

**ДЕЗАКТИВАЦІЯ НАФТОПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ,
ЗАБРУДНЕНОГО СОЛЯМИ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ****Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла, І. Ю. Аблєєва, Р. А. Васькін**

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна. E-mail: i.ableyeva@ecolog.sumdu.edu.ua

Наведено основні аспекти техногенного навантаження на природні системи під час зберігання та транспортування нафтопромислового обладнання. Доведено важливість та необхідність очищення устаткування від радіоактивних відкладень з метою проведення їх дезактивації у рамках забезпечення екологічної безпеки. Охарактеризовано хімічний склад осадів на насосно-компресорних трубах. Описано основні групи методів поводження з радіоактивним нафтопромисловим обладнанням. Проаналізовано переваги та недоліки кожного способу та технології для його реалізації, ураховуючи показники екологічної безпеки та економічної ефективності. Оцінено інтенсивність нагромадження радіоактивних солевідкладень на промисловому устаткуванні. Проведено моделювання за допомогою програмного комплексу GEMS фізико-хімічних засобів очистки промислового обладнання. Використано розчини хлоридної та кремній фтористоводневої кислот для вилуговування радію і торію з поверхонь обладнання. Встановлено, що пропускання крізь труби розчину HCl з концентрацією близько 7% за температури 25 °C веде до повного вилуговування торію в розчин, значного розчинення гетиту і часткового (близько 10%) вилучення радію. Обґрунтовано доцільність та ефективність обраного способу дезактивації.

Ключові слова: насосно-компресорні труби, радіаційна безпека, радіоактивне забруднення, методи дезактивації.

**ДЕЗАКТИВАЦІЯ НЕФТЕПРОМИШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ,
ЗАГРЯЗНЕННОГО СОЛЯМИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ****Л. Д. Пляцук, О. А. Бурла, И. Ю. Аблеева, Р. А. Васькин**

Сумской государственной университет

ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина. E-mail: i.ableyeva@ecolog.sumdu.edu.ua

Приведены основные аспекты техногенной нагрузки на природные системы во время хранения и транспортировки нефтепромышленного оборудования. Доказана важность и необходимость очистки оборудования от радиоактивных отложений с целью проведения их дезактивации в рамках обеспечения экологической безопасности. Охарактеризованный химический состав осадков на насосно-компрессорных трубах. Описаны основные группы методов обращения с радиоактивным нефтепромышленным оборудованием. Проанализированы преимущества и недостатки каждого способ и технологии для его реализации, учитывая показателя экологической безопасности и экономической эффективности. Оценена интенсивность накопления радиоактивных солевых отложений на промышленном оборудовании. Проведено моделирование с помощью программного комплекса GEMS физико-химических средств очистки промышленного оборудования. Использованы растворы соляной и кремнефтористоводной кислоты для выщелачивания радия и тория с поверхности оборудования. Установлено, что пропускания сквозь трубы раствора HCl с концентрацией около 7% при температуре 25 °C ведет к полному выщелачиванию тория в раствор, значительному растворению гетита и частичному (около 10%) извлечения радия. Обоснована целесообразность и эффективность выбранного способа дезактивации.

Ключевые слова: насосно-компрессорные трубы, радиационная безопасность, радиоактивное загрязнение, методы дезактивации.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Проблема техногенного навантаження на навколишнє середовище об'єктів нафтогазового комплексу внаслідок надходження ізотопів радіоактивних елементів до практично всіх компонентів довкілля є досить актуальною, оскільки викликає реальну загрозу для життя та здоров'я населення.

Радіоактивному забрудненню місцевості на нафтопромислах присвячений ряд наукових праць. Встановлено, що солі радію і торію, які входять до складу земної кори, а в результаті видобутку нафти потрапляють на земну поверхню, забруднюють великі території в районі нафтових родовищ. Солі торію були виявлені й у відкладеннях на внутрішній поверхні насосів, нафтопроводів і емностей для зберігання нафти [1]. У складі осадів переважають солі: сульфати кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і CaSO_4 – гіпс і ангідрит; карбонати кальцію CaCO_3 – кальцит; сульфати барію BaSO_4 – барит; сульфати стронцію SrSO_4 – целестин; хлориди натрію NaCl – кам'яна сіль і ін [2].

Подальша експлуатація такого устаткування стає технологічно ускладнено, і навіть, у деяких випадках неможливою, та екологічно небезпечною. У зв'язку з чим виникає необхідність пошуку та розробки нових науково обґрунтованих підходів до екологічно безпечної дезактивації нафтопромислового обладнання, що забезпечить його ефективне очищення від солей природних радіонуклідів, перш за все Торію, Радію та Калію.

Метою роботи є розробка екологічно безпечного та економічно ефективного способу очищення нафтопромислового обладнання від радіоактивних відкладень, і технології для його реалізації; обґрунтування вибору хімічного методу дезактивації, що дозволяє попередити небезпеку для життя та здоров'я населення у зоні впливу об'єкту дослідження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема очищення внутрішніх поверхонь нафтопромислового устаткування, зокрема насосно-компресорних труб (НКТ), висвітлена в працях [3, 4]

таких провідних вітчизняних та зарубіжних вчених: В. О. Шумлянський, А. Г. Субботін, А. Х. Бакаржієв, М. Ю. Журавель, П. Г. Дригулич, М. В. Омелянюк, А. Е. Беляєв, Е. В. Альбанова, Є. І. Крапивський, Т. А. Кулагіна, В. В. Шеленкова.

Відкладення радіобарита $Ba(Ra)SO_4$ є радіоактивними і представляють собою зростки кристалів сірого (включення вуглеводнів дають коричневий відтінок) кольору зі скляним блиском і вираженою кристалічною структурою (рис. 1) [5].

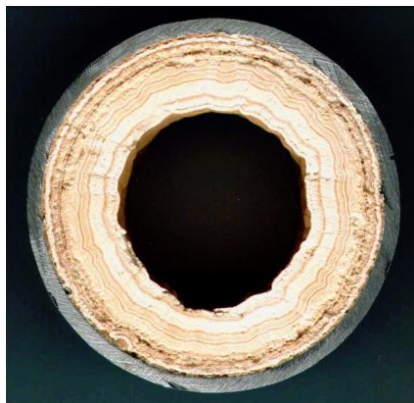


Рисунок 1 – Відкладення на внутрішній поверхні НКТ

На сьогодні у світовій практиці поводження з матеріалом, забрудненим природними радіонуклідами «Naturally-Occurring Radioactive Materials» (NORM), розроблені та впроваджені різноманітні технологічні рішення дезактивації НКТ, в основі яких лежать такі основні методи: пневмовіброочищення, індукційний нагрів, гідрокавітація, переплавка на металургійних комбінатах, захоронення тощо [6].

Розробка ефективного високопродуктивного способу очищення труб від твердих сольових відкладень (особливо баритів) є складною проблемою, оскільки доводиться вирішувати велику кількість взаємопов'язаних задач: забезпечення безпечної роботи персоналу, дотримання санітарних норм, забезпечення високої продуктивності очищення, низьке енергоспоживання, збір відкладень і їх утилізація, врахування кліматичних умов і т. д.

Реалізація будь-якого способу дезактивації здійснюється в дві стадії. Перша стадія процесу дезактивації полягає в подоланні зв'язку між радіоактивною речовиною (молекули, іони, радіоактивні частинки) і поверхнею оброблюваного об'єкта. Друга стадія включає транспортування радіоактивного речовини з оброблюваної поверхні забрудненого об'єкта [7]. Серед фізико-механічних способів найбільш широко поширений спосіб дезактивації струменем води. Для збільшення ефективності дезактивації застосовують суміш води з водяною парою (пароємulsionну суміш) або чистий водяний пар. Струміння пара діє на радіоактивне забруднення подібно повітряному струмені, створюючи аеродинамічну силу відриву радіоактивних частинок від поверхні [8].

Згідно з даними, отриманими авторами статті [5] одним з найбільш перспективних методів очищення НКТ від відкладень можна вважати гідродинамічну

кавітацію (в затоплених умовах) очищення насосно-компресорних труб від відкладень солей. Її ефективність підтверджується можливістю дезактивації будь-яких поверхонь: робочі колеса, направляючі апарати та інші елементи заглиблених відцентрових електронасосів. Середній час очищення труби становить 22 хвилини, потужність дози гамма-випромінювання не перевищує фоновий рівень [9].

Очищенню від сольових осадів кавітаційним способом підлягали робочі колеса, результативність цього процесу підтверджується як зовнішнім виглядом (рис. 2), так і проведеними радіологічними дослідженнями, спрямованими на визначення потужності еквівалентної дози γ -випромінювання [10].



Рисунок 2 – Зовнішній вигляд робочих колес до (а) та після (б) гідродинамічної кавітаційної очистки

Не зважаючи на ряд переваг кавітаційного способу, висвітлених у роботах інших авторів [11–13], суттєвим недоліком цієї технології є високі енергозатрати та проблема подальшого поводження з радіоактивними осадами.

У роботі [14] розглядається можливість дезактивації устаткування методом механічного видалення з внутрішніх і зовнішніх поверхонь НКТ відкладень із NORM. На основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що утворення рідких РАВ унеможливується, але виникають пил та аерозолі, при цьому піддаються очищенню лише фрагменти труб завдовжки до 2,0 м, що ускладнює їх ремонт і подальше використання в технологічних процесах за призначенням.

Відомий спосіб [15] дезактивації поверхні і видалення осаду, переважно з нафтових труб, що включає струминну обробку поверхні рідиною з подальшим поділом твердої фази від рідкої. Обробку проводять в три стадії: на першій стадії використовують розчин СНК з рН 9,5-10,5 і обробку ведуть при температурі 20-220 °С, на другій стадії використовують розчин NOX з рН 1,5-2,0 і обробку ведуть при температурі 5-30 °С, а на третій стадії використовують розчин СВЛ з рН 11-12,5 і обробку ведуть при температурі не більше 60 °С.

Найбільш ефективним та доцільним є комплексний підхід до вирішення поставленої задачі, що базується на використанні наступних методів та технологій дезактивації шламів: теплової обробки, кислотне вилуговування, високотемпературна обробка, сорбція, гравітаційне розділення, флотація, обробка поверхнево-активними речовинами (ПАР), розбавлення, закачування у свердловину, захоронення [15]. Проте не всі ці способи є ефективними та можливи-

ми з точки зору технологічної реалізації для очищення нафтопромислового устаткування від солевих відкладень. Тому у роботі будуть проведені дослідження для визначення ефективності застосування хімічних способів дезактивації з використанням неорганічних кислот.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. За результатами досліджень встановлено, що утворення і відкладення радіоактивних солей присутнє для родовищ при всіх способах експлуатації – фонтан-

ному, газліфтному, із застосуванням штангових глибинних насосів і відцентрових електронасосів, а інтенсивність цього процесу залежить від ряду фізико-хімічних факторів. Крім того, відкладення солей спостерігаються у викидних лініях і замірних пристроях, установках комплексної підготовки нафти (УКПН). Дані про інтенсивність нагромадження радіоактивних солевих відкладень на промислово-му устаткуванні, приведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Інтенсивність нагромадження радіоактивних солевідкладень на промислово-му устаткуванні

Спосіб експлуатації	Дебіт, т/доб	Вміст води, %	Мінералізація, г/л	Товщина відкладень, мм/міс	Місце відкладення солей
За допомогою ЕЦН-130	120,0	80	7,3	0,90	Робочі колеса
За допомогою ЕЦН-130	120,0	80	9,0	0,10	Колона НКТ
Фонтанний	300,0	25	16,0	0,27	Колона НКТ
За допомогою НГН-56	10-80,0	95	21,0	0,50	Штанги

Як видно, найбільш інтенсивно радіоактивні відкладення відкладаються на колесах заглибного відцентрового електронасоса; у меншому ступені відбуваються відкладення на внутрішній поверхні колони НКТ.

Устаткування на нафтових родовищах може містити радіоактивні нагромадження і радіоактивні шлами, що утворюють кірки або відкладення. Ці нагромадження утворюються в результаті взаємодії устаткування з пластовими водами внаслідок зміни температури, тиску і мінералізації, коли води виходить на поверхню, а також у процесі відділення нафти від попутної води. Вони являють собою суміш карбонатних і сульфатних мінералів. Одним із сульфатів є барит, що легко включає радій у свою структуру. Барит з відкладень на нафтовому устаткуванні збагачений природними радіонуклідами, а радіоактивність викликана ізотопами радію і продуктів його розпаду. Для промислових вод і баритових відкладень характерні два ізотопи радію: ^{226}Ra (період напіврозпаду 1600 років) і ^{228}Ra (період напіврозпаду 5,8 років). Вони являють собою продукти розпаду урану і торію, що утримуються в породах нафтогазоносних формацій. Нафтова суміш, що відкачується на поверхню, у 5–30 разів більш радіоактивна, ніж вода, що скидається АЕС.

Підняті з глибин 1,5-2 км труби типу НКТ мають активність від 100 до 6000 мкР/год, що в сучасній класифікації дозволяє відносити їх до радіоактивних відходів. За мінералогічним складом радіоактивні відкладення труб досить неоднорідні в залежності від глибин вилучення і родовищ. Частина слабкозабруднених труб може бути дезактивована простими прийомами і використана в місцевому господарстві або як металевий брухт. Це істотно знизило витратну частину роботи нафтовиків і не привело до забруднення НС регіону природними радіонуклідами.

Вивчення радіаційної обстановки в межах Дніпровсько-Донецької западини показало наявність проблеми забруднення промислового устаткування природними радіонуклідами (ПРН) на всіх нафтови-

добувних підприємствах: Чернігівнафтогаз, Полтаванафтогаз, Охтирканафтогаз і території нафтогазопереробних заводів. Максимальні рівні потужності еквівалентної дози (ПЕД) від промислового устаткування до 60 мкЗв/год ($6,0 \cdot 10^5$ мкР/ч) відносяться до виробництв Охтирканафтогаз. Для двох інших – до 10 мкЗв/год ($1,0 \cdot 10^2$ мкР/ч).

Однак з різноманіття забрудненого устаткування виділяється частина НК - труб з високими значеннями ПЕД до 6000 мкР/год. Активність цих труб пов'язана з радіобаритом, що входить у складний гідротермальний комплекс. Безпосередньо на металі труб відкладається галеніт (Pb) і самородний нікель. При цьому мінеральна маса галеніту і нікелю бронюється шаром (2-4 мм) радіобарита. Представлений гідротермальний комплекс мінералів міцно зв'язаний з металом труб і практично не піддається зміні у досліджуваному комплексі хімічних і фізичних впливів. З огляду на високу радіоактивність і хімічну стійкість мінеральних новоутворень, промислове устаткування цієї групи рекомендується до захоронення.

Число способів очищення поверхонь, що використовуються у різних галузях техніки, досить велике, але ці способи або мало прийнятні для розглянутих у статті дезактиваційних робіт, або вимагають корінної модернізації.

У даний час дезактивацію проводять із залученням різних засобів, технічних пристроїв і спеціальних речовин. У залежності від особливостей, що мають місце при видаленні радіоактивних речовин, розрізняють різні способи дезактивації устаткування і споруджень. Способи дезактивації устаткування і споруд класифікують виходячи з фізико-хімічних процесів радіоактивного забруднення. При адгезійному забрудненні прилиплі частки віддаляються в тому випадку, якщо сила відриву більше сили адгезії. Адгезійна взаємодія залежить від властивостей середовища, що оточує забруднену поверхню.

Адгезія у рідкому середовищі значно менша, ніж у повітрі, тому що сила адгезії в рідині на 1–3 і

більш порядків менше в порівнянні з адгезійною взаємодією на повітрі. Тому у випадку адгезійного забруднення доцільно розмежовувати рідинні і безрідинні способи дезактивації.

Дезактивація в умовах поверхневого забруднення здійснюється у водному середовищі, а також у результаті механічного впливу. Дезактивація забруднень, що знаходяться в глибині поверхні, досяга-

ється видаленням верхнього забрудненого шару разом з радіоактивними речовинами, що знаходяться у ньому. Це може бути досягнуто використанням дезактивуючих розчинів, а також механічним зняттям забрудненого шару. Таким чином, поза залежністю від природи забруднення (адгезійного, поверхневого або глибинного) усі засоби дезактивації можна розділити на рідинні і безрідинні (табл. 2).

Таблиця 2 – Класифікація засобів дезактивації

Забруднення	Фізико-хімічні процеси	Процеси, що відбуваються при дезактивації		
		Безрідинні механічні способи	Рідинні способи	
			Механічні	Фізико-хімічні
Адгезійне	Адгезія радіоактивних часток і крапель	Змітання, здування, видалення забрудненого шару	Змивання водою або паром	Зниження сил адгезії
Поверхнєве	Адсорбція й іонний обмін	Видалення забрудненого шару	Змивання паром	Розчинення радіоактивних речовин. Змочування, іонний обмін, колоїдно-і комплексоутворення
Глибинне	Дифузія, утворення окисної плівки, корозія	Видалення забрудненого шару		Те ж і киснево-відновні процеси, видалення окисної плівки під дією різних реагентів

Як випливає з табл. 2, механічні засоби дезактивації прийняті для різних видів радіоактивного забруднення, причому практично всі існуючі механічні засоби дезактивації застосовуються для видалення адгезійного забруднення. Поверхні, забруднені в результаті адсорбції радіоактивних речовин і іонного обміну, дезактивуються за допомогою розчинів,

що володіють комплексоутворюючими і колоїдними властивостями.

Характеристика й оцінка основних, найбільш розповсюджених при обробці устаткування і споруджень механічних і фізико-хімічних засобів дезактивації подана в табл. 3.

Таблиця 3 – Характеристика механічних засобів дезактивації

Спосіб	Оброблювана поверхня	Коефіцієнт дезактивації	Характеристика способу
1. БЕЗРІДИННІ			
Піскоструминна обробка	Непористі матеріали	7	Одночасне видалення фарби й іржі; необхідно спеціальне устаткування; великі витрати
Вакуумування	Сухі пористі і непористі матеріали	2-8	Видалення тільки радіоактивних часток
Очищення щітками	Теж	2-3	Мала ефективність, перекид часток в аерозолі, забруднення повітря
Видалення відкладень	Пористі і непористі матеріали	Близький до ∞	Необхідні пристосування; застосовується для обробки невеликих поверхонь; мала продуктивність
2. РІДИННІ			
Обробка струменем води	Непористі матеріали; метали;	2-10	Велика витрата води, необхідність видалення стічних вод, обмежене застосування
Обробка паром	Непористі, пофарбовані і замавлені поверхні	2-10	Необхідність спеціального устаткування і забезпечення стоку води

Різноманіття мінеральних форм радіоактивних відкладень на промисловому обладнанні передбачає різні методичні, технологічні та організаційні підходи при проведенні дезактивації. Це перш за все пояснюється особливостями закріплення мінеральних новоутворень на поверхні труб і хімічною стійкістю радіоактивних мінеральних новоутворень. Як правило, слабоактивні труби першої і другої груп пок-

риті зсередини слабо вираженим шаром (до 1 мм) оксидів заліза, галіту з рідкісними включеннями кальциту і гіпсу. Ці мінеральні новоутворення легко вилугуюються лужними розчинами і утворюють слабоактивний нерозчинний осад. Після одноразового промивання розчинами забезпечується повна дезактивація зі зменшенням активності на порядок.

Група устаткування з середніми значеннями ПЕД (250–500 мкР/год) представлена мінеральними новоутвореннями кальцитового і баритового типу з рідкісними включеннями халцедону. Величина покриття новоутвореннями досягає 2–3 мм.

Зазвичай, мінерали кальциту і бариту відкладаються на трубах за тонким шаром залістистих мінералів. Обробка цих труб вимагає більш жорсткого температурного впливу (понад 80 °С) і тривалого періоду вилуговування (12–24 год). Це пояснюється необхідністю проникнення лужного реагенту між кальцитово-баритовим шаром і трубою на поверхні окисних мінералів заліза. Після незначних механічних впливів (струшування, вібрація) радіоактивні мінерали кальцит і барит відшаровуються від поверхні труби і утворюють нерозчинний осад з високою питомою активністю до 10000 Бк/кг. Перехід активності у технологічний розчин у процесі дезактивації малоімовірний, хоча при великих обсягах обладнання, що піддається дезактивації, необхідний радіометричний контроль розчинів при їх скиданні в каналізацію.

Мінеральні новоутворення труб четвертої групи характеризуються найбільш жорстким випромінюванням (ПЕД від 500 до 5000 мкР/год). Мінерали представлені складним гідротермальним комплексом. Безпосередньо на метали труб відкладається галеніт (PbS) і самородний нікель. При цьому мінеральна маса галеніту і нікелю бронюється шаром (2–4 мм) радіобарита. Представлений гідротермальний комплекс мінералів міцно пов'язаний з металом труб і практично не зазнає змін в досліджуваному комплексі хімічних і фізичних впливів. З огляду на високу радіоактивність і хімічну стійкість мінеральних новоутворень, промислове обладнання цієї групи рекомендується до захоронення у ліквідаційних свердловинах.

Нами було проведено моделювання за допомогою програмного комплексу GEMS фізико-хімічних засобів очистки промислового обладнання. Були використані розчини хлоридної та кремнійфтористоводневої кислот для вилуговування радію і торію з поверхонь обладнання.

Були обрані слаборадіоактивні відходи («слабка» група) – труби з мінеральним складом новоутворень: гідроксида заліза (переважно гетит) – близько 97 %, барит – 2,5 %, кальцит і галіт – разом 0,5 %.

Для математичного моделювання були зроблені припущення:

- радіоактивні відклади утворюють на стінках кірку однакового складу та однакової товщини впродовж усієї труби;

- увесь обсяг новоутворення реагує з розчином кислоти.

Обчислення проведені для:

- кірки товщиною 1 мм і вмістом торію 10 % та 2 %;

- кірки товщиною 2 мм і вмістом торію 10 % та 2 %;

- вміст бариту складає 2 %, вміст сульфату радію $1,28 \cdot 10^{-8}$ % для усіх варіантів обчислень.

Обчислення проводились для температур 25 °С та 60 °С. Газова фаза системи представлена тільки

киснем, кількість якого у всіх випадках складала 1 моль.

Вилуговування радію і торію за допомогою розчину хлоридної кислоти. При 25 °С за дуже низьких концентрацій HCl (до 0,3–0,5 %) вилуговування торію практично не відбувається. При подальшому збільшенні концентрації кислоти торій інтенсивно переходить у розчин. За концентрації кислоти 7,29 % (1 моль) ступінь вилуговування торію складає 93–95 %.

Ступінь вилуговування радію із збільшенням концентрації HCl приблизно до 3 % збільшується і в залежності від товщини корки гідроксидів заліза складає від 1 до 5 % первісної концентрації. Але при збільшенні концентрації HCl більше за 4 % спостерігається зменшення ступеню вилуговування радію.

При нагріванні розчину HCl до 60 °С торій інтенсивно переходить у розчин. За концентрації кислоти 0,5–1 % спостерігається практично повний перехід торію до розчину. Збільшення концентрації кислоти вище 1 % веде до незначного зменшення концентрації торію у розчині. Як і за 25 °С ступінь вилуговування торію зменшується при збільшенні товщини залізогідроксидної кірки та збільшенні вмісту торію в радіоактивних новоутвореннях.

Таким чином, кислотне вилуговування радіоактивних елементів і розчинення залізогідроксидних новоутворень на стінках труб є досить ефективним, особливо за температури 25 °С. Ступінь вилуговування радію досягає 11 %, заліза – 60 %, а торію 95–97 % при концентрації HCl 7,29 % (1 моль). Умовою вилуговування є пропускання розчину HCl крізь трубу, щоб виключити взаємодію кислоти з залізом зовнішньої поверхні труби.

Нагрівання розчину HCl до 60 °С зменшує вилуговування заліза і радію, але прискорює вилуговування торію. За температури 60 °С і концентрації HCl 1,5 % можливе повне селективне вилуговування торію.

Розчинність торію і заліза в кислому розчині зменшується при збільшенні товщини залізогідроксидної кірки та збільшенні вмісту торію в твердому розчині гетит-торіаніт.

Але оскільки більша частина радіоактивності НКТ обумовлена радієм, а не торієм, а крім того труби «сильної» групи і радіоактивний шлам містять тільки радій (в радіобариті), вилучення радіонуклідів з новоутворень тільки за допомогою розчину соляної кислоти є недостатньо ефективним.

Тому для моделювання очистки обсадних труб на поверхні землі була запропонована кремнійфтористоводнева кислота (H_2SiF_6), яка утворює водорозчинні сполуки з барієм.

Вилуговування радію і торію за допомогою H_2SiF_6 . При обчисленнях до системи додатково включені фторидні комплекси катіонів, комплекси з силікатною кислотою та SiF_6^{2-} , термодинамічні властивості яких входять до бази даних програмного комплексу GEMS. Концентрація H_2SiF_6 у розрахунках змінювалась від 0,03 % до 29,19 %. При виконанні обчислень до системи штучно додавався 1 моль кисню. Такий підхід використано для імітації окислювального потенціалу (Eh), в межах якого в

модельних системах утворювався радіобарит. Обчислення проводились для температури 60 °С.

При товщині корки 2 мм в усьому інтервалі концентрацій H_2SiF_6 радій вилугується погано (< 8 %) Барій вилугується краще (до 76%). Гідроксидні та сульфатні комплекси барію відсутні. 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 %.

В усіх серіях обчислень при концентраціях $H_2SiF_6 > 2,94$ % спостерігається стрімке вилугування торію з новоутворень на стінках НКТ. При вмісті торію 10 % незалежно від товщини корки при концентраціях $H_2SiF_6 > 20,5$ % практично весь торій переходить до водного розчину. При вмісті 2 % торію в корках весь торій переходить у водний розчин при концентрації $H_2SiF_6 > 17,57$ %. У цілому ступінь вилугування торію зменшується в ряду: товщина корки 1 мм, Th 2 % > товщина корки 2 мм, Th 2 % > товщина корки 1 мм, Th 10 % > товщина корки 2 мм, Th 10 %. При збільшенні товщини корки вміст торію більше впливає на ступінь його вилугування.

Паралельно з торієм до розчину переходить і залізо, але його концентрація у розчині не перевищує 85 % від його загальної кількості в системі. Ступінь вилугування заліза зменшується в тій же послідовності, що для торію. При всіх обчисленнях практично увесь торій у водному розчині в цілому інтервалі концентрацій H_2SiF_6 знаходиться у вигляді комплексу ThF_3^+ .

Таким чином, при товщині корки новоутворень на стінках НКТ 1 мм вже при низьких концентраціях H_2SiF_6 (0,1-2 %) практично увесь радій переходить до водного розчину. При збільшенні концентрації кислоти спостерігається вторинне осадження радіобариту. Але оскільки отримані дані відповідають стану термодинамічної рівноваги, вторинне осадження радіобариту може не мати місця у випадках, коли час контакту незначний (тобто радіобарит не буде рівноважною фазою).

При товщині корки 2 мм радій погано вилугується з новоутворень. Поле розчинності барію майже співпадає з полем розчинності радію. Барій існує з 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 корки та Ей. Процес утворення фторидних комплексів має другорядне значення.

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

ВИСНОВКИ. Радіоактивне забруднення промислового обладнання на досліджуваних родовищах обумовлено геологічними умовами та технологією їх розробки. При експлуатації нафтогазових родовищ відбувається осадження на трубопроводному обладнанні радіоактивних солей, що містять торій і радій. Мінеральний склад відкладень на внутрішній

поверхні труб («слабка» група) представлений гідроксидами заліза з невеликою кількістю бариту, халцедону, кальциту, а також незначною домішкою гіпсу, галеніту, сфалериту і галіту.

У твердому мінеральному осаді на трубах «сильної» групи немає істотної кількості Th, але присутній Ra, що входить до складу радіобарита, який практично не розчиняється в природних розчинах. У пластових умовах, де породи обводнені розсолами, мінеральний осад знаходиться в рівновазі з навколишнім середовищем, барит не розчиняється і Ra з осаду на стінках труб не може надходити в підземні води.

Досліджено основні способи дезактивації, що умовно поділяються на рідинні і безрідинні, котрі засновані на механічних і фізико-хімічних процесах видалення радіоактивних забруднень. Використання того або іншого засобу дезактивації визначається його ефективністю, властивостями оброблюваної поверхні й інших факторів з урахуванням позитивних і негативних сторін.

Радій і торій найбільш розчинні в пластових водах в умовах кислого середовища, а в лужних умовах утворюють тверді розчини з баритом (Ra) і гетитом (Th). Це дозволило запропонувати фізико-хімічні способи очистки обладнання за допомогою кислот.

Математичне моделювання фізико-хімічних засобів очистки промислового обладнання дозволило з'ясувати, що пропускання крізь труби розчину HCl з концентрацією близько 7 % за температури 25 °С веде до повного вилугування торію в розчин, значного розчинення гетиту і часткового (близько 10%) вилучення радію.

Моделювання очистки обладнання за допомогою H_2SiF_6 дозволило з'ясувати, що при товщині корки новоутворень на стінках НКТ 1 мм вже при низьких концентраціях кислоти (0,1-2%) практично увесь Ra переходить до водного розчину. При збільшенні концентрації спостерігається вторинне осадження радіобариту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Саргош О.Д., Загоруйко О.С., Катрушов О.В. Проблема радіоактивних залишків, що утворюються на підприємствах нафтогазовидобувної промисловості. *Проблеми екології та медицини*. 2004. Т. 8. № 3–4. С. 30–32.
2. Омелянюк М.В. Дезактивация и восстановление рабочих органов электроцентробежных насосов. Материалы I Международной научно-практической конференции (31 марта 2017 г.): в 5 т.; Т. 4: Проектирование, сооружение и эксплуатация систем трубопроводного транспорта. Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности: сборник статей / Под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. О.В. Савенко. Краснодар: Издательский Дом – Юг. 2017. С. 194–199.
3. Омелянюк М.В. Удаление солей отложений с нефтепромыслового оборудования и труб. Гидродинамическая очистка. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 140 с.

4. Шумлянський В.О., Субботін А.Г., Бакаржієв А.Х. та ін. Техногенне забруднення радіоактивними елементами на родовищах корисних копалин. К.: Знання України, 2003. 133 с.
5. Аладьев А.П., Омелянюк М.В. Удаление отложений солей и радионуклидов на нефтяных и газовых месторождениях. *Научный потенциал вуза - производству и образованию*. 2017. № 1(2). 5 с.
6. Дригулич П.Г. Проблемные аспекты обращения с оборудованием и материалами, загрязненными техногенно усиленными источниками ионизирующего излучения естественного происхождения в ПАО «Укрнефть». Мат. междунар. раб. встречи А 14. GRS. Методы обращения и повторного использования технического оборудования и зданий, загрязненных NORM, а также мониторинг дозовых нагрузок на рабочих местах в промышленности NORM и при реабилитации наследия горнодобывающей промышленности: слайдовый стендовый доклад 1–17, (Германия, 14–18 ноября 2011 года). Берлин GRS, 2011.
7. Kulagina T.A., Shelenkova V.V. Methods of decontamination of surfaces contaminations. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.* 2017. № 10(3). P. 352–363. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-3-352-363.
8. Коряковский Ю.С., Акатов А.А., Доильницын В.А. Дезактивация: обеспечение радиационной безопасности на предприятиях ядерной отрасли. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. 150 с.
9. Омелянюк М.В. Очистка нефтепромыслового оборудования от отложений солей с природ-

ными радионуклидами. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2008. № 2. С. 23–29.

10. Омелянюк М.В. Дезактивация нефтепромыслового оборудования от природных радионуклидов. *Экология и промышленность России*. – 2013. № 2. 19 с.

11. Kulagina T.A., Popkov V.A. Preparation of Radioactive Waste to Long Storage (Burial) Using of the Cement Compound. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2015. № 8(7). P. 917–927. DOI: 10.17516/1999-494X-2015-8-7-917-927.

12. Kulagina T.A., Gafarova V.V. Safe methods of radioactive waste utilization. *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2016. № 9(4). P. 585–597. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-4-585-597.

13. Kulagina T.A., Kulagin V.A., Moskvichev V.V., Popkov V. A. The Use of Cavitation Technology in the Treatment of Spent Nuclear Fuel Processes. *Ecology and Industry of Russia*. 2016. № 20(10). P. 4–10.

14. Дригулич П.Г. Дослідження методів дезактивації насосно-компресорних труб, забруднених природними радіонуклідами. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 2. С. 39–42.

15. Беляев А.Э., Крапивский Е.И., Смирнов Ю.Г., Рыжаков В. Н. Физико-химическое воздействие на шламы повышенной радиоактивности с целью улучшения экологической обстановки месторождений. *Неделя горняка – 2003*. 2003. № 6. 6 с.

DEACTIVATION OF OIL AND GAS EQUIPMENT CONTAMINATED WITH SALTS OF RADIOACTIVE ISOTOPES

L. Plyatsuk, O. Burla, I. Ablieieva, R. Vaskin

Sumy State University

vul. Rymskiy-Korsakov, 2, Sumy, 40007, Ukraine. E-mail: i.ableyeva@ecolog.sumdu.edu.ua

Purpose. To develop an environmentally safe and cost-effective method for cleaning oilfield equipment from radioactive sediments and the technology for its implementation. To justify the choice of the chemical method of decontamination, which helps to prevent danger to life and health of the population in the area of the research object influence.

Methodology. Decontamination in conditions of surface contamination occurs in the water environment, as well as a result of mechanical action. Deactivation of impurities located in the depth of the surface is achieved by removing the upper contaminated layer together with the radioactive substances in it. Modeling using the GEMS software complex of physical and chemical means for cleaning industrial equipment has been carried out. Hydrochloric acid solutions were used to leach radium and thorium from the surfaces of the equipment. Weak radioactive waste ("weak" group) - pipes with mineral composition of tumors: iron hydroxides (mainly goethite) - about 97%, barite - 2.5%, calcite and halite - together 0.5% were selected. **Results.** Mathematical modeling of physical and chemical means for cleaning industrial equipment made it possible to clarify that the passage of a solution of HCl with a concentration of about 7% at a temperature of 25 ° C leads to complete thorium leaching into the solution, considerable dissolution of the goethite, and a partial (about 10%) extraction of radium. **Practical value.** The decontamination of tubing carried out in this way on the territory of development of deposits allowed to ensure radiation safety for personnel. Pipes cleaned with acidic reagent treatment do not pose a danger to the public and can be used for further disposal. Mathematical modeling of physico-chemical methods for cleaning industrial equipment made it possible to clarify that the passage of a solution of HCl with a concentration of about 7% at a temperature of 25 ° C leads to a complete leaching of thorium into the solution, considerable dissolution of the goethite, and a partial (about 10%) extraction radium. Simulation of cleaning equipment with H₂SiF₆ made it possible to clarify that at a thickness of tumors on the walls of pipes of 1 mm even at low concentrations of acid (0.1-2%), practically all of Ra is converted to an aqueous solution.

References 17, tables 3, figures 2.

Key words: tubing, radiation safety, radioactive contamination, decontamination methods.

REFERENCES

1. Sargosh, O.D., Zagorul'ko, O.S., Katrushov, O.V. (2004), "The problem of radioactive residues, which are formed at the enterprises of oil and gas industry", *Problemy ekolohiyi ta medytsyny*, Vol. 8, no. 3-4, pp. 30–32.
2. Omelyanyuk, M.V. (2017), "Deactivation and recovery of working bodies of electrocentrifugal pumps", *Proyektirovaniye, stroitel'stvo i ekspluatatsiya truboprovodov. Khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya v neftegazovoy otrasli. Materialy Pervoy mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Design, construction and operation of pipelines. Chemical technology and ecology in the oil and gas industry. Materials of the First International Scientific and Practical Conference], Krasnodar, March 31, pp. 194–199.
3. Omelyanyuk, M.V. (2012), *Udalenieye soleotlozheniy s neftepromyslovogo oborudovaniya i trub. Gidrodinamicheskaya ochistka* [Removal of scale from oilfield equipment and pipes. Hydrodynamic cleaning], LAP Lambert Academic Publishing, Germany.
4. Shumlyansky, V.O., Subbotin, A.G., Bakarzhiev, A.H. et al. (2003), *Tekhnohenne zabrudnennyya radioaktyvnyy elementy na rodovyshchakh korysnykh kopalyn* [Technogenic contamination of radioactive elements in mineral deposits], Znannya Ukrainy, Kyiv, Ukraine.
5. Aladiev, A.P., Omelyanyuk, M.V. (2017), "Removal of salt and radionuclide deposits in oil and gas fields", *Nauchnyy potentsial vuza - proizvodstvu i obrazovaniyu*, no. 1(2), 5 p.
6. Dryhulych, P.H. (2011), "The problematic aspects of handling equipment and materials contaminated with technologically intensified sources of ionizing radiation of natural origin in PJSC "Ukrneft", *Materialy mezhdunarodnoy rabochey vstrechi A 14. GRS. Metody obrashcheniya i povtornogo ispol'zovaniya tekhnicheskogo oborudovaniya i zdaniy, zagryaznennykh NORM, a takzhe monitoring dozovykh nagruzok na rabochikh mestakh v promyshlennosti NORM i pri reabilitatsii naslediya gornodobyvayushchey promyshlennosti* [Materials of the international working meeting A 14. GRS. Methods for handling and reusing technical equipment and buildings contaminated with NORM, as well as monitoring dose workloads in the workplace in the NORM industry and in the rehabilitation of the mining heritage], Germany, Berlin, November 14–18.
7. Kulagina, T.A., Shelenkova, V.V. (2017), "Methods of decontamination of surfaces contaminations", *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, no. 10(3), pp. 352–363. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-3-352-363.
8. Koryakovskiy, Y.S., Akatov, A.A., Doilnitsyn, V.A. (2010), *Dezaktivatsiya: obespecheniye radiatsionnoy bezopasnosti na predpriyatiyakh yadernoy otrasli* [Decontamination: radiation safety at the enterprises of the nuclear industry], SPbSTI (TU), St. Petersburg, Russia.
9. Omelyanyuk, M.V. (2008), "Cleaning of oilfield equipment from saline deposits with natural radionuclides", *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse*, no. 2, pp. 23–29.
10. Omelyanyuk, M.V. (2013), "Decontamination of oilfield equipment from natural radionuclides", *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, no. 2, 19 p.
11. Kulagina, T.A., Popkov, V.A. (2015), "Preparation of Radioactive Waste to Long Storage (Burial) Using of the Cement Compound", *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, no. 8(7), pp. 917–927. DOI: 10.17516/1999-494X-2015-8-7-917-927.
12. Kulagina, T.A., Gafarova, V.V. (2016), "Safe methods of radioactive waste utilization", *J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol.*, no. 9(4), pp. 585–597. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-4-585-597.
13. Kulagina, T.A., Kulagin, V.A., Moskvichev, V.V., Popkov, V.A. (2016), "The Use of Cavitation Technology in the Treatment of Spent Nuclear Fuel Processes", *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, no. 20(10), pp. 4–10.
14. Dryhulych, P.H. (2014), "Investigation of methods of decontamination of pump tubes contaminated with natural radionuclides", *Naftohazova haluz' Ukrainy*, no. 2, pp. 39–42.
15. Belyayev, A.E., Krapivskiy, Ye.I., Smirnov, Y.G., Ryzhakov, V.N. (2003), "Physical and chemical effect on high radioactivity sludge in order to improve the ecological situation of deposits", *Nedelya gornyaka*, no. 6, 6 p.

Стаття надійшла 28.02.2018.