Государственное Унитарное Предприятие "Научно-исследовательский и конструкторский институт монтажной технологии" (ФГУП "НИКИМТ"). - № 2002120641/06; заявл. 29.07.2002; опубл. 20.11.2004, Бюл. № 12. - 6 с.].
40

Відомий спосіб включає використання дезактивуючого розчину невідомого складу та напрямку дії, в основі якого повинен лежати принцип дезактивації. Не обґрунтована значимість дезактивуючого розчину у поєднанні з дією кавітаційного потоку на ефективність проведеної
45 очистки поверхонь. Зазначається можливість видалення радіоактивних відкладень, проте не уточнюється вміст у них конкретних хімічних елементів, здатних до випромінювань, що унеможливорює застосування цього способу для заданих умов стосовно бурового обладнання. Заявляється проведення регенерації відпрацьованого розчину та повторне його використання, однак не виключається ймовірність утворення нових радіоактивно забруднених матеріалів, що
50

суперечить вимогам екологічної безпеки та є джерелом додаткового забруднення довкілля надзвичайно небезпечними речовинами.

В основу корисної моделі поставлена задача очистки поверхонь нафтопромислового обладнання, зокрема внутрішніх стінок насосно-компресорних труб, та інших матеріалів, що мали контакт переважно з пластовими водами, від мінеральних радіоактивних відкладень, яка задовольняє екологічним, технічним та економічним вимогам, шляхом зміни якісного та кількісного складу дезактивуючого розчину. Реалізація розробленого способу дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля під час буріння нафтових свердловин та забезпечує повторне використання насосно-компресорних труб у технологічному процесі після проведення їх дезактивації.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень шляхом обробки поверхні з відкладеннями дезактивуючим розчином, згідно з корисною моделлю, як дезактивуючий розчин використовують розчин хлоридної кислоти та розчин кремнійфтористоводневої кислоти, при цьому відкладення у вигляді кірок товщиною від 1 мм до 2 мм, що містять зокрема радій, барій та торій від 2 % до 10 %, спочатку обробляють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 7,29 % (1 М), а потім розчином кремнійфтористоводневої кислоти з максимальною концентрацією 20,5 %, причому очищення проводять при температурі дезактивуючого розчину 25-60 °С.

Крім цього розчин кремнійфтористоводневої кислоти використовують як побічний продукт переробки фторфосфатної сировини на стадії отримання екстракційної фосфорної кислоти на підприємствах з випуску мінеральних добрив.

Використання розчинів хлоридної та кремнійфтористоводневої кислот здійснюється для вилуговування барію, радію і торію з поверхонь обладнання. Пропускання за температури 25-60 °С розчину HCl з концентрацією 7,29 % (1 М) зокрема через трубу насосно-компресорного обладнання проводять для виключення взаємодії кислоти з залізом зовнішньої поверхні труби, що забезпечує кислотне вилуговування радіоактивних елементів на такому рівні: барію - 91 %, радію - 11 %, заліза - 60 %, а торію 95-97 %. Наслідком взаємодії кислоти з новоутвореннями на стінках труб буде майже повне вилучення торію в розчин, значне розчинення гетиту і часткове (близько 10 %) вилучення радію. Але оскільки більша частина радіоактивності обумовлена радієм, а не торієм, а крім того труби "сильної" групи і радіоактивний шлам містять тільки радій (в радіобариті), тому для вилучення радіонуклідів з новоутворень з метою очистки обсадних труб використовували додатково кремнійфтористоводневу кислоту (H_2SiF_6), яка утворює водорозчинні сполуки з барієм. При товщині кірки радіоактивних новоутворень, зокрема на стінках насосно-компресорних труб (НКТ) 1 мм вже при низьких концентраціях H_2SiF_6 (0,1-2 %) практично весь радій і барій переходять до водного розчину. Максимальна розчинність радію і барію при вмісті в новоутвореннях Th 2 % (відповідно 8,03 % і 76,14 %) та 10 % (радію в розчині 7,66 % і барію 73,59 %) відбувається при концентрації H_2SiF_6 0,6 %.

При вмісті торію 10 % незалежно від товщини кірки при концентраціях H_2SiF_6 > 20,5 % практично весь торій переходить до водного розчину. При вмісті 2 % торію в кірках весь торій переходить у водний розчин при концентрації H_2SiF_6 > 17,57 %. У цілому ступінь вилуговування торію зменшується в ряду: товщина кірки 1 мм, Th 2 % > товщина кірки 2 мм, Th 2 % > товщина кірки 1 мм, Th 10 % > товщина кірки 2 мм, Th 10 %. При збільшенні товщини кірки вміст торію більше впливає на ступінь його вилуговування. Такі рівні концентрацій встановлені експериментальним шляхом, що підтверджено відповідними залежностями (Фіг. 5, 6), та прямо пропорційно вмісту торію у кірках і товщині кірки.

Паралельно з торієм до розчину переходить і залізо, але його концентрація у розчині не перевищує 85 % від його загальної кількості в системі.

За температури нижче 25 °С процес вилуговування практично не відбувається, оскільки для хімічної активізації кислот і протікання реакції взаємодії їх з мінеральними відкладеннями необхідна вища температура. На підставі теоретичних термохімічних розрахунків експериментально підтверджено, що за температури вище 60 °С швидкість протікання реакції не змінюється, а отже й ефективність виходу продукту реакції, тому недоцільно проводити процес за температур нижче 25 °С та вище 60 °С.

Запропонований спосіб дає можливість вже за низьких концентрацій H_2SiF_6 (0,1-2 %) практично увесь радій перевести у водний розчин за товщини кірки новоутворень на стінках НКТ 1 мм. Проведені дослідження засвідчують, що внаслідок збільшення концентрації кислоти спостерігається вторинне осадження радіобариту. Але оскільки отримані дані відповідають стану термодинамічної рівноваги, вторинне осадження радіобариту не відбувається у випадках, коли час контакту незначний (тобто радіобарит не буде рівноважною фазою).

При товщині кірки 2 мм радій погано вилугується з новоутворень. Поле розчинності барію майже співпадає з полем розчинності радію. Барій існує у розчинах в іонній формі (яка переважає), а також у вигляді хлоридних, фторидних і гідрокарбонатних комплексів. Головними факторами, які визначають ступінь вилугування радію з новоутворень, є товщина кірки та Eh.

5 Процес утворення фторидних комплексів має другорядне значення.

Головним фактором, який визначає вилугування торію з мінеральних відкладів, зокрема на стінках НКТ, є утворення його фторидних комплексів у розчині. На вилугування торію впливає товщина кірки новоутворень на стінках труб при її збільшенні ступінь вилугування зменшується.

10 Реалізація запропонованого способу дезактивації нафтопромислового обладнання передбачає очищення поверхонь НКТ, обсадних труб та іншого бурового устаткування від радіоактивних відкладень шляхом вилугування торію та радію, що відповідає вимогам екологічно безпечного поводження з радіоактивно забрудненим матеріалом та дозволяє їх повторне використання і попередження виникнення ризику небезпеки для персоналу під час роботи з досліджуваними об'єктами.

15 Суть корисної моделі пояснюється за допомогою фігур:

Фіг. 1. Розчинність новоутворень на стінках обсадних труб залежно від концентрації HCl у розчині за температури 25 °C. Вміст Ra 1,28-8 %;

20 Фіг. 2. Розчинність новоутворень на стінках обсадних труб залежно від концентрації HCl у розчині за температури 60 °C. Вміст Ra 1,28-8 %;

Фіг. 3. Залежність вмісту Ra у розчині від кількості H₂SiF₆ за різної товщини кірок та різного вмісту торію (кількість кисню 1 моль);

Фіг. 4. Залежність вмісту Ba у розчині від кількості H₂SiF₆ за різної товщини кірок та різного вмісту торію (кількість кисню 1 моль);

25 Фіг. 5. Залежність вмісту Th у розчині від кількості H₂SiF₆ за різної товщини кірок та різного вмісту торію (кількість кисню 1 моль);

Фіг. 6. Залежність вмісту Fe у розчині від кількості H₂SiF₆ за різної товщини кірок та різного вмісту торію (кількість кисню 1 моль).

Спосіб реалізують таким чином:

30 Нафтопромислове обладнання, зокрема поверхні НКТ з мінеральними відкладеннями у вигляді кірок товщиною від 1 мм до 2 мм, що містять барій, радій та торій від 2 % до 10 %, обробляють послідовно розчинами хлоридної та кремнійфтористоводневої кислот. При цьому спочатку пропускають крізь розчин хлоридної кислоти з концентрацією 7,29 % (1 М), а потім - кремнійфтористоводневої кислоти з максимальною концентрацією 20,5 %. Очищення обладнання проводиться при температурі дезактивуючого розчину 25-60 °C. Використання таких кількостей цих кислот дозволяє 100 % вилучити радій, торій та залізо з мінеральних відкладень.

Приклад 1.

40 Процес проходить за описаною технологічною схемою. Спочатку пропускають хлоридну кислоту концентрацією 7,29 %, а потім кремнійфтористоводневу кислоту концентрацією 20,5.

Очищенню підлягають насосно-компресорні труби з мінеральними відкладеннями у вигляді кірок товщиною 1 мм, фазовий склад яких визначається вмістом сполук, мас. %: барит - 65, галеніт - 29, кварц - 2, гідроксиди заліза - 4. Вміст барію становить 5 %, радію та торію - по 2 %.

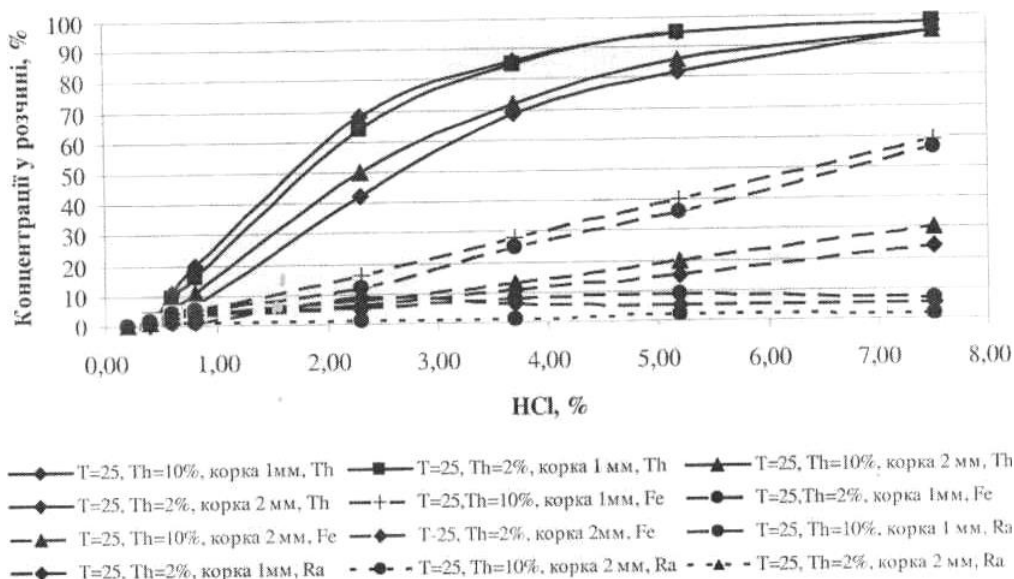
45 Дезактивуючий розчин готують в окремій ємності, виготовленій з органічного скла, що обумовлено високою хімічною активністю та корозійною здатністю насамперед кремнійфтористоводневої кислоти. З ємності розчин переміщують безпосередньо у порожнину труб для прямого контакту кислот з мінеральними відкладеннями на внутрішній поверхні. Температуру підтримують на рівні не нижче 25 °C. Процес проводять протягом 2 годин.

50 Таким чином, запропонований спосіб дозволяє знизити техногенне навантаження на довкілля під час буріння нафтових свердловин шляхом очищення поверхонь нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень. Проведена у такий спосіб дезактивація насосно-компресорних труб включає їх повторне використання у технологічному процесі.

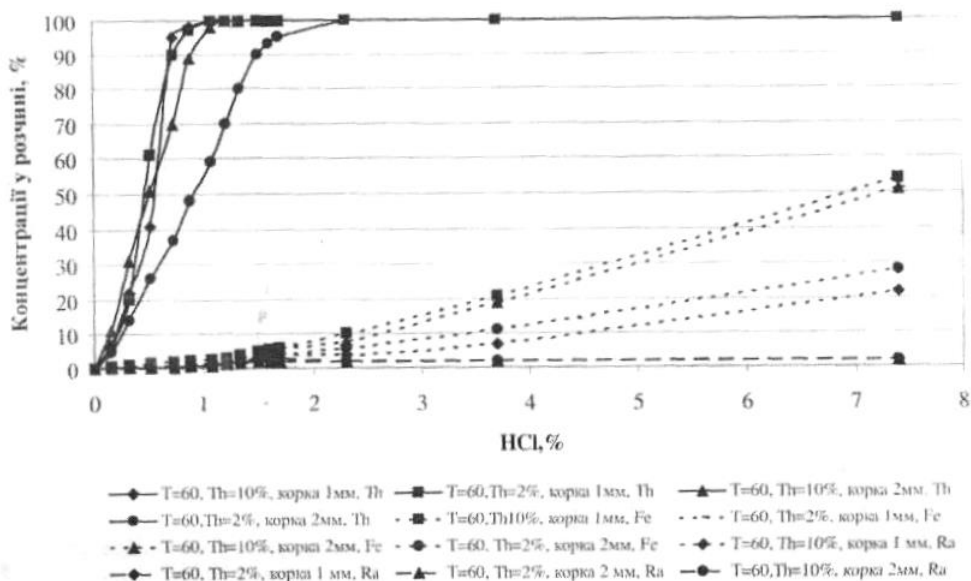
55

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

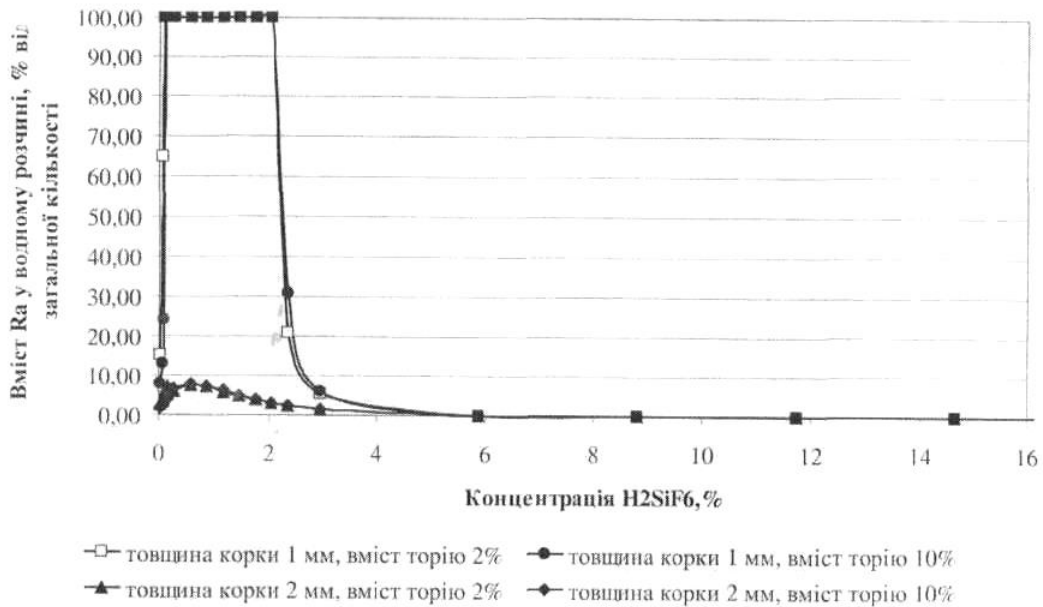
1. Спосіб очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень шляхом обробки поверхні з відкладеннями дезактивуючим розчином, який **відрізняється** тим, що як дезактивує
- 5 дезактивує розчин використовують розчин хлоридної кислоти та розчин кремнійфтористоводневої кислоти, при цьому відкладення у вигляді кірок товщиною від 1 мм до 2 мм, що містять зокрема радій, барій та торій від 2 % до 10 %, спочатку обробляють розчином хлоридної кислоти з концентрацією 7,29 % (1 М), а потім розчином кремнійфтористоводневої
- 10 дезактивує розчину 25-60 °С.
2. Спосіб очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень за п.1, який **відрізняється** тим, що розчин кремнійфтористоводневої кислоти використовують як побічний продукт переробки фторфосфатної сировини на стадії отримання екстракційної фосфорної кислоти на підприємствах з випуску мінеральних добрив.



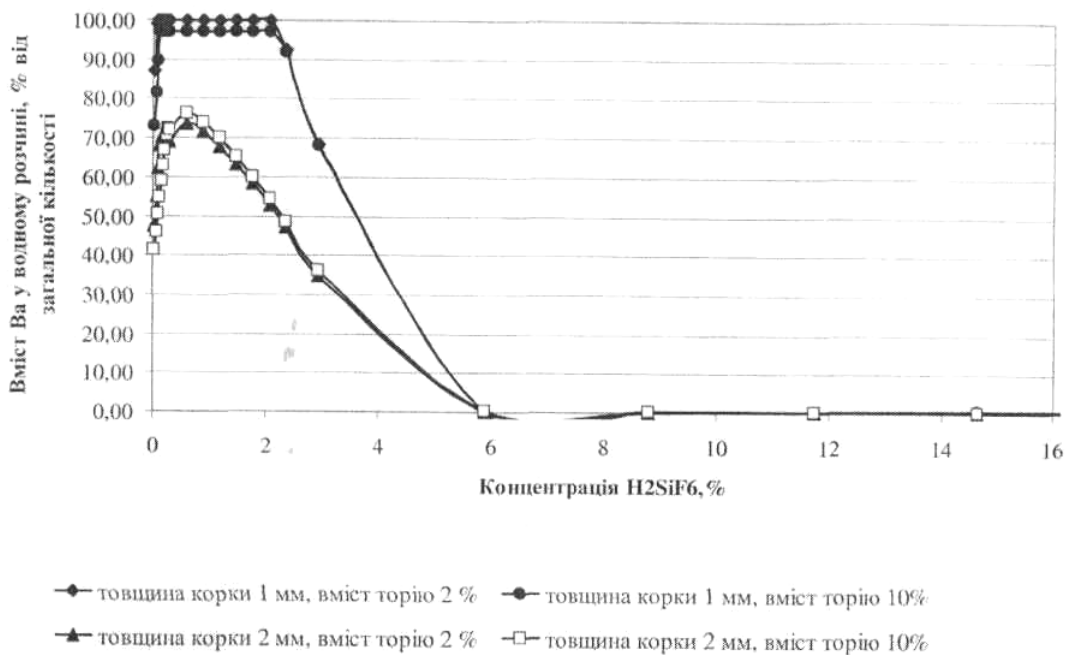
Фиг. 1



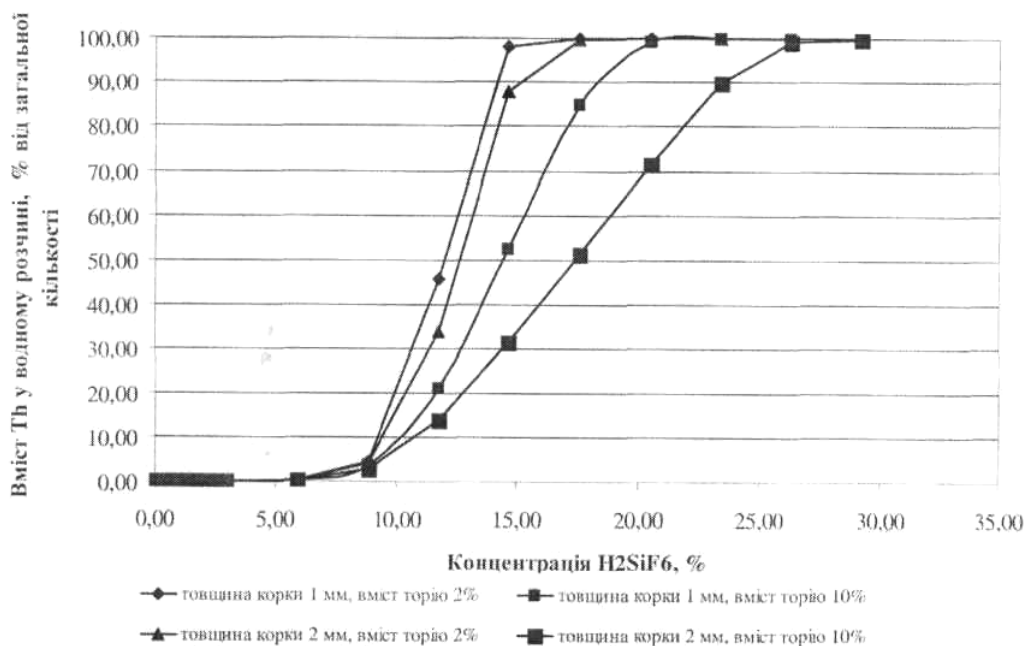
Фиг. 2



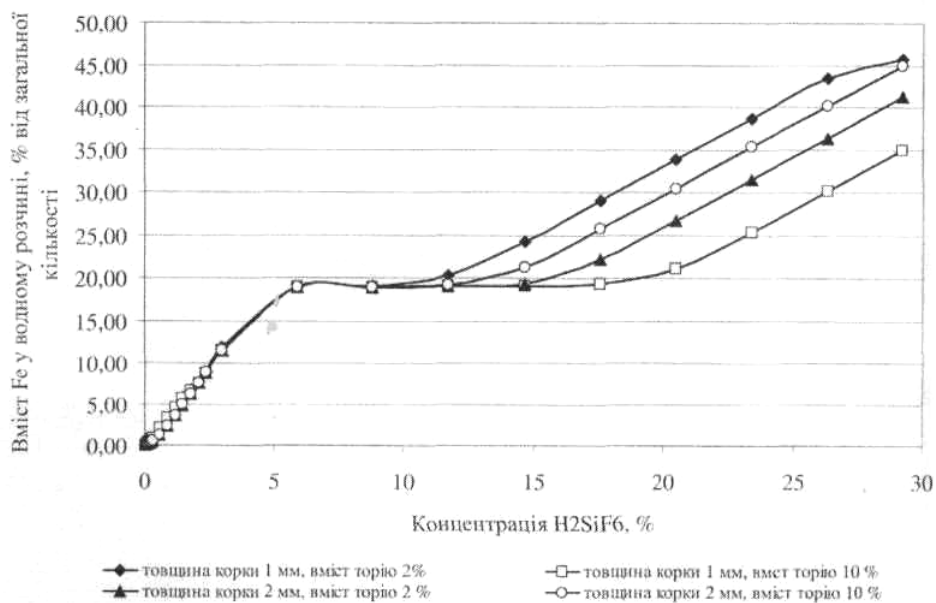
Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601