

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Кафедра «Пожарная и промышленная безопасность»

На правах рукописи



ЛАТЫПОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ
БЕЗОПАСНОСТИ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЮ
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

Специальность 2.10.1. – Пожарная безопасность (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Ильдар Фанилевич Хафизов
доктор технических наук, профессор

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Проблема пожарной опасности объектов трубопроводного транспорта, подверженных накоплению асфальтосмолопарафиновых отложений и способы борьбы с ними.....	11
1.1 Пожары и аварии на опасных объектах трубопроводного транспорта...	11
1.2 Коррозионные процессы в нефтепроводе как причины возникновения пожароопасных ситуаций.....	18
1.3 Пирофорные соединения как источники пожаров.....	22
1.4 Механизм формирования асфальтосмолопарафиновых отложений и методы борьбы с ними.....	24
1.5 Анализ компонентного состава растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений.....	30
1.6 Основы вихревого течения вязкой жидкости в нефтепроводе.....	32
Выводы к первой главе.....	34
Глава 2 Методика оценки пожарного риска и методы лабораторных испытаний для исследуемого объекта.....	36
2.1 Методика расчета пожарного риска для объектов нефтегазовой отрасли.....	36
2.2 Анализ месторождений обусловленных налипанием асфальтосмолопарафиновых отложений.....	38
2.3 Методика проведения эксперимента по оценке коррозионных разрушений металлической поверхности влияющих на пожарную безопасность.....	41
2.4 Физические методы исследования ингибиторной защиты от коррозии как способ обеспечения пожарной безопасности.....	42
2.5 Методика оценки эффективности растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений и исследование его группового состава.....	46

2.6 Планирование и анализ эксперимента по разработке растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений.....	53
2.7 Линейная регрессионная модель для установления связи величины пожарного риска.....	57
Выводы ко второй главе.....	60
Глава 3 Исследования, направленные на предотвращение пожароопасных ситуаций на объекте трубопроводного транспорта.....	62
3.1 Диагностика нефтепровода, транспортирующего нефтегазоконденсатную сероводородсодержащую смесь, для предупреждения пожара.....	62
3.2 Механизм возникновения пожароопасной ситуации в результате влияния вихрей при формировании асфальтосмолопарафиновых отложений.....	64
3.3 Исследования воздействия турбулентных вихрей на ингибиторную защиту гравиметрическим методом.....	71
3.4 Результаты исследований растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений, повышающих пожарную безопасность на объекте трубопроводного транспорта.....	72
3.4.1 Исследование модельных растворителей на основе ароматических и нафтовых углеводородов.....	72
3.4.2 Исследование группового состава испытуемых образцов асфальтосмолопарафиновых отложений.....	75
3.4.3 Исследование новых растворителей на основе ароматических и нафтовых углеводородов.....	77
3.5 Механизм растворителей при взаимодействии ароматических и нафтовых углеводородов, повышающие их эффективность и пожарную безопасность на объекте трубопроводного транспорта.....	82
Выводы к третьей главе.....	85
Глава 4 Оценка пожарного риска на объекте трубопроводного транспорта и разработка мероприятий по обеспечению пожарной безопасности	

на исследуемом объекте защиты.....	87
4.1 Оценка пожарного риска на объекте трубопроводного транспорта.....	87
4.1.1 Описание исследуемого объекта и характеристики необходимые для расчета риска.....	90
4.1.2 Определение сценариев развития пожароопасных ситуаций.....	91
4.1.3 Определение величины индивидуального риска и построение полей потенциального риска.....	93
4.2 Регрессионный анализ величины пожарного риска в зависимости от значений растворяющей способности растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений.....	96
4.3 Организационно-технические мероприятия по обеспечению пожарной безопасности на нефтепроводах, учитывающие влияние гидродинамических завихрений при формировании асфальтосмолопарафиновых отложений.....	100
4.3.1 Диагностирование трубопровода на наличие АСПО и определение гидравлической характеристики нефтепровода.....	102
4.3.2 Правила пожарной безопасности при работе с растворителем по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений в трубопроводах.....	104
Выводы к четвертой главе.....	107
Заключение.....	109
Список литературы.....	111

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Для предприятий нефтегазовой отрасли одной из важных задач является обеспечение пожарной безопасности. Согласно пункту 12 приказа МЧС № 533 одной из наиболее вероятных причин возникновения и развития пожароопасных ситуаций, представляющей опасность для жизни и здоровья людей, является следующее событие:

- разгерметизация технологического оборудования, вызванная различными внешними и внутренними факторами, в частности агрессивными химическими воздействиями, обусловленными коррозией металлических поверхностей.

К одним из основных объектов нефтегазового комплекса относятся нефтепроводы, представляющие собой сложное инженерное сооружение трубопроводного транспорта для бесперебойной доставки углеводородной смеси до пунктов её потребления. Ежедневное транспортирование большого количества нефти и нефтегазоконденсатного сырья приводит к интенсивному накоплению на внутренней поверхности трубопроводов нефтяных отложений, таких как асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), что зачастую приводит к аварийным ситуациям и возникновению пожароопасной ситуации.

Многие авторы отмечают, что отложения АСПО на внутренних стенках нефтепровода приводят к активным коррозионным разрушениям, но механизм возникновения этого процесса раскрыт не полностью. С точки зрения пожарной безопасности существует риск возникновения пожароопасной ситуации за счет разгерметизации трубопровода в результате коррозии металлической поверхности, которая зачастую развивается незаметно и может привести к внезапному локальному разрушению. Если одновременно воздействует внутреннее давление, то это может вызвать полную разгерметизацию трубопровода. В случае непринятия своевременных мер в условиях повышенных температур и наличия других источников зажигания

(например, образование пирофорных соединений) возникает пожар разлива или взрыв паровоздушной смеси с последующим пожаром разлива нефти.

Последствия таких аварий губительны для окружающей среды, происходит загрязнение почв, водоемов, выброс опасных концентраций вредных веществ в атмосферу. Несчастные случаи, произошедшие от масштабных разрушений и пожаров, могут привести не только к получению различных травм, но и к гибели людей.

Во избежание пожарных и экологических опасностей на предприятиях нефтегазовой отрасли необходимо осуществлять мероприятия направленные на исключение образования локальных коррозионных разрушений, в частности по причине накопления АСПО на стенках нефтепроводов.

Различное множество условий разработки месторождений и физико-химических свойств транспортируемого углеводородного сырья побуждают применять индивидуальный подход и совершенствовать способы и методы борьбы с АСПО. В настоящее время одним из перспективных методов является химический, который получил широкое распространение на предприятиях нефтегазовой промышленности. Данный метод удаления отложений вызывает большой интерес, и требует тщательного подхода к подбору реагентов и обоснования эффективности их применения.

Таким образом, для обеспечения пожарной безопасности возникает актуальная задача совершенствования химического метода удаления АСПО, требующая проведения теоретических и экспериментальных исследований для обоснования её практической реализации.

Степень разработанности темы исследования

Прогнозирование ресурса безопасной эксплуатации технологического оборудования, подверженного внутренней коррозии при перекачке сероводородсодержащих сред, рассматривалось такими авторами, как Н.А. Гафаров, С.Н. Барышов, С.А. Сырбу, Д.Е. Бугай, Л.П. Худякова, И.И. Реформатская, И.Р. Бегишев, В.М. Кушнарченко и др.

Несмотря на успехи вышеупомянутых учёных, всё ещё остаются недостаточно изученными аспекты обеспечения пожарной безопасности на объекте трубопроводного транспорта, а также не полностью раскрыт механизм возникновения пожароопасной ситуации из-за внутренней коррозии нефтепровода. Наряду с коррозионным разрушением в нефтепроводах происходит интенсивное накопление отложений АСПО.

Поздний период решения проблемы с удалением отложений связан с работами таких авторов, как В.П. Тронов, А.З. Биккулов, В.Ю. Шолом, Р.Г. Нигматуллин, Ю.В. Шамрай, Н.Д. Грицев, Л.Г. Золотарева, Г.В. Романов и др. Более современные работы по разработке новых методов удаления АСПО и совершенствованию старых связаны с такими именами, как В.Н. Глущенко, В.Н. Силин, Ф.Ш. Хафизов, Л.М. Петрова, М.К. Рогачев, А.В. Шарифуллин, Э.М. Мухаметова, В.Г. Козин, Л.Р. Байбекова, Е.Ф. Смолянец и др.

Но, несмотря на многочисленные исследования в области удаления асфальтосмолопарафиновых отложений, универсальные способы и методы отсутствуют. Так как их разработка и совершенствование зависит от состава самих отложений, физико-химических свойств транспортируемого нефтяного сырья, особенностей месторождений, изменений термобарических условий эксплуатации углеводородных смесей и других факторов.

В отличие от работ упомянутых учёных, в рамках настоящего исследования рассматривается новый механизм инициирования пожароопасной ситуации в нефтепроводе, возникающий по причине неравномерности накопления АСПО, который способствует интенсификации коррозионных процессов. А также предлагается новый способ исключения возникновения пожароопасной ситуации путем применения комплексного растворителя для удаления отложений, полученного с учетом полярности нефтяных углеводородов.

Цель работы

Исследование и разработка методов и средств обеспечения пожарной безопасности на объекте трубопроводного транспорта путем совершенствования химического метода удаления асфальтосмолопарафиновых отложений.

Задачи исследований:

1. Выполнить статистический анализ аварийных ситуаций и пожаров на объектах трубопроводного транспорта с определением основных причин их возникновения.

2. Обосновать возникновение коррозии при образовании АСПО и раскрыть механизм возникновения пожароопасной ситуации в условиях развития внутренней коррозии на нефтепроводах.

3. Разработать комплексный растворитель АСПО на основе нефтяных углеводородов с высокой растворяющей способностью и обосновать его эффективность.

4. Оценить пожарный риск на объекте трубопроводного транспорта в условиях возникновения внутренней коррозии из-за накопления АСПО и разработать организационно-технические мероприятия по обеспечению пожарной безопасности для исследуемого объекта.

Объектом исследования являются нефтепроводы по транспортировке нефти и нефтегазоконденсатных смесей, подверженные образованию АСПО, возникновению сероводородной коррозии и образованию пиррофорных соединений.

Предмет исследования – оценка эффективности применения растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений, влияющего на снижение пожарного риска в нефтепроводе.

Научная новизна

1. Установлено, что неравномерные отложения АСПО на внутренней поверхности нефтепровода способствуют возникновению локальных вихревых потоков, разрушающих ингибиторную защиту и повышающих риск возникновения пожароопасных ситуаций.

2. Доказан способ снижения пожарных рисков при эксплуатации трубопроводов, подверженных воздействию АСПО, заключающийся в подборе оптимального компонентного состава растворителя с учетом полярности нафтеновых и ароматических углеводородов.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в выявлении:

- механизма разрушения защитной ингибиторной пленки на металлической поверхности нефтепровода при накоплении АСПО;
- комбинированного эффекта в результате взаимодействия нафтеновых и ароматических углеводородов с учетом их полярности, повышающих эффективность растворения АСПО.

Практическая значимость

Получена регрессионная модель, которая позволяет прогнозировать величину пожарного риска при применении растворителя АСПО в нефтепроводе в зависимости от её растворяющей способности.

Получен принцип подбора растворителя с высокой моющей и растворяющей способностью в зависимости от группового состава АСПО и содержания полярных и неполярных углеводородов в растворителе.

Методология и методы исследований

Методология работы включала поэтапное выполнение лабораторных и аналитических исследований, основанных на анализе имеющихся данных о пожарных рисках и их источниках на объектах нефтегазового комплекса. Для выполнения экспериментальной части диссертационного исследования по определению эффективных растворителей для исследуемых образцов отложений АСПО и выявления механизма их действия применялись лабораторные аналитические методы испытаний и физико-химические методы исследования. Для решения практических задач по оценке безопасной эксплуатации нефтепроводов применялись аналитические и численные методы решения задач.

Положения, выносимые на защиту

1. Последовательная структура событий, характеризующая возникновение пожароопасной ситуации образующейся в результате накопления АСПО.

2. Результаты исследований по определению эффективных растворителей с высоким значением растворяющей способности.

3. Результаты оценки пожарного риска на нефтепроводе с учетом величины растворяющей способности растворителя АСПО.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводы и рекомендации работы докладывались на: II Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли» (Уфа, 2019 г.); X Международной научной конференции «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса» (Уфа, 2020 г.), III Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли» (Уфа, 2020 г.); IV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли» (Уфа, 2021 г.); VI международной научной конференции «Современные агротехнологии, экологический инжиниринг и устойчивое развитие» (Красноярск, Уфа, 2021 г.); Международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию горно-нефтяного факультета УГНТУ и 100-летию ученого Спивака Александра Ивановича (Уфа, 2023 г.). По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК Минобрнауки России и 2 в изданиях, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА, ПОДВЕРЖЕННЫХ НАКОПЛЕНИЮ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И СПОСОБЫ БОРЬБЫ С НИМИ

1.1 Пожары и аварии на опасных объектах трубопроводного транспорта

Каждый год на объектах трубопроводного транспорта в России происходят аварии, связанные с разливом нефти и газоконденсатного сырья, которые нередко сопровождаются пожарами. Ростехнадзор, как служба, отвечающая за промышленную безопасность на таких опасных объектах, собирает данные только об авариях с разрушением технических устройств, а также информацию о количестве взрывов или выбросов опасных веществ [1]. Повреждение трубопроводов или их отказы не учитываются в статистике Ростехнадзора, их рассматривают как инциденты. Статистика разливов транспортируемого углеводородного сырья формируется на основе информации Министерства энергетики РФ, Минприроды РФ и Центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса (ЦДУ ТЭК) [2-4]. Согласно их данным за период с 2013 года по 2020 год самое большое количество аварий с разливом нефтегазожидкостной и нефтяной смеси произошло в 2013 г., 2014 г., 2015 г., 2016 г. и 2019 г. (Таблица 1.1).

В 2019 году по сравнению с предшествующим годом возросло число нефтеразливов, почти на 30 % – около 10,5 тысяч случаев. По информации ЦДУ ТЭК, рост числа прорывов в этот период связан с коррозией металла [4]. При этом усиление коррозии обусловлено ростом объёмов добываемой продукции и увеличением её обводнённости. Согласно информации Greenpeace, крупнейшими компаниями по количеству разливов нефти в России являются ПАО «Роснефть» и ПАО «Лукойл». Общее количество добываемой нефти составляет более 50 % от всей российской нефти [5].

Таблица 1.1 – Прорывы трубопроводов за 2013-2021 гг. по данным Минприроды РФ, Министерства энергетики РФ и ЦДУ ТЭК

Отчетный год	Количество прорывов на трубопроводном транспорте		Количество выявленных нарушений требований пожарной и промышленной безопасности
	всего	в т.ч. на нефтепроводах	
2013 г.	–	12983	7322
2014 г.	–	11709	7487
2015 г.	20753	11409	9307
2016 г.	18753	10504	10232
2017 г.	16106	9472	10255
2018 г.	13612	8126	10455
2019 г.	17171	10478	10716
2020 г.	~ 14,9 тыс.	~ 8,6 тыс.	7910
2021 г.	10088	5880	8743
Итого	~ 136,1 тыс.	~ 89,1 тыс.	74691

На основании годовых отчетов Ростехнадзора проведен анализ статистических данных по количеству аварий, пожаров, смертельного травматизма и нарушений требований пожарной и промышленной безопасности на опасных производственных объектах магистрального трубопроводного транспорта, результаты которого представлены в Таблице 1.2 на Рисунке 1.1.

Таблица 1.2 – Аварийность и смертность на объектах магистрального трубопроводного транспорта за 2013-2022 гг. по данным Ростехнадзора

Отчетный год	Количество аварий			Количество смертей		Количество выявленных нарушений требований пожарной и промышленной безопасности
	всего	на нефтепроводах	с пожарами на нефтепроводах	всего	в т.ч. на нефтепроводах	
1	2	3	4	5	6	7
2022 г.	7	1	0	3	1	7736
2021 г.	6	0	0	0	0	8743
2020 г.	11	3	1	3	1	7910
2019 г.	7	2	0	7	5	10716
2018 г.	12	2	1	0	0	10455
2017 г.	6	1	1	2	2	10255
2016 г.	11	1	0	0	0	10232
2015 г.	13	1	1	2	1	9307

Отчетный год	Количество аварий			Количество смертей		Количество выявленных нарушений требований пожарной и промышленной безопасности
	всего	на нефтепроводах	с пожарами на нефтепроводах	всего	в т.ч. на нефтепроводах	
1	2	3	4	5	6	7
2014 г.	8	0	0	2	0	7487
2013 г.	12	2	0	0	0	7322
Итого	93	13	4	19	10	82427

Основные причины аварий на объектах магистрального трубопроводного транспорта включают отказы и разгерметизацию технических устройств, плохое обслуживание и ненадлежащее содержание оборудования, неисправности технических устройств в процессе эксплуатации и износ оборудования, ошибки персонала, связанные с нарушением правил организации и выполнения опасных работ, а также несоблюдение требований пожарной и промышленной безопасности и др. [1-3]. Согласно данным за 10 лет, около 90% всех прорывов на объектах магистрального трубопроводного транспорта произошли из-за коррозии металла, а остальные – по причине брака строительно-монтажных работ и по ошибке персонала [1].

На Рисунке 1.1 представлена гистограмма, на которой отражено отношение количества пожаров относительно количества всех аварий на магистральных нефтепроводах. Более 30% аварий привели к пожарам.

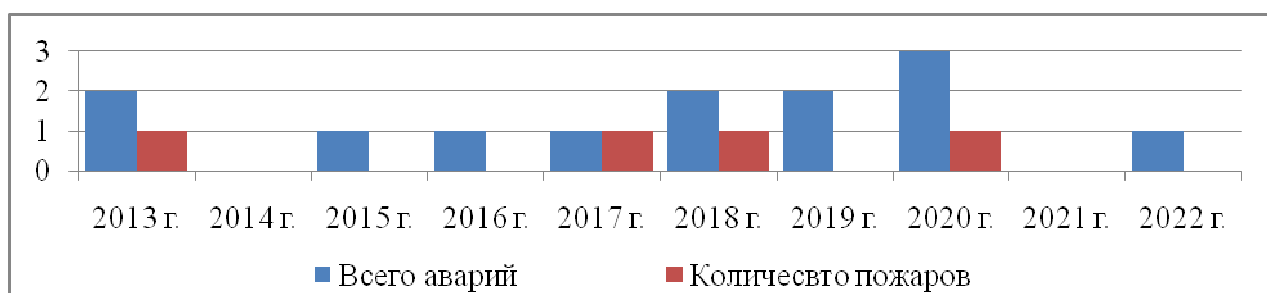


Рисунок 1.1 – Количество аварий и пожаров на магистральных нефтепроводах за 2013-2022 гг.

В Таблице 1.3 приведены примеры крупных аварий на магистральных нефтепроводах по причине внутренней коррозии, произошедших с 2013 г. по 2020 г. по открытым данным Ростехнадзора.

Таблица 1.3 – Крупные аварии на магистральных нефтепроводах за период 2013-2020 гг. [1]

Дата аварии	Объект	Краткое описание аварий и их последствия
26 января 2013 г.	магистральный нефтепровод «Куйбышев–Лисичанск» ОАО «Приволжскнефтепровод»	произошло разрушение трубной секции с утечкой нефти без возгорания на 879 км магистрального нефтепровода «Куйбышев–Лисичанск по причине брака при производстве. Материальный ущерб составил 128 546 тыс. руб.
19 августа 2015 г.	узел пропуска СОД НПС «Большая Сосновка» 1326 км магистрального нефтепровода «Сургут–Полоцк»	в результате разгерметизации трубопровода диаметром 500 мм по причине внутренней коррозии произошел выход нефти на поверхность земли и ее последующее возгорание. Площадь разлива нефти и пожара составила 1800 м ² .
18 января 2018 г.	413 км магистрального нефтепровода «Куйбышев–Тихорецк» АО «Транснефть-Приволга»	произошло нарушение целостности нефтепровода в результате внутренней коррозии с выходом 900 м ³ нефти и попаданием ее на территорию села Красноармейское с последующим возгоранием. Экономический ущерб от аварии составил 70 млн 586 тыс. руб., экологический ущерб – 1 млн 796 тыс. руб.
7 ноября 2020 г.	магистральный нефтепровод ДЗО ПАО «Газпром нефть» – АО «Газпромнефть–Ноябрьскнефтегаз»	вследствие язвенной коррозии произошел прорыв магистрального нефтепровода с возгоранием и разливом нефтесодержащей жидкости на площади порядка 200 квадратных метров

В соответствии с открытыми данными Ростехнадзора проведен анализ аварийных ситуаций на промысловых трубопроводах, в ходе которого были отмечены случаи разгерметизации трубопроводов вследствие внутренней коррозии в результате образования АСПО на внутренних стенках труб. За 6 лет с 2017 г. по 2022 г. произошло 7 аварий с разгерметизацией нефтепровода, две из которых сопровождались возгоранием газоводонефтяной эмульсии (Таблица 1.4). При этом погиб один человек, один человек получил серьезные травмы, нанесён значительный урон окружающей среде, предприятия понесли большие

экономические и экологические потери – в среднем свыше 30 миллионов рублей на одну аварию.

Таблица 1.4 – Примеры аварий с 2017 года на нефтепроводах по причине внутренней коррозии при накоплении отложений АСПО [1]

Дата аварии, наименование организации	Краткое описание аварии	Причины аварии	Последствия аварии
1	2	3	4
27.07.2017 г., ООО «Башнефть – Добыча»	Разгерметизация напорного нефтепровода ДНС «Метели»- ДНС «Кунганак» с выбросом нефти и попаданием в реку.	Возникновение внутренней коррозии трубы	Загрязнение окружающей среды (экологический ущерб - 4072 тыс. руб); пострадавших нет; экономический ущерб от аварии - 51 млн. руб.
25.11.2020 г., АО «Транснефть- Урал»	Разгерметизация участка технологического трубопровода НПС «Мраково» магистрального нефтепровода «Салават – Орск» 109,7 км с выходом нефти на поверхность грунта и попаданием нефти в ручей Кусюкла.	Образование язвенной сквозной химической коррозии диаметром 12 мм, возникшей в результате воздействия механических примесей и водной эмульсии в составе перекачиваемой нефти в застойной зоне.	Пострадавших нет; экономический ущерб с учетом затрат на ликвидацию – 4,7 млн. руб.
14.05.2021г., АО «Газпром- нефть- Ноябрьск- нефтегаз»	Разгерметизация внутрипромыслового трубопровода с последующим разливом нефтесодержащей жидкости в объеме 5,66 м³.	Коррозионное разрушение внутренней стенки трубопровода с образованием застойной зоны.	Расходы на ликвидацию последствий происшествия: 27,3 тыс. руб.; нанесен ущерб окружающей среде; площадь загрязнения: 0,25 Га; площадь нарушенных земель: 0,8 Га
10.08.2021 г., ООО «РН- Уватнефтегаз»	Разрушение трубопровода с последующим возгоранием	Развитие электрохимической коррозии канавочного типа вследствие	Нанесен ущерб окружающей среде, экологический ущерб: 54 млн. руб.

Дата аварии, наименование организации	Краткое описание аварии	Причины аварии	Последствия аварии
1	2	3	4
	газоводонефтяной эмульсии на земной поверхности	образования застойной зоны	экономический ущерб от аварии: 79,4млн. руб.
12.08.2021 г., ООО «РН- Уватнефтегаз»	Разгерметизация трубопровода с полным раскрытием трубопровода, взрывом газо- воздушной смеси, с последующим возгоранием газоводонефтяной эмульсии	Разрушение трубопровода вследствие развития электрохимической коррозии канавочного типа	Нанесен ущерб окружающей среде; экологический ущерб: 41,8 млн. руб.; экономический ущерб от аварии: 66,8 млн. руб.
14.01.2022 г., ООО «МНКТ»	Неконтролируемый выброс опасного вещества из межпромыслового трубопровода	Коррозия внутренней поверхности напорного трубопровода на застойном участке	Экономический ущерб от аварии: 7,5 млн. руб.; нанесен ущерб окружающей среде; прямые потери - более 39,7 тонн опасного вещества с содержанием нефти 99,0 - 99,92%.
06.02.2022 г., ООО «РН- Уватнефтегаз»	Разгерметизация трубопровода по нижней образующей с полным раскрытием трубопровода и выбросом газоводонефтяной эмульсии	Разрушение трубопровода вследствие развития интенсивной внутренней коррозии на застойной зоне участка трубопровода	Двое пострадавших, один из которых погиб; нанесен ущерб окружающей среде; экологический ущерб: 17,9 млн. руб. экономический ущерб от аварии: 6,84 млн. руб.

В период с 2017 года по 2022 год рассмотрены аварии промысловых трубопроводов на таких предприятиях, как ООО «Башнефть-Добыча», АО «Транснефть-Урал», ООО «РН-Уватнефтегаз, АО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз», ООО «МНКТ» (Таблица 1.5). Вследствие чего были выделены основные группы причин аварий, такие как коррозия вследствие

образования АСПО, коррозия и эрозия несвязанная с образованием АСПО, образование избыточного давления в трубопроводе, брак строительно-монтажных работ, обобщенные механические повреждения (Таблица 1.5) [6].

Таблица 1.5 – Количество аварий в период с 2017 г. по 2022 г. на промысловых трубопроводах рассматриваемых предприятий

Причины аварии	Количество аварий				
	ООО «Башнефть-Добыча»	АО «Транснефть-Урал»	АО «Газпром-нефть-Ноябрьск-нефтегаз»	ООО «РН-Уват-нефтегаз»	ООО «МНКТ»
Коррозия вследствие образования АСПО	1 (2017 г.)	1 (2020 г.)	1 (2020 г.)	2 (2021 г.), 1 (2022 г.)	1 (2022 г.)
Коррозия и эрозия не связанная с образованием АСПО	1 (2019г.), 2 (2022г.)	1 (2019г.)	1 (2017г.)	1 (2019 г.), 1 (2021 г.)	1 (2018 г.)
Образование избыточного давления в трубопроводе	1 (2017 г.)	–	1 (2019 г.)	–	1 (2020 г.)
Брак строительно-монтажных работ	1 (2020 г.), 1 (2021 г.)	1 (2017 г.), 1 (2018 г.)	1 (2018 г.), 1 (2020 г.)	1 (2018 г.)	–
Обобщенные механические повреждения	–	1 (2020 г.)	–	1 (2021 г.)	2 (2019 г.)
Итого:	7	5	5	7	5

С целью выявления частоты возникновения нежелательных событий построена диаграмма причин аварий на промысловых трубопроводах рассматриваемых предприятий в период с 2017 г. по 2022 г. (Рисунок 1.2).

Как видно из представленной диаграммы распределение причин аварий (Рисунок 1.2) четверть всех отказов промысловых трубопроводов на рассматриваемых предприятиях в период с 2017 г. по 2022 г. составляет коррозия вследствие образования АСПО. Можно сказать, что одна из основных причин аварий на промысловых трубопроводах связана с некачественным или несвоевременным удалением асфальто-смолопарафинистых отложений, которая

способна привести к травмированию работника или к его гибели, пожару, а также может нанести большой ущерб окружающей среде.

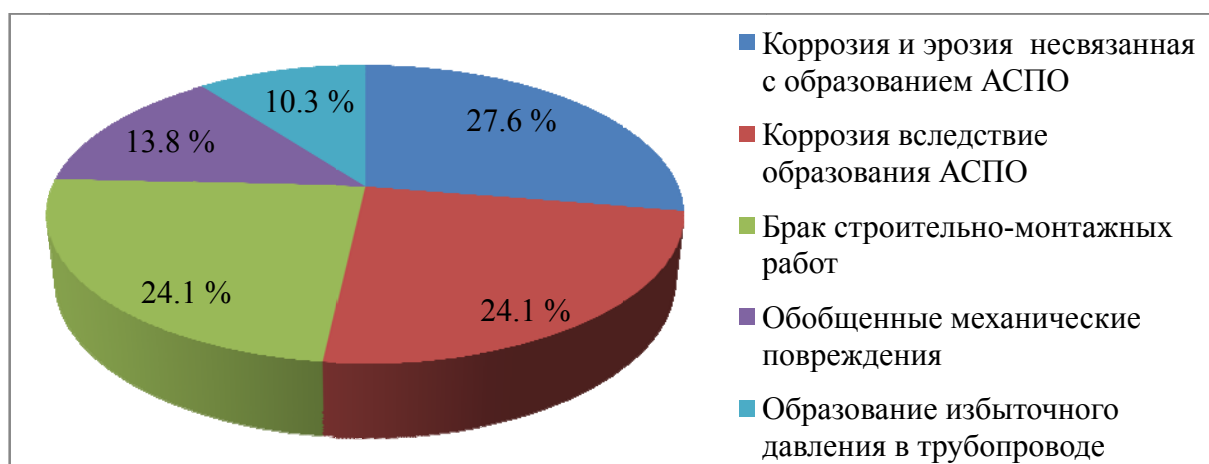


Рисунок 1.2 – Распределение причин аварий на промышленных трубопроводах рассматриваемых предприятий в период с 2017 г. по 2022 г.

В ходе добычи и транспортировки нефтяного сырья образование АСПО начинается на внутренних поверхностях нефтепромыслового оборудования (промысловые и межпромысловые трубопроводы, нефтесборные коллекторы, выкидные линии и т.д.). Затем отложения накапливаются и в магистральных нефтепроводах в результате изменений термобарических условий, возникающих при перемещении жидкости по длине трубопровода. В результате проведенного анализа статистических данных об авариях на магистральных и промысловых нефтепроводах возникает вопрос о том, как образование АСПО влияет на развитие внутренней коррозии, которая может вызвать пожар.

1.2 Коррозионные процессы в нефтепроводе как причины возникновения пожароопасных ситуаций

Пожары и аварии на нефтепроводах вызваны рядом причин, основная из которых связана с коррозионными разрушениями внутренних поверхностей трубных секций и мест их соединений. Внутренняя коррозия металлической

поверхности труб часто развивается незаметно, что приводит к внезапным локальным утечкам в трубопроводе [6-9]. Одновременное воздействие внутреннего давления может привести к полному нарушению герметичности трубопровода.

Разгерметизация трубопровода неизбежно приводит к фонтанированию транспортируемой среды с образованием взрывоопасных паров, разливу сырья по земле или воде, проникновению углеводородной смеси в почву, испарению жидкости с образованием опасных зон с высокой концентрацией горючих веществ.

В случае несвоевременного принятия мер в присутствии источника зажигания возникает пожар разлива или взрыв паровоздушной смеси с последующим пожаром разлива жидкости. При локальном нарушении герметичности трубопровода с нефтегазожидкостной смесью – возникает факельное горение.

К основным источникам возгорания (зажигания) относятся [10-11]:

- материалы и вещества, разогретые до температур выше температуры самовоспламенения;
- самовозгорание пирофорных отложений;
- искры при трении или соударении рабочих органов технологических машин и механизмов (фрикционные искры);
- электрические явления в виде молний, коротких замыканий в сетях электричества, высокие переходные сопротивления, электросварка и другие;
- работающие двигатели внутреннего сгорания механизмов и машин, включая те, которые используются для устранения аварий и тушения пожаров;
- открытое пламя (костры, факелы, печи, газовая сварка и т. п.), а также сильно нагретые поверхности.

Коррозия – это физико-химический процесс взаимодействия металлической поверхности с коррозионной средой, который приводит к изменению свойств металла и часто ухудшает его функциональные характеристики, а также среды или технической системы, в которую они входят [9, 12]. Внутренняя коррозия

[illegible]

Рисунок 1.3 – Виды коррозии металлической поверхности [7]

Одна из главных причин быстрого износа нефтепроводов и нефтепромыслового оборудования является электрохимическая сероводородная коррозия (ЭСК) [6-8]. Из-за неё возникают опасные коррозионно-механические повреждения, такие как растрескивание и расслоение [12].

В результате взаимодействия сероводорода с непредельными соединениями образуются меркаптаны, представляющие собой агрессивные и токсичные компоненты сернистых соединений. Эти вещества ухудшают характеристики катализаторов, снижая их термическую стабильность, а также ускоряют процессы смолообразования и осадкообразования, что усиливает коррозионную активность металлических поверхностей.

Одним из распространенных методов защиты трубопроводов от внутренней коррозии является использование ингибиторов коррозии. Ингибиторная защита – это наиболее доступный и простой способ, поскольку не предполагает применения сложного оборудования и дополнительных ресурсов [6, 9]. Ингибиторы коррозии используются для снижения воздействия агрессивных сред и уменьшения контакта стенок трубопроводов с транспортируемыми жидкостями. Они представляют собой химические вещества, которые взаимодействуют с металлом или контактируемой агрессивной средой, создавая защитный барьер, предотвращающий коррозию [14]. Ингибиторы часто действуют путём адсорбции на металлической поверхности, предохраняя её и создавая плёнку. Они обычно поставляются в виде растворов или дисперсий и могут быть интегрированы в состав защитного покрытия. Ингибиторы обычно замедляют процессы коррозии благодаря [14]:

- увеличению свойств анодной или катодной поляризации (наклона Тафеля);
- уменьшению перемещения или диффузии ионов на металлическую поверхность;
- повышению электрического сопротивления металлической поверхности.

Бороться с сероводородной коррозией крайне сложно, ведь даже трубопроводы из специальных марок нержавеющей стали быстро разрушаются

и выходят из строя, несмотря на использование ингибиторов кислотной коррозии [15].

1.3 Пирофорные соединения как источники пожаров

При воздействии агрессивной среды перекачиваемой жидкости с внутренней стенкой трубопровода могут образовываться пирофорные вещества, которые способны самовоспламеняться при контакте с кислородом. В таких случаях пирофорные соединения служат источниками зажигания или способствуют развитию пожаров.

Пирофорные отложения возникают из-за контакта железа и его оксидов с серой и сероводородом, которые присутствуют в нефти и нефтегазоконденсатных смесях и её парах [16]. Эти отложения представляют собой твёрдые образования, которые могут иметь слоистую или пористую структуру.

Сера, возникающая на поверхности пирофорных отложений, служит теплоизолятором и увеличивает вероятность их самовозгорания. Активность таких отложений определяется их химическим составом и склонностью к самостоятельному возгоранию. Важными показателями активности пирофорных отложений являются температура саморазогрева и температура самовоспламенения.

Коррозия представляет повышенную опасность, потому что в местах повреждений образуются пирофорные отложения. Если произойдёт разгерметизация нефтепровода (т.е. при контакте с воздухом), это может привести к самовоспламенению и самовозгоранию, а впоследствии к устойчивому пожару.

Отложения, которые возникают в результате коррозионных процессов на внутренней металлической поверхности трубопроводов при контакте с сернистой нефтью и её парами, включают сульфиды железа от FeS до FeS_2 , оксиды железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , нефтепродукты и свободную серу [17-18].

Помимо оксидов железа, образующихся в результате окисления, в процессе коррозии нефтепроводов вероятно возникновение пирофорных соединений железа и серы – сульфидов железа и меркаптидов железа (при наличии в нефти меркаптанов) [17, 19]. В зависимости от условий эксплуатации, т.е. при изменении давления, температуры и концентрации сероводорода могут образовываться разные формы этих отложений.

Пирофорные соединения формируются при соприкосновении во влажной атмосфере железа с кислородом, водой и сероводородом, при этом формируются оксиды, гидроксиды и сульфиды [16-19]:

- $\text{Fe} + 0,5\text{O}_2 = \text{FeO}$;
- $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$;
- $2\text{Fe} + 1,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$;
- $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$;
- $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$;
- $\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 1,5\text{H}_2$;
- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$;
- $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2$;
- $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$.

Как правило, пирофорные отложения включают смесь продуктов коррозии, вызванных воздействием сероводорода, смол, органических веществ и механических примесей и в силу присутствия в них активных сульфидов железа имеют свойство самовозгораться.

Пирофорная активность отложений с ростом температуры окружающей среды начинает повышаться, однако самовозгорание может произойти при любых температурных условиях [20].

Пористая структура отложений и присутствие органических веществ ускоряют процесс окисления. Пирофорные соединения, содержащие масла и тяжёлые нефтепродукты, особенно опасны, так как обладают низкой теплопроводностью, и вместе с тем накапливают в массе отложений тепло, возникающее при медленном первичном окислении [20]. В результате чего

пирофорные отложения самостоятельно нагреваются и приводят к значительному повышению температуры до температуры самовозгорания.

Пирофорные отложения проявляют наибольшую активность при взаимодействии с нефтепродуктами, которые включают элементарную серу и сероводород. Образование активных пирофорных соединений под влиянием сероводорода на железо и его окислы происходит очень быстро. В связи с этим удаление старых коррозионных отложений в трубопроводе не может гарантировать полную защиту от пирофорных явлений и поэтому необходимо своевременно принимать меры по предотвращению коррозии металла.

1.4 Механизм формирования асфальтосмолопарафиновых отложений и методы борьбы с ними

Образование трудноудаляемых асфальтосмолопарафиновых отложений способствует появлению и развитию язвенной коррозии на внутренних поверхностях нефтепровода, которые могут привести к образованию сквозных отверстий [8-9, 21]. Под слоями твёрдых отложений в ограниченных пространствах происходит проникновение подтоварной воды (в магистральных нефтепроводах), содержащейся в нефти и пластовой воды (в промысловых нефтепроводах).

В таких условиях скопившаяся жидкость постоянно обогащается химически активными элементами, такими как сера, хлор и др., что приводит к превращению её в электролит. Это усиливает коррозионное разрушение внутренних поверхностей.

С целью изучения влияния образования АСПО на развитие внутренней коррозии нефтепровода, был исследован состав и механизм формирования отложений исходя из литературных данных.

АСПО представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородных соединений, содержащих алканы от 10 % до 80 и более % (в основном это парафины), смол примерно от 1 % до 20 % и асфальтены около

1-50 %, связанную нефть с массой до 60 %, воду от 0,001 до 2 % и механические примеси около 0-10 % [22-25].

Асфальтосмолопарафиновые отложения отличаются по составу в зависимости от месторождения, физико-химических свойств добываемой и транспортируемой углеводородной смеси, её температуры, динамики потока жидкости, наличия механических примесей, состояния внутренней поверхности оборудования и многих других факторов.

В состав отложений АСПО входят вещества, обладающие более высокой плотностью, чем нефть или нефтегазоконденсатная смесь, и поверхностной активностью на границах раздела между перекачиваемой средой и металлом, перекачиваемой средой и водой, перекачиваемой средой и породой. Это говорит о том, что такие вещества практически не растворяются в углеводородной смеси и не могут выделяться под влиянием центробежных и гравитационных сил [22-23, 25-26].

Начало процесса парафинизации сопровождается появлением тонкого чёрного слоя с полужирной консистенцией, состоящего из нефтепарафиновых отложений. Этот слой постепенно нарастает с увеличением массовой доли парафина, который служит основным компонентом для формирования АСПО [25, 27].

Во время транспортировки нефти и нефтегазоконденсатных смесей по трубопроводам образование асфальтосмолопарафиновых отложений связано с появлением на внутренних стенках твёрдой фазы нормального парафина, которые в отличие от церезинов обладают большей склонностью к слипанию и низкой прочностью кристаллов [28]. Формирование этой фазы в основном рассматривается как адсорбционный процесс, который представляет собой поверхностное явление, протекающее на границе раздела между жидкостью и твёрдым телом [22-23, 26].

Прочные связи отложений АСПО возникают при контакте транспортируемой жидкости с внутренней поверхностью трубопровода, когда температура этой поверхности соответствует или ниже температуры плавления

парафина. В результате локального снижения температуры углеводородной смеси в пристенных слоях уменьшается её способность растворять парафины и сила их сцепления с поверхностью труб [28-30].

При снижении температуры высокопарафинистых нефтей и нефтегазоконденсатных смесей происходит образование кристаллов парафина, которые объединяются и формируют прочную структурную решетку, в ячейках которой размещается жидкая фаза нефти, и чем больше парафина и смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) присутствует в ней, тем более устойчивой становится структура [27-28]. При этом повышаются вязкость, статистическое напряжение сдвига и температура застывания.

Во время охлаждения перекачиваемой среды в нефтепроводе каждая частица парафина покрывается адсорбированными смолами. После этого дальнейшее отложение новых слоёв парафина на её поверхности замедляется и практически останавливается.

Одними из основных факторов, влияющих на процесс формирования плотных отложений АСПО, являются [24, 26, 29-31]:

- снижение температуры перекачиваемой среды в нефтепроводе;
- значительное выделение газа в потоке жидкости;
- изменение скорости движения потока нефти и газожидкостной смеси;
- состояние внутренней поверхности магистральных трубопроводов или промыслового оборудования.

Первый фактор, влияющий на процесс формирования АСПО, такой как снижение температуры перекачиваемой среды, связан с тем, что может вызывать изменение агрегатного состояния компонентов нефти [28, 30, 32-33]. При снижении температуры углеводородной смеси до температуры насыщения нефти и нефтегазожидкостной смеси парафином и ниже происходит процесс образования центров кристаллизации парафина, их рост и агломерация кристаллов. Температура насыщения парафином определяет интервал осадкообразования [33].

Такой фактор, как интенсивное выделение газа в потоке нефтегазожидкостной смеси, усиливает процесс кристаллизации парафина. Выделение газа происходит в случае снижения температуры перекачиваемой углеводородной смеси ниже величины температуры кристаллизации парафина. Установлено, что скорость формирования парафиноотложений зависит от процесса выделения и поведения газовых пузырьков в потоке углеводородного сырья [29-31]. Газовые пузырьки способны разделять взвешенные частицы парафина, при контакте пузырька с поверхностным слоем оборудования флотированные частицы парафина соприкасаются с ним и откладываются на нем. Далее вследствие гидрофобности парафина происходит рост и агломерация парафиноотложений [29-31, 33].

В большой мере интенсивность формирования отложений АСПО зависит от скорости движения потока нефти и газожидкостной смеси. При ламинарной тенденции течения жидкости, при низких скоростях движения потока, образование АСПО происходит очень медленно. При ускорении турбулентного потока жидкости интенсивность образования отложений сначала растёт. Дальнейший рост скорости движения потока нефти газожидкостной смеси приводит к снижению интенсивности накопления АСПО [32, 34-35].

А также при большой скорости движения потока углеводородной смеси кристаллы парафина удерживаются во взвешенном состоянии и уносятся потоком из трубопровода. При ускоренном движении поток смеси охлаждается медленнее, и тем самым процесс осаждения АСПО затормаживается [32, 34-35].

Несмотря на большое количество исследований в области изучения механизма образования АСПО и факторов, влияющих на это образование, до сих пор нет единого мнения о формировании парафиновых отложений при высокой обводнённости нефти [33]. Асфальтосмолопарафиновые отложения образуются и при высокой и низкой обводнённости нефти.

Интенсивность образования АСПО зависит в основном не от одного фактора, а от двух и более, которые имеют переменный характер, от чего и следует, что количество и свойство отложений являются непостоянными

характеристиками даже для одного и того же месторождения.

Все методы и способы обеспечения безопасности на объектах нефтяной промышленности по борьбе с асфальтосмолопарафиновыми отложениями делятся на два направления – предотвращение образования АСПО и удаление уже сформировавшихся отложений [24, 26, 36-39].

В качестве предотвращения образования АСПО применяются физические и химические методы, а также метод гладких покрытий (Рисунок 1.4). А методы для удаления образовавшихся отложений подразделяют на химические, механические и тепловые методы (Рисунок 1.4).

При выборе оптимального метода борьбы с АСПО важно учитывать характеристики транспортируемой жидкости и самих отложений, а также интервал возможного образования парафина и скорость образования отложений [37, 39]. Иногда для усиления эффекта используют не один метод, а два и более метода в различных их сочетаниях.



Рисунок 1.4 – Классификация методов борьбы с АСПО [37]

Наиболее распространенным методом борьбы с отложениями АСПО являются химические способы, которые нацелены по двум направлениям – предотвращение образования парафиновых формирований и ликвидация уже образовавшихся структур.

Предотвращение образований АСПО химическим методом осуществляется путём применения различных ингибиторов направленного действия закачиваемых в поток углеводородной смеси. Выделяют несколько основных групп ингибиторов отложения парафина, но так или иначе, каждый из них связан с адсорбцией, которая происходит на границе раздела фаз между внутренней поверхностью трубопровода и транспортируемой средой, а также между дисперсной фазой и транспортируемой средой [40-41].

Химические методы удаления АСПО заключаются в ликвидации налипших отложений путем закачки регента-растворителя в нефтепровод, способного разрушить сформированную структуру и растворить их основные компоненты. Такой способ обладает достаточно высокой эффективностью удаления образовавшихся отложений, которая поддерживается длительное время и в последнее время получил широкое распространение на предприятиях нефтегазовой промышленности.

К недостатку такого метода можно отнести сложность подбора эффективного растворителя для конкретного случая и отсутствие универсального средства для разных месторождений и нефтепроводов с разными условиями эксплуатации [38-41]. Поэтому процесс подбора эффективного растворителя занимает много времени и основывается на проведении большого числа лабораторных исследований.

Чаще всего компонентный состав растворителя зависит от множества факторов, таких как особенность состава самих образовавшихся отложений и их физико-химических свойств, от состава транспортируемой углеводородной смеси, от внешних условий среды, от геолого-физических условий разработки месторождения и других факторов [42].

Реализация данного метода удаления АСПО заключается в закачке реагента в нефтепровод с помощью насоса из автоцистерны или другой емкости на время от нескольких часов до суток или до полного разрушения накопленных отложений. Для емкостных оборудований хранения углеводородного сырья

обработка растворителем осуществляется в статических режимах, поэтому реагент должен обладать высокой растворимостью [42].

1.5 Анализ компонентного состава растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений

На основании исследования научных трудов все существующие растворители асфальтосмолопарафиновых отложений в соответствии с химическим составом можно разделить на следующие категории:

- индивидуальные растворители органические;
- растворители природного происхождения на основе различных классов органических соединений;
- растворители органические с присадками из поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- растворители, полученные из продуктов нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов;
- растворители на водной основе, образованные из многокомпонентных смесей.

Как правило, наиболее часто используются растворители, основанные на различных классах органических соединений природного происхождения, поскольку они близки по химическому составу к нефти и не влияют на последующие стадии переработки углеводородной смеси [43-44]. Однако при высоком содержании асфальтенов и смол в отложениях такие растворители могут быть менее результативными, что усложняет процесс. Индивидуальные растворители органического происхождения используется реже, поскольку они более опасны и токсичны по сравнению с другими и их действие в основном направлено на растворение. Повышения эффективности удаления отложений можно добиться с помощью добавления присадок ПАВ, которые улучшают диспергирующую способность [44-45].

Растворители последнего типа способствуют диспергированию АСПО. Они обычно содержат оксиалкилированные продукты, электролиты, кислоты, щёлочи, спирты и другие компоненты. Преимущество таких растворителей заключается в меньшей взрывоопасности и пожароопасности, а также в образовании гидрофилизирующих плёнок на твёрдых поверхностях [44-46]. Однако они не способны полностью растворять отложения.

Несмотря на большое число исследований по химическому методу удаления отложений и опубликованных рекомендаций по использованию различных растворителей для того или иного типа отложений или месторождения, универсального средства нет. Это связано с различиями в групповом составе отложений, с особенностями перекачиваемого сырья, с геолого-физическими условиями разработки месторождения, с изменениями условий эксплуатации, а также с недостатком теоретических исследований.

В основном растворитель отложений АСПО подбирается исходя из лабораторных испытаний. Большинство известных растворителей подобраны исходя из добываемого сырья, причем без определения механизма действия растворителя на отложения. Подобные растворители имеют ограничения по применению, они подходят лишь для отдельных месторождений и определенного технологического оборудования.

Наиболее применяемые многокомпонентные смеси растворителей АСПО включают в себя ароматические и алифатические углеводороды с добавлением различных присадок, состоящих из ПАВ, полярных неэлектролитов, регуляторов pH и других добавок действующих на понижение коррозионной активности металла [47-55].

Основное назначение полярного неэлектролита в растворителе заключается в содействии взаимного проникновения молекул ПАВ из объёма растворителя в отложения АСПО и растворении полярных компонентов отложений АСПО.

В качестве полярного неэлектролита используют различные эфиры, спирты и чаще всего кубовые остатки ректификации бутиловых спиртов (КОРБС). КОРБС представляет собой сложную многокомпонентную смесь спиртов

(преимущественно С7-С8), простых и сложных эфиров, изомерных этилгексанолов и других примесей [49-52]. В качестве добавок ПАВ чаще всего используются неионогенные ПАВ и синтетические жирные кислоты.

Одним из эффективных неионогенных ПАВ является оксиэтилированный моноалкилфенол (неонол АФ 9-12), который состоит из пропилена и оксиэтилированных фенолов с алкильными группами. Он считается высокоэффективным ПАВ.

В большинстве научных трудов [46-47, 49, 55-58] предлагаются органические растворители АСПО на основе ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды считаются хорошими растворителями для асфальтенов и смол [41, 45, 58-59].

Наиболее сложные композиции растворителей иногда включают в себя нафтеновые углеводороды, которые, как показывают множество научных работ, повышают эффективность растворителей [55, 59-61]. Установлено, что высокое содержание углеводородов нафтенового и ароматического рядов в нефтяной продукции менее склонно к образованию плотных формирований отложений АСПО [59-61].

1.6 Основы вихревого течения вязкой жидкости в нефтепроводе

Вихревое течение вязкой жидкости в нефтепроводе характеризуется уравнением Бернулли, которое основывается на условии равновесия сил, действующих по направлению течения вязкой жидкости [62]:

$$\frac{P}{\gamma} + \frac{v^2}{2g} = H; \frac{dH}{dn} = 0, \quad (1.1)$$

где P/γ – удельная потенциальная энергия потока вязкой жидкости (пьезометрический напор);

$v^2/2g$ – удельная кинетическая энергия потока вязкой жидкости (скоростной напор);

H – полная удельная энергия потока вязкой жидкости (полный напор);

dn – расстояние по вертикали между двумя струями жидкости.

Условие $dH/dn = 0$ является условием безвихревого движения. Ненулевая вязкость жидкости вызывает смещение слоёв при циркуляции однофазного потока по трубопроводу, что приводит к возникновению сил, перпендикулярных движению нефти, способных породить вихревое движение в вязкой среде. Иными словами вихревые потоки в реальных вязких жидкостях возникают во многом благодаря наличию вязкости.

На Рисунке 1.5 представлен пример потока вязкой нефти, обтекающего цилиндр и создающего поверхностей раздела.

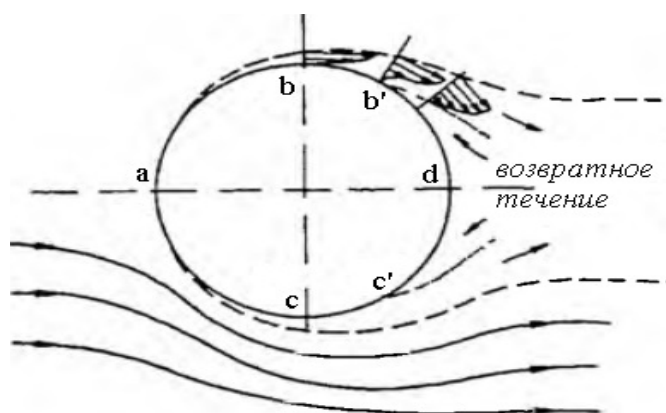


Рисунок 1.5 – Обтекание цилиндра потоком вязкой нефти

От точки *a* до миделево сечения (сечение *b-c*.) скорость обтекания объекта возрастает и достигает своего максимума, а давление, согласно уравнению Бернулли (1.1), падает. Из-за разницы давлений в точках *a* и *d* и *b* и *c* возникший вдоль обтекаемого тела пограничный слой начинает с силой двигаться к точкам *b* и *c*. В результате формируются потоки от точки *a* к точкам *b* и *c* и от точки *d* к точкам *b* и *c*. Наряду с этим основной поток огибает пограничный слой, создавая вихри за точками *b* и *c* [62-63, 65]. Впоследствии эти вихри разрушаются под воздействием основного потока, и на их месте возникают новые.

Взаимодействие вихрей, вращающихся в противоположных направлениях, приводит к образованию струй разных размеров и искривлённых траекторий. Струи распадаются на более мелкие вихри и потоки, создавая турбулентное

смешивании [64-65]. Таким образом, турбулентность возникает из-за слияния вихрей разных размеров и скоростей, движущихся в противоположных направлениях при их соприкосновении.

Выводы к первой главе

1. Из анализа статистических данных аварийных случаев и пожаров на объекте трубопроводного транспорта можно отметить, что в 90 % и более случаев причиной являлась коррозия нефтепровода. За 7 лет в период с 2017 по 2022 год по причине большого скопления отложений АСПО на промысловых трубопроводах произошло 7 аварий, в результате которых нанесены серьезные ущербы окружающей среде, пострадало 2 человека, один из которых погиб. Две аварии сопровождались возгоранием газодонефтяной эмульсии.

2. Внутренняя коррозия часто развивается незаметно, что приводит к внезапным локальным утечкам в нефтепроводе. В случае несвоевременного принятия мер в присутствии источника зажигания возникает пожар разлива или взрыв паровоздушной смеси с последующим пожаром разлива жидкости. В местах коррозионного поражения возникают пирофорные отложения, и в случае разгерметизации нефтепровода (при контакте с кислородом), приводят к самовоспламенению и самовозгоранию, т.е. становятся источником зажигания.

3. Анализ литературных данных показал, что основными факторами, влияющие на образование прочных асфальтосмолопарафиновых отложений на стенках нефтепроводов, являются наличие трещин и неровностей поверхности, понижение температуры среды до температуры насыщения нефти парафином или ниже её, значительное выделение газа в потоке углеводородной смеси. Интенсивность образования АСПО зависит в основном не от одного фактора, а два и более, которые имеют переменный характер, от чего и следует, что количество и свойство отложений являются непостоянными характеристиками даже для одной и той же транспортируемой среды.

4. Анализ существующих методов борьбы с АСПО демонстрирует, что одним из широко применяемых и перспективных методов, показывающих высокую эффективность, является химический метод удаления с использованием растворителей. Растворители подбираются опытным путем, их компонентный состав зависит от множества факторов, таких как особенность состава самих образовавшихся отложений и их физико-химических свойств, от состава углеводородной смеси, от внешних условий среды, от геолого-физических условий разработки месторождения и других факторов. В большинстве научных трудов предлагаются органические растворители АСПО на основе ароматических углеводородов. Наиболее сложные композиции растворителей иногда включают в себя нафтоновые углеводороды, которые, как показывают множество научных работ, повышают эффективность растворителей.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОЖАРНОГО РИСКА И ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ИССЛЕДУЕМОГО ОБЪЕКТА

2.1 Методика расчета пожарного риска для объектов нефтегазовой отрасли

Расчет пожарных рисков для производственных объектов производится в соответствии с методикой определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах, утвержденной приказом МЧС России № 533 от 26.06.2024 (далее Приказ № 533) [66].

Оценка пожарного риска в соответствии со статьей 94 Федерального закона от 22.07.2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» (далее Федеральный закон № 123) [67] и правилами проведения расчетов величин пожарного риска, утвержденных Постановлением Правительства РФ от 22.07.2020 г. № 1084 [68], включает в себя следующие этапы:

1. Исследование на рассматриваемом предприятии пожарной опасности.
2. Вычисление на объекте защиты частоты возникновения пожароопасных ситуаций.
3. Расчет и построение зон опасных факторов пожара для разных сценариев развития пожароопасной ситуации.
4. Оценка влияния опасных факторов пожара на персонал при разных сценариях развития пожароопасной ситуации.
5. Исследование систем обеспечения пожарной безопасности на рассматриваемом предприятии.

Чтобы вычислить частоту возникновения пожароопасных ситуаций на предприятии, используется информация по следующим пунктам [66, 68]:

- число сбоев (отказов) в работе оборудования, которое используется на предприятии;
- показатели, отражающие надежность применяемого оборудования;
- ошибочные действия сотрудников предприятия;

- гидрометеорологические условия в районе расположения предприятия;
- отличительные характеристики местности в районе расположения предприятия.

Для построения зон воздействия опасных факторов пожара или взрыва при разных сценариях его развития производится сопоставление данных о динамике этих факторов на территории, расположенной вокруг предприятия, и информации о критических значениях опасных факторов для жизни и здоровья людей, связанных с этим пожаром или взрывом [66, 68].

Оценка влияния опасных факторов пожара на людей предполагает анализ разных сценариев развития пожароопасных ситуаций и определение числа людей, которые могут оказаться в зоне воздействия этих факторов.

Вероятные последствия аварийных ситуаций главным образом зависят от влияния поражающих факторов таких как [66, 69-70]:

- воздушная ударная волна, представляющая собой волну сжатия или избыточного давления, которая обычно возникает при таких событиях, как взрыв топливно-воздушных смесей, разрыв сосудов с газом под давлением, детонация взрывчатых веществ и тепловое воздействие от горения пожаров и взрывов, вызванных открытым пламенем.

- концентрация токсичных веществ выделяющихся при горении;
- осколки и обломки частей разрушенного здания, обрушения конструкций и завалы.

Чтобы определить основные сценарии пожароопасных ситуаций, применяют метод логических деревьев событий (далее – логическое дерево). Этот метод объясняет появление и развитие пожароопасных ситуаций.

Логическое дерево служит основой для оценки пожарного риска. Оно представляет сценарий возникновения и развития пожароопасной ситуации в виде последовательности событий от начального до конечного события, приводящего к возгоранию или взрыву, которые называются ветвями логического дерева [66, 71]. Анализ событий, составляющих каждую ветвь

логического дерева, и их порядок определяют потребность в сборе и объёме информации, необходимой для расчёта частоты инициирования каждого события.

Чтобы идентифицировать причины реализации пожароопасных ситуаций необходимо определить события, которые могут создать горючую среду и спровоцировать появление источника возгорания.

Для оценки пожарного риска на рассматриваемом магистральном нефтепроводе использовалось программное обеспечение $TOXI^{+Risk}$ (далее $TOXI^{+Risk}$) [72] и методика, утверждённая Приказом № 533 [66].

С помощью программного комплекса $TOXI^{+Risk}$ получена матрица риска, которая представляет собой способ графического отображения поля потенциального риска на ситуационном плане, ограниченном наиболее удалёнными от места аварии зонами поражения. Области поражения опасными поражающими факторами разделяются на ячейки, в каждой из которых определяется величина потенциального риска [72].

Для построения основных сценариев пожароопасных ситуаций использовался метод логических деревьев событий, обуславливающий возникновение и развитие пожароопасных ситуаций.

2.2 Анализ месторождений обусловленных налипанием асфальтосмолопарафиновых отложений

С целью разработки и совершенствования способов повышения пожарной безопасности в качестве объектов исследования в диссертационной работе рассматривались трубопроводы, транспортирующие нефти и нефтегазоконденсатные смеси Елгинского и Губкинского месторождений с разным химическим составом. Нефтепроводы подвержены образованию АСПО и возникновению внутренней сероводородной коррозии.

Губкинское месторождение – это нефтегазоконденсатное месторождение, которое обладает существенными запасами газа, нефти и газового конденсата. Оно расположено на территории Пуровского района Ямало-Ненецкого

автономного округа Тюменской области. Ближайшими крупными месторождениями являются Западно-Таркосалинское (20 км на северо-восток), Комсомольское (17 км на юго-запад), Тарасовское (в 30 км на восток) [73]. Наиболее крупными населенными пунктами на рассматриваемой территории являются: районный центр Тарко-Сале (в 35 км к востоку) и железнодорожная станция Пурпе.

Промышленная разработка Губкинского месторождения началась только в 1999 году, так как оно не относилось к разряду особо крупных месторождений. Первая очередь месторождения была сдана 31 мая 1999 год [74].

Месторождение многопластовое, имеет сложное геологическое строение. По размеру запасов Губкинское нефтегазоконденсатное месторождения относится к классу крупных, а по виду пользования – к распределенному фонду. Общие запасы газа составляют порядка 400 миллиардов кубических метров [73-76]. В 2009 году были запущено в работу четырнадцать эксплуатационных скважин. В обустройстве на месторождении сейчас находятся шесть скважин. Общий фонд скважин на Губкинском нефтегазоконденсатном месторождении на сегодня составляет 115 [77].

В Таблице 2.1 приведена характеристика углеводородного сырья Губкинского месторождения.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства углеводородного сырья Губкинского месторождения

Показатель	Значение
1	2
1 Плотность нефтяного сырья при 15, кг/м ³	848,1
2 Вязкость при 15 °С, мм ² /с	490
3 Содержание серы, %	1,58
4 Содержание парафина, %	21,4
5 Содержание смол, %	10,72
6 Содержание асфальтенов, %	4,56
7 Температура плавления парафина, °С	37
8 Температура застывания, °С	Ниже 10
9 Температура пластовая, °С	33
10 Давление пластовое, МПа	14,1

Продолжение Таблицы 2.1

Показатель	Значение
1	2
11 Давление насыщения, МПа	9,8
12 Обводненность, %	89
13 Плотность попутно-добываемой воды, кг/м ³	1027
14 Газонасыщенность, м ³ /т	~ 21,7

Как видно из физико-химических свойств, представленных в Таблице 2.1, нефтегазоконденсатная смесь Губкинского месторождения является парафиновой с содержанием парафина 21,4 %, при этом температура плавления парафина происходит при 37 °С, что очень усложняет условия эксплуатации трубопроводов. Газонасыщенность высокая и равно 21,7 м³/т, что повышает опасность добывания нефтегазоконденсатной смеси и транспортирования её до дожимной насосной станции.

Елгинское нефтяное месторождение располагается в восточной части Татарстана в Волго-Уральской нефтегазоносной области. В нем имеется четыре продуктивных горизонта богатые нефтяными продуктивными пластами, которые охватывают Сармановский, Тукаевский и Заинский районы [77]. Поэтому оно относится к сложным месторождениям. Продуктивными пластами данного нефтяного месторождения являются терригенные и карбонатные коллекторы девонского, нижнекаменноугольного и турнейского комплекса.

По количеству запасов Елгинское месторождение относится к классу мелких и более 80% запасов являются трудноизвлекаемыми. На данном нефтяном месторождении установлено 20 залежей нефти, которые фактически идентичны в плане по продуктивным горизонтам и наблюдаемы средними куполовидными поднятиями, которые иногда группируются единой стратоизогипсой [77-78].

Нефть на Елгинском месторождении является высокосернистой и смолистой, имеет большую вязкость. Данные характерные особенности затрудняют её переработку и разработку. В Таблице 2.2 приведена характеристика углеводородного сырья Елгинского месторождения.

Как видно из физико-химических свойств (Таблица 2.2) углеводородное сырье Елгинского месторождения является высокосмолистой с содержанием смол 29,02 %, при этом температура плавления парафина происходит при 27,7 °С, что очень усложняет условия его эксплуатации. Газонасыщенность нефти довольно высокое и равно 16,0 м³/т, что повышает опасность добыwania нефти и транспортирования ее до дожимной насосной станции.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства углеводородного сырья Елгинского месторождения

Показатель	Значение
1 Плотность нефти при 15, кг/м ³	922,12
2 Вязкость при 15 °С, мм ² /с	439,3
3 Содержание серы, %	2,84
4 Содержание парафина, %	3,58
5 Содержание смол, %	29,02
6 Содержание асфальтенов, %	9,4
7 Температура плавления парафина, °С	27,7
8 Температура застывания, °С	Ниже 5
9 Температура пластовая, °С	26
10 Давление пластовое, МПа	12,2
11 Давление насыщения, МПа	8,7
12 Обводненность, %	93
13 Плотность попутно-добываемой воды, кг/м ³	1036
14 Газонасыщенность, м ³ /т	~ 16,0

2.3 Методика проведения эксперимента по оценке коррозионных разрушений металлической поверхности влияющих на пожарную безопасность

Методика проведения эксперимента по оценке коррозионных разрушений предполагает измерение разницы массы металлических образцов-пластинок после нахождения их в ингибированной или неингибированной испытываемой среде. На основании полученных данных определяется скорость коррозии.

Испытания по определению коррозионной стойкости металлических пластин проводятся в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 и ГОСТ 9.908-85 [79-80].

Рекомендуемая продолжительность испытания в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 24, 48, 96 часов и более (для длительных экспозиций) или в геометрической прогрессии – 1, 3, 6, 12 часов или 2, 4, 8 суток и т.д. [79].

В каждом режиме следует проводить не менее двух параллельных экспериментов с использованием образцов, общее количество которых составляет не менее трёх для каждого режима [79]. Важно, чтобы время проведения эксперимента в ингибированной тестируемой среде совпадало со временем проведения в неингибированной испытываемой среде.

По окончании лабораторных испытаний оценивается скорость коррозии металлических образцов с помощью формулы (2.1):

$$V_{\text{кор.м.}} = \frac{m_{\text{исх}} - m_1}{S_{\text{ст}} \cdot t}, \quad (2.1)$$

где $V_{\text{кор.м.}}$ – скорость коррозии металлической поверхности, г/(м²·час);

$m_{\text{исх}}$ – исходная масса образца стальной пластины, г;

m_1 – масса образца стальной пластины по окончании испытания, г;

$S_{\text{ст}}$ – площадь поверхности стальной пластины, м²;

t – длительность проведения испытания, час.

Благодаря упрощению для углеродистой стали марки Ст3 формула (2.1) принимает следующий вид [80]:

$$V_{\text{кг}} = V_{\text{кор.м.}} \cdot 1,12, \quad (2.2)$$

где $V_{\text{кг}}$ – скорость коррозионного проникновения для углеродистой стали (сталь Ст3), мм/год.

Результатом измерения считается среднее арифметическое значение скоростей коррозии трёх исследуемых металлических образцов.

2.4 Физические методы исследования ингибиторной защиты от коррозии как способ обеспечения пожарной безопасности

К одному из наиболее распространенных методов молекулярной спектроскопии относится инфракрасная спектроскопия, которая с помощью волн

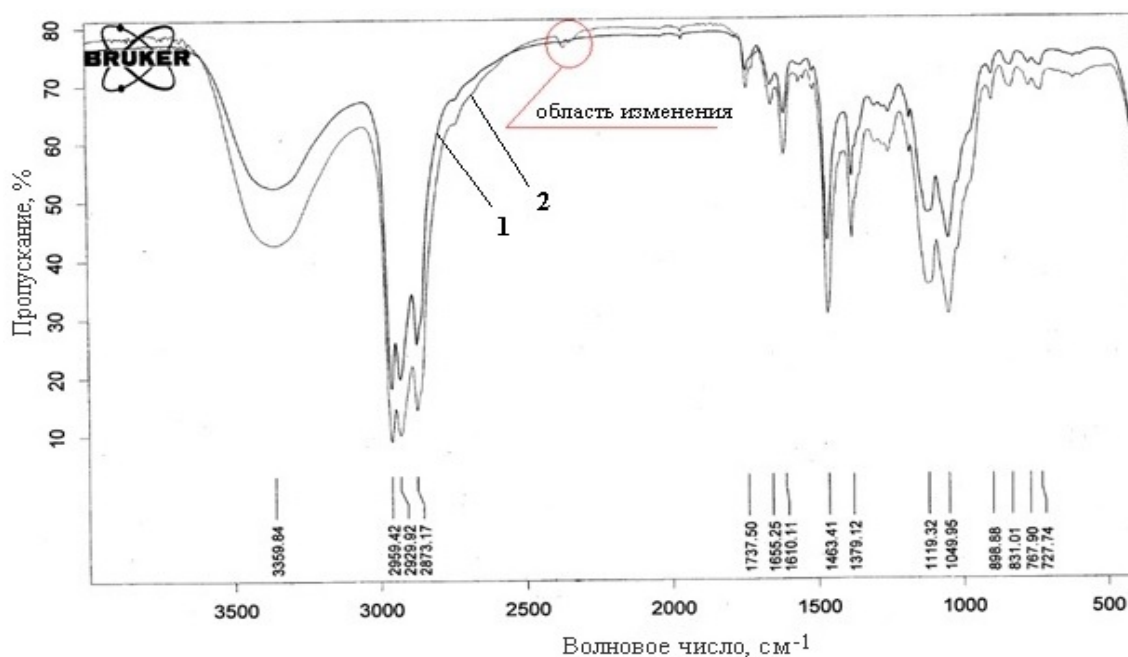
инфракрасного излучения длиной от 3 микрометров до 3 миллиметров позволяет получать высокоточную информацию при идентификации веществ. Для исследования влияния турбулентных вихрей на свойства ингибитора коррозии был проведен спектральный анализ с помощью спектрального комплекса Vertex/Senterra (Bruker). Экспресс спектрометр позволяет проводить быстрые и рутинные замеры диапазонов излучения комбинационного рассеяния, как для жидких веществ, так и твердых образцов [81-82].

Применяемый спектрометр используется для определения химических связей и групп в молекулах, обнаружения микропримесей, изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, фазовых переходов, идентификации веществ и исследования разных типов изометрии [81-84].

Регистрацию спектров проводили для первоначального раствора ингибитора коррозии СНПХ и для ингибитора, подвергнутого гидродинамическим воздействиям с помощью ультразвуковой установки. Результаты исследований представлены на Рисунке 2.1.

Из представленного графика на Рисунке 2.1 видно, что в диапазоне волновых чисел от 2800 до 1800 см^{-1} произошло изменение ИК-спектра ингибитора коррозии СНПХ подвергнутого турбулентному воздействию. Данный интервал характеризуется областью колебания тройных связей и других сравнительно редко встречающихся функциональных групп [81]. Область изменения можно охарактеризовать как флуктуацию численности молекул в растворе ингибитора коррозии, так как его химическая структура осталась неизменной.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) относится к зондовой микроскопии и основана на силовом взаимодействии атомов. Изучение микрорельефа поверхности и её локальных характеристик в сканирующих атомно-силовых микроскопах осуществляется с использованием особым образом подготовленных зондов в форме игл, чья рабочая часть (остриё) имеет размер около десяти нанометров, а приблизительное расстояние между кантилевером и поверхностью образцов варьируется от 0,1 до 10 нанометров [85-86].



1 – график для исходного раствора; 2 – график для раствора подвергнутого волновому воздействию

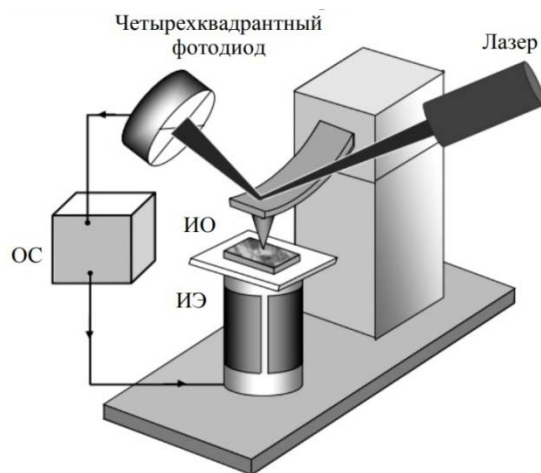
Рисунок 2.1 – Графики ИК-спектров исследуемого ингибитора коррозии СНПХ до и после гидродинамического воздействия

На Рисунке 2.2 изображена общая схема работы атомно-силового микроскопа, на котором представлено как излучение полупроводникового лазера фокусируется на упругой консоли зонда. Отражённое излучение регистрируется с использованием фоточувствительного элемента – четырёхквadrантного фотодиода, который определяет направление и величину смещения консоли зонда.

Процесс замедления коррозии на металлической поверхности нефтепровода во многом зависит от толщины ингибиторной пленки [87-89]. В связи с этим возникла необходимость определить толщину адсорбированного слоя на металле.

Проведены исследования по определению механизма действия ингибитора коррозии с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на примере исследуемого ингибитора СНПХ для металлической пластины из углеродистой стали Ст3 в модельной ингибированной солевой воде в двух режимах:

- 1) сканирование образца поверх слоя ингибитора (слабое погружение кантилевера);
- 2) сканирование образца по металлу (сильное погружение кантилевера).



ОС – обратная связь; ИО – исследуемый образец; ИЭ – исполнительный элемент

Рисунок 2.2 – Общая схема работы атомно-силового микроскопа [86]

Образцы подвергались предварительной обработке в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007. После их размещали в ячейки с ингибированной средой, состоящей из водно-солевого раствора и ингибитора коррозии СНПХ с дозировкой 25 мг/л. По истечению 24 часов образец вынимали из испытываемой среды и исследовали с помощью атомно-силового микроскопа.

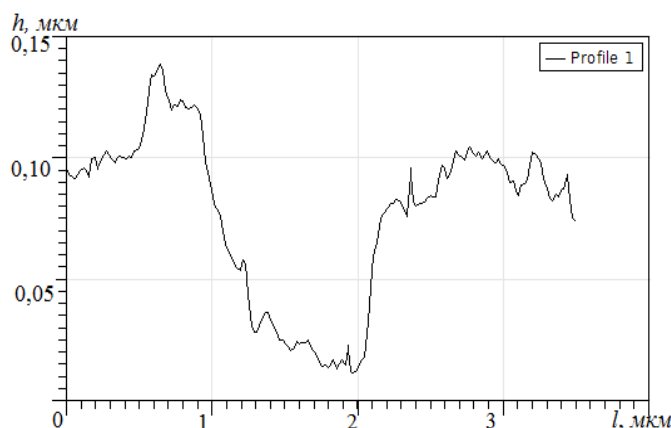
То же самое было выполнено и для испытываемой среды, состоящей из водно-солевого раствора и ингибитора коррозии СНПХ, подвергшегося волновому воздействию [88].

По результатам сканирования (Рисунок 2.3) определили толщину адсорбированного слоя испытываемого ингибитора коррозии, которая составила 100 нм. Таким образом, можно сделать вывод, что ингибитор коррозии СНПХ образует на металлической поверхности защитную пленку.

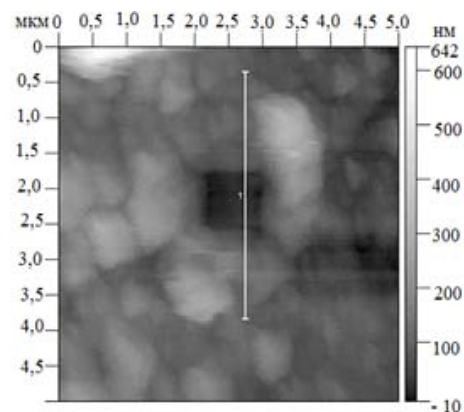
В ходе исследования влияния волновых возмущений на испытываемый ингибитор коррозии, выявили, что в этом случае защитную пленку

он не образует, либо она настолько мала, что сканирующий зонд не может ее обнаружить и замерить [88-89].

В конечном счете, проведенные исследования с помощью метода атомно-силовой микроскопии подтвердили ухудшение эффективности действия ингибитора коррозии и адсорбционных свойств при влиянии волновых возмущений.



а)



б)

а) профиль поверхности; б) топография поверхности

Рисунок 2.3 – Результаты атомно-силовой микроскопии

2.5 Методика оценки эффективности растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений и исследование их группового состава

Химический метод удаления сформировавшихся отложений АСПО является одним из эффективных методов удаления отложений, который обладает высокой технологичностью. Определение эффективного растворителя для конкретного типа отложений трудоемкий процесс, который требует проведения множества лабораторных испытаний.

Асфальтосмолопарафиновое отложение является многокомпонентным веществом и поэтому в состав растворителя чаще всего входят целый комплекс

веществ в разных соотношениях [22-25]. Ароматические и алифатические растворители составляют основу большинства применяемых средств для удаления парафиновых отложений. Чтобы улучшить диспергирование АСПО, используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые служат смачивателями и затрудняют сцепление кристаллов парафина со стенками трубопровода [38-41].

Для определения эффективного растворителя АСПО чаще всего применяется лабораторная методика «корзинок» [44-45, 58, 90-93], которая базируется на определении изменения массы образца отложений до растворения и после растворения в испытуемом растворителе в специальных корзиночках.

Существуют множество методик реализующих данный метод, и одним из распространенных примеров является методика ОАО НК «Роснефть», с помощью которой можно определить эффективности растворителей с 95 %-ной доверительной вероятностью, что подтверждает надёжность и высокую достоверность полученных результатов [92].

Методика ОАО НК «Роснефть» состоит в следующем: из образцов отложений АСПО формируют шарики диаметром 10-15 миллиметров, которые затем помещают в заранее взвешенную сетчатую корзиночку шириной и высотой 20 миллиметров, выполненную из металлической проволоки и размером ячеек 1×1 миллиметр (Рисунок 2.4, а). Затем сетку с отложениями взвешивают на аналитических весах с точностью 0,005 грамма и определяют вес отложений.

Корзиночки с отложениями опускают в растворитель объемом не менее 25 кубических сантиметров (Рисунок 2.4, б и 2.4, в) на 4 часа или меньше, если отложения полностью растворятся. Периодически регистрируют преобразования физического состояния отложений, каждые 15-30 минут, поднимая и опуская корзиночки создавая динамический режим обработки.

По окончании испытания навеска с остатком отложений извлекается из исследуемого растворителя, высушивается до постоянного веса (Рисунок 2.4, д) и после взвешивается на аналитических весах с точностью 0,005 грамма. После

этого раствор, оставшийся в колбе, отфильтровывается с помощью воронки Бюхнера (Рисунок 2.4, г), а фильтр с диспергированным осадком высушивается до постоянного веса (Рисунок 2.4, д) и взвешивается с точностью 0,005 грамма.

Оценка результатов испытаний предполагает определение по формулам (2.3-2.5) диспергирующей, растворяющей и моющей способностей исследуемого растворителя [92-93].

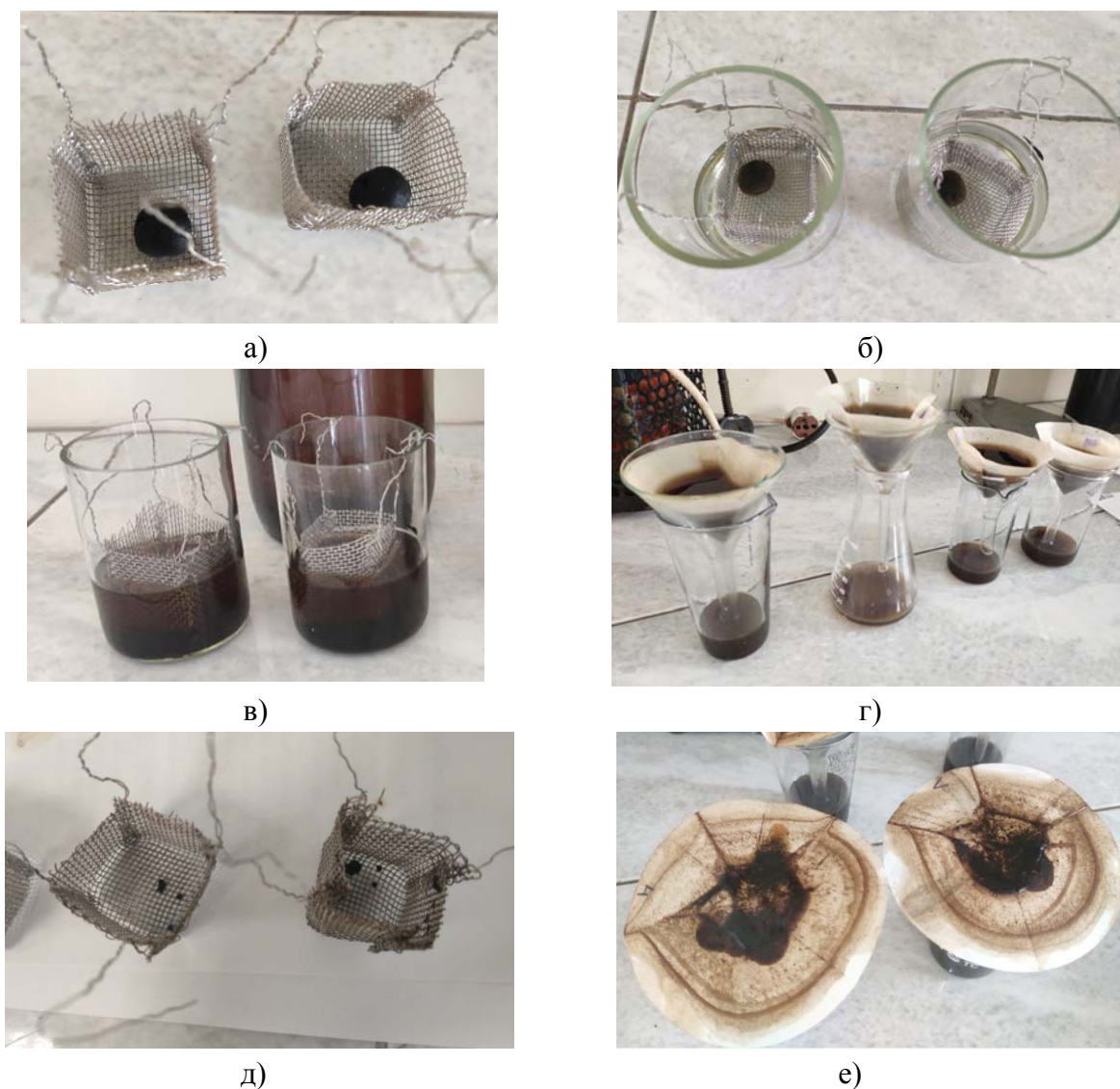


Рисунок 2.4 – Этапы проведения эксперимента по методике ОАО НК «Роснефть»

По массе исходного образца отложений и массе диспергированного осадка оценивается диспергирующая способность растворителя АСПО с помощью формулы (2.3):

$$\mathcal{E}_{\text{дисп}} = \frac{M_2}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (2.3)$$

где $\mathcal{E}_{\text{дисп}}$ – эффективность растворителя АСПО, определяющая её диспергирующую способность, %;

$M_{\text{исх}}$ – исходная масса образца отложений АСПО, г;

M_2 – масса диспергированного осадка оставшегося на фильтровальной бумаге, г.

Определив по окончании эксперимента массу остатка отложений на сетчатой корзиночке, рассчитывается растворяющая способность растворителя АСПО с помощью формулы (2.4):

$$\mathcal{E}_{\text{раств}} = \frac{M_{\text{исх}} - M_1 - M_2}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

где $\mathcal{E}_{\text{раств}}$ – эффективность растворителя АСПО, определяющая её растворяющую способность, %;

M_1 – масса компонентов отложений, оставшихся на сетчатой корзиночке по окончании эксперимента, г.

По формуле (2.5) оценивается моющая способность растворителя АСПО:

$$\mathcal{E}_{\text{моющ}} = \frac{M_{\text{исх}} - M_1}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (2.5)$$

где $\mathcal{E}_{\text{моющ}}$ – эффективность растворителя АСПО, определяющая её моющую способность, %;

По вышеописанным показателям эффективности можно определить наилучший растворитель для применения на конкретном объекте [94]. Например, при удалении АСПО в нефтепроводе рекомендуется применять растворители с низкой эффективностью диспергирования и высокой растворяющей и моющей способностями.

Важно, что основная часть образовавшихся отложений АСПО была растворена в используемом растворителе. Оставшиеся нерастворённые части отложений, представленные крупными агломерациями парафина, могут затруднить транспортировку реагента по трубопроводу вместе с потоком перекачиваемой среды и вызвать их прилипание к внутренним стенкам [38, 95].

Анализ группового состава АСПО с количественной их оценкой по методу Маркуссона основывается на растворимости компонентов отложений в некоторых растворителях и путем экстрагирования парафинов и смол [25, 96-97].

Для проведения исследований подготавливается навеска с образцом отложений АСПО массой 2-3 грамма.

Первым этапом определяется содержание асфальтенов и механических примесей в опытном образце. Для этого навеску с образцом АСПО помещают в колбу, в которую вливают гексан в 40-кратном количестве (80-120 мл). Колбу оставляют в темном месте на сутки. Затем на следующий день содержимое отфильтровывают.

Полученный осадок, состоящий из асфальтенов и механических примесей, помещают в экстракционный аппарат (Рисунок 2.6, а), где экстрагируют асфальтены гексаном до тех пор, пока бумажный фильтр не станет чистым, и гексан не будет стекать в колбу бесцветным. Полученный фильтрат гексана с асфальтенами высушивают до постоянного веса в вакуумном роторном испарителе и тем самым получают чистые асфальтены, которые без потерь переносятся в заранее взвешенную колбу и затем взвешиваются на аналитических весах. В соответствии с формулой (2.6) определяется процентное содержание асфальтенов в исследуемом образце АСПО [25, 96-97]:

$$C = \frac{m \cdot 100 \%}{M}, \quad (2.6)$$

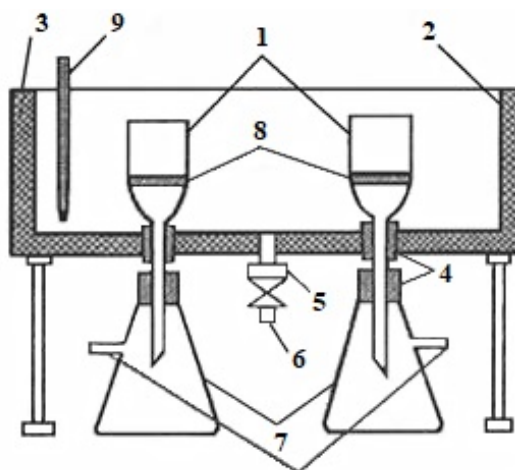
где C – процентное содержание определяемого компонента отложений АСПО (асфальтенов, механических примесей, парафинов и смол);

m – масса определяемого компонента отложений АСПО (масса асфальтенов, механических примесей, парафинов и смол), г;

M – исходная масса исследуемого образца отложений, г.

Оставшиеся на бумажном фильтре механические примеси высушиваются до постоянного веса и взвешиваются на аналитических весах, и после определяются их процентное содержание в исследуемом образце АСПО по аналогии с нахождением процентного содержания асфальтенов по формуле (2.6).

Вторым этапом определяется содержание парафинов. Для этого фильтрат, полученный в первой части исследований группового состава АСПО (при осаждении асфальтенов) засыпается силикагелем и оставляется в темном месте на сутки. На следующий день силикагель с парафином тщательно переносится в аппарат Сокслета (Рисунок 2.6, б), где петролевым эфиром фракции 70-100 °С в количестве 100-150 кубических сантиметров экстрагируется парафин. Полученный экстракт отгоняется до объема 10 кубических сантиметров и затем растворяется ацетоном в соотношении 1:20. Раствор переносят в охлажденную до температуры не выше -20 °С пробирку и оставляют в ледяной бане на один час. После этого проводят фильтрацию через воронку Шотта № 2 на установке для фильтрования и кристаллизации парафина, представленной на Рисунке 2.5 [97].



- 1 – фильтрующая воронка; 2 – металлическая баня, 3 – изолирующий материал (стекловата, пенопласт); 4 – резиновая пробка; 5 – зажим винтовой; 6 – резиновая трубка;
7 – колба с тубусом; 8 – фильтр; 9 – термометр

Рисунок 2.5 – Аппарат для фильтрования и кристаллизации парафина [67]

Затем парафин смывается с фильтра во взвешенную колбу горячим бензолом или толуолом и сушится в вакуумном роторном испарителе до постоянной массы (Рисунок 2.6, в). Далее без потерь переносится в заранее взвешенную колбу и взвешивается на аналитических весах. Процентное

содержание парафина в исследуемом образце АСПО рассчитывается в соответствии с формулой (2.6).

На последнем этапе исследований группового состава асфальтосмолопарафиновых отложений определяется содержание смол. После экстракции парафинов на аппарате Сокслета экстрагируются смолы с помощью спиртобензольной смеси (либо спиртотолуольной смеси) в соотношении 1:1. Полученный экстракт отгоняется до объема 10 см³ и сушится в вакуумном роторном испарителе до постоянного веса. Затем без потерь переносится во взвешенную колбу и взвешивается на аналитических весах. Процентное содержание смол в исследуемом образце АСПО рассчитывается в соответствии с формулой (2.6).

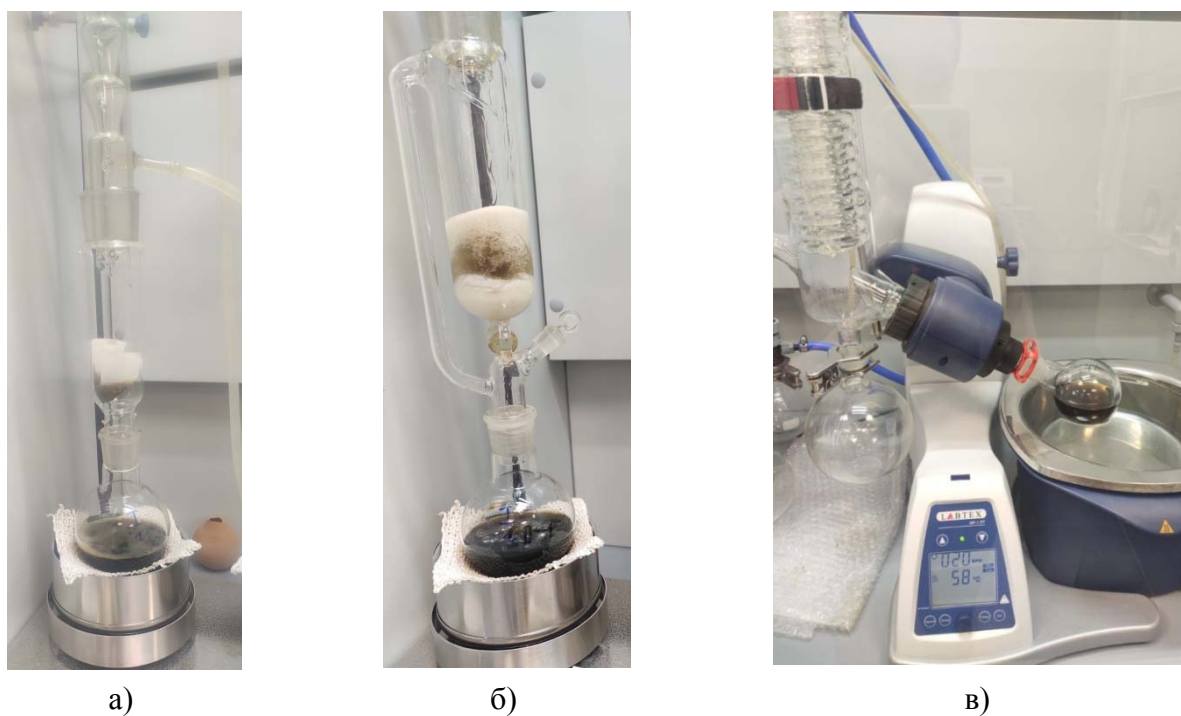


Рисунок 2.6 – Основные этапы проведения испытаний по определению компонентного состава отложений

В зависимости от процентного содержания в составе отложений парафинов (P , % масс), смол (C , % масс) и асфальтенов (A , % масс), АСПО классифицируют на типы [98-101]:

- 1) асфальтеновый (при $\frac{\Pi}{A+C} < 1$);
- 2) парафиновый или парафинистый (при $\frac{\Pi}{A+C} > 1$);
- 3) смешанный (при $\frac{\Pi}{A+C} \sim 1$).

Наиболее распространённым типом отложений являются парафинистый тип отложений АСПО.

2.6 Планирование и анализ эксперимента по разработке растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений

В диссертации применяются лабораторные исследования по определению эффективности растворителей АСПО, учитывающие степень влияния входных параметров на выходные параметры. По окончании исследования проводится обработка полученных данных, что характеризует пассивный способ проведения эксперимента. На основании литературных исследований в качестве основных компонентов для комплексного растворителя АСПО были взяты:

- ароматические углеводороды (X_0);
- нафтеновые углеводороды (X_i).

Ввиду того, что независимо могут варьироваться лишь $k - 1$ переменных (компонентов растворителя), то компонент X_0 определяется как остаток от общей суммы состава растворителя (100 %) [102-103]. Поэтому в качестве входного параметра (уровня фактора) была принята концентрация нафтеновых углеводородов в растворителе, выраженная в процентах (X_i). Следовательно, для запланированного экспериментального исследования применим однофакторный дисперсионный анализ. В Таблице 2.3 сведены уровни варьирования факторов (концентрации нафтеновых углеводородов в растворителе).

Таблица 2.3 – Уровни варьирования входных параметров

X_i	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Концентрация, %	100	0	20	30	40	50	60	70

В качестве выходных параметров (параметров оптимизации) выступают характеристики эффективностей:

- Y_1 – моющая способность растворителя, %;
- Y_2 – диспергирующая способность растворителя, %;
- Y_3 – растворяющая способность растворителя, %.

Так как основным критерием растворителя для удаления отложений в нефтепроводах является его высокая растворяющая ($\mathcal{E}_{\text{раств}}$) и моющая способность ($\mathcal{E}_{\text{моющ}}$) при низкой диспергирующей способности ($\mathcal{E}_{\text{дисп}}$), то в качестве наиболее важного параметра оптимизации (выходного параметра) выбрана растворяющая способность растворителя – Y_3 (Y_{ij}).

Результаты исследований для каждого уровня фактора над опытным образцом отложений АСПО-1 (эксперимент № 1) приведены в Таблице 2.4, над опытным образцом отложений АСПО-2 (эксперимент № 2) – в Таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Матрица исследований над опытным образцом отложений АСПО-1

Номер уровня фактора (i)	Уровень фактора (X_i)	Параметр оптимизации (Y_{ij})						$\bar{Y}_{ij}$
		1	2	3	4	5	6	
1	X_1	65,65	64,7	64,55	63,2	62,8	64,85	64,3
2	X_2	50,06	52,25	51,34	53,8	53,2	50,75	51,9
3	X_3	63,64	62,6	64,4	65,85	65,76	65,1	64,56
4	X_4	58,87	58,94	58,97	59,25	59,25	59,27	59,1
5	X_5	54,82	55,6	55,82	57,16	56,54	58,45	56,4
6	X_6	64,37	63,46	64,1	65,04	64,25	63,9	64,2
7	X_7	69,0	69,25	67,66	67,05	68,45	65,76	67,86
8	X_8	58,9	59,75	57,95	59,6	56,61	59,99	58,8

Таблица 2.5 – Матрица исследований над опытным образцом отложений АСПО-2

Номер уровня фактора (i)	Уровень фактора (X_i)	Параметр оптимизации (Y_{ij})						$\bar{Y}_{ij}$
		1	2	3	4	5	6	
1	X_1	40,24	38,9	40,22	39,65	41,97	43,23	40,7
2	X_2	55,43	54,8	54,45	52,18	50,7	51,06	53,1
3	X_3	71,58	70,85	72,2	71,85	69,86	69,06	70,9
4	X_4	74,04	74,6	74,22	74,4	74,75	75,0	74,5
5	X_5	67,76	64,7	66,9	66,25	68,16	65,27	66,5
6	X_6	69,23	66,91	66,78	66,57	65,64	66,27	66,9

Номер уровня фактора (i)	Уровень фактора (X_i)	Параметр оптимизации (Y_{ij})						$\bar{Y}_{ij}$
		1	2	3	4	5	6	
7	X_7	66,5	65,46	66,29	64,85	63,53	65,78	65,4
8	X_8	66,99	66,74	65,76	64,78	65,46	64,49	65,7

Проверим однородность при одинаковом числе параллельных опытов r ($r = 6$) с помощью критерия Кохрена (G-критерий) по формуле (2.7):

$$G = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}, \quad (2.7)$$

где S_{max}^2 – максимальная дисперсия параллельных опытов;

n – количество уровней факторов;

S_i^2 – дисперсия параллельных опытов, определяемая по формуле (2.8):

$$S_i^2 = \frac{1}{r-1} \sum_{j=1}^r (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.8)$$

где $\bar{Y}_i$ – среднее арифметическое значение параметра оптимизации [104-105].

В Таблице 2.6 представлены результаты расчета дисперсий параллельных опытов (S_i^2).

Таблица 2.6 – Дисперсия параллельных опытов

Номер эксперимента	S_1^2	S_2^2	S_3^2	S_4^2	S_5^2	S_6^2	S_7^2	S_8^2
Эксперимент № 1	1,1614	2,0888	1,6219	0,0338	1,6545	0,2767	1,7372	1,6974
Эксперимент № 2	2,5597	4,1819	1,5049	0,1245	1,8637	1,5074	1,1899	1,0235

В таблице 2.7 приведены результаты вычислений однородности дисперсии и воспроизводимости эксперимента. Воспроизводимость эксперимента ($S_{\text{воспр}}^2$) определяется путем усреднения дисперсий всех опытов [104-105]:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i^2. \quad (2.9)$$

Табличное значение критерия Кохрена (критическое отклонение $G_{\text{табл}}$) определяли при заданном уровне значимости α ($\alpha = 0,05$) и при числах степеней свободы: $d.f_1 = r - 1 = 5$; $d.f_2 = n = 8$. Ошибка всего эксперимента $S(y)$:

$$S(y) = \sqrt{S_{\text{воспр}}^2}. \quad (2.10)$$

Так как табличные значения критерия Кохрена $G_{табл}$ больше расчетного значения G (Таблица 2.7), то можно утверждать, что дисперсия в каждом эксперименте однородна и опыты воспроизводимы.

Следовательно, можно оценить существенность влияния изменения уровня фактора с помощью F -критерия Фишера (F), определяемого по формуле (2.11).

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{воспр}^2}, \quad (2.11)$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, которая для одинакового числа параллельных опытов в каждом i -ом опыте определяется по формуле (2.12):

$$S_{ад}^2 = \frac{r}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - \tilde{Y}_i)^2, \quad (2.12)$$

где $\tilde{Y}_i$ – общее среднее значение параметра оптимизации [104-105].

Таблица 2.7 – Результаты проверки однородности дисперсии параллельных опытов и воспроизводимости эксперимента

Номер эксперимента	S_{max}^2	$\sum_{i=1}^n S_i^2$	G	$G_{табл}$	$S_{воспр}^2$	$S(y)$
Эксперимент № 1	2,0888	10,2717	0,2034	0,3595	1,284	1,1331
Эксперимент № 2	4,1819	13,9553	0,2997	0,3595	1,7444	1,3208

В таблице 2.8 приведены результаты проверки значимости уровня фактора. Табличное значение критерия F -критерия Фишера ($F_{табл}$) определяли при заданном уровне значимости α ($\alpha = 0,05$) и при числах степеней свободы: $d.f_1 = n - 1 = 7$; $d.f_2 = n(r - 1) = 40$.

Таблица 2.8 – Результаты проверки значимости входного параметра

Номер эксперимента	$\tilde{Y}_i$	$S_{ад}^2$	$S_{воспр}^2$	F	$F_{табл}$	$S_{\tilde{Y}_i}^2$
Эксперимент № 1	60,89	165,51	1,284	129,3	2,25	23,95
Эксперимент № 2	62,96	711,8	1,74	409,08	2,25	103,55

Оценку дисперсии средних значений ($S_{\tilde{Y}_i}^2$), вызванную влиянием исследуемого фактора X , производится по формуле (2.13):

$$S_{\tilde{Y}_i}^2 = \frac{n-1}{N} (S_{ад}^2 - S_{воспр}^2), \quad (2.13)$$

где N – совокупность всех опытов ($N = 48$).

Так как расчетные значения F -критерия Фишера (F) больше табличного значения $F_{табл.}$ (Таблица 2.8), то можно утверждать, что изменение концентрации нафтенных углеводородов в растворителе (X_i) в каждом эксперименте оказывает существенное влияние на параметр оптимизации (изменение растворяющей способности растворителя), т.е. является значимым.

2.7 Линейная регрессионная модель для установления связи величины пожарного риска

В диссертационной работе устанавливается связь между величиной пожарного риска и переменных, определяющих эффективность удаления АСПО в нефтепроводе с помощью статистического метода анализа данных, такого как линейный регрессионный анализ. Он применяется с целью прогнозирования значения одной переменной (регрессанта) на основе значения другой, или нескольких других переменных (регрессоров или предикторов) [106].

Модель линейной регрессии представляет собой математическую формулу, которая позволяет предсказать зависимое значение от независимых переменных. Построение линейной регрессии означает подбор функции (построение линии), которая позволяет более точно описать данные [107].

Существует простая линейная регрессия (или парная линейная регрессия), которая используется при прогнозировании значения при одной независимой переменной и множественная линейная регрессия – применяется при двух и более независимых переменных и является расширением парной линейной регрессии.

Уравнение простой линейной регрессии имеет вид:

$$Y = c_0 + c_1 X_1, \quad (2.14)$$

где X_1 – предиктор уравнения регрессии;

Y – регрессант уравнения регрессии;

c_0 и c_1 – коэффициенты линейного уравнения регрессии.

Наклон линии уравнения регрессии равен c_1 , а c_0 – точка пересечения

с осью ординат.

Уравнение для множественной линейной регрессии приобретает вид:

$$Y = c_0 + c_1X_1 + c_2X_2 + \dots + c_mX_m, \quad (2.16)$$

где X_1-X_m – предикторы уравнения регрессии;

Y – регрессант уравнения регрессии;

c_0, c_1-c_m – коэффициенты множественного линейного уравнения регрессии.

Коэффициенты c_1-c_m характеризуют наклон линии уравнения регрессии для X_1-X_m соответственно.

Для того чтобы определить наилучшую линию регрессии, как правило, используют метод наименьших квадратов (МНК), который заключается в подборе наиболее подходящей линии благодаря сведению к минимуму сумму квадратов отклонений значений зависимой переменной от каждой точки данных до линии.

Таким образом, уравнением регрессии методом наименьших квадратов считается уравнение, при котором сумма квадрата остатков минимизирована:

$$\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 \rightarrow \min, \quad (2.16)$$

где y_i – фактическое значение признака-результата;

$\hat{y}_i$ – прогнозное (теоретическое) значение для всех наблюдений $i = 1..m$.

Существуют допущения (предположения) для выполнения регрессионного анализа, которые позволяют определить возможность проведения анализа выбранных данных.

Для этого необходимо предварительно выполнить следующий алгоритм предположений [106]:

1. Определить существование линейной связи между переменными.
2. Убедиться, что переменные непрерывные, т.е. в определённом интервале они могут принимать любое значение.
3. Переменные модели должны быть нормально распределены, т.е. иметь распределение близкое к нормальному (нормальность распределения ошибок).
4. Проверить, чтобы наблюдения (выбранные переменные) были независимы друг от друга.
5. Определить наличие гомоскедастичности, т.е. постоянство дисперсии

остатков для каждого значения на протяжении всей линии регрессии.

6. Отсутствие сильной корреляция между предикторами уравнения регрессии (отсутствие мультиколлинеарности).

7. Оценить имеются ли значительные выбросы для переменных регрессоров, т.е. лежат ли переменные аномально далеко от других значений в наборе данных.

Проанализируем адекватность полученной регрессионной модели. Для определения статистической взаимосвязи между переменными уравнения регрессии найдем коэффициенты корреляции по формуле:

$$r_{YX} = \frac{\overline{X \cdot Y} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{S(X) \cdot S(Y)}, \quad (2.17)$$

где $S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} - \bar{X}^2};$

$$S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} - \bar{Y}^2}.$$

Парные коэффициенты корреляции:

$$r_{YX_1} = \frac{19,461 - 49,95 \cdot 0,596}{24,533 \cdot 0,433} = -0,97,$$

$$r_{YX_2} = \frac{0,185 - 0,488 \cdot 0,596}{0,245 \cdot 0,433} = -0,999,$$

$$r_{X_1X_2} = \frac{30,272 - 0,488 \cdot 49,95}{0,245 \cdot 24,533} = 0,981.$$

Полученные значения парных коэффициентов r_{YX_1} , r_{YX_2} , $r_{X_1X_2}$ свидетельствует о сильной линейной связи между X_1 и Y , X_2 и Y , X_2 и X_1 . Чем парный коэффициент по модулю $|r_{YX}|$ ближе к 1, тем сильнее выражается одна переменная через другую. По шкале Чеддока связь между всеми переменными уравнения регрессии весьма высокая.

Определим существенность коэффициентов корреляции с помощью t -критерия Стьюдента:

$$t_{\text{набл}} = r_{YX} \cdot \frac{\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{YX}^2}}, \quad (2.18)$$

где n – количество наблюдений.

Наблюдаемые значения t -критерия Стьюдента ($t_{\text{набл}}$) для коэффициента корреляции r_{YX_1} : $t_{\text{набл}} = 6,87$. Для коэффициента корреляции $r_{X_1X_2}$ значение t -критерия Стьюдента: $t_{\text{набл}} = 32,13$.

Табличное (критическое) значение t -критерия Стьюдента ($t_{\text{табл}}$) определяем при заданном уровне значимости $\alpha = 0,05$ и при числе степеней свободы $d.f = n - 2 = 3$. Критическое значение критерия $t_{\text{табл}} = 2,353$.

Поскольку $t_{\text{набл}}$ больше $t_{\text{табл}}$ можно сделать вывод, что коэффициент корреляции существенен, т.е. статистически значим.

Для оценки качества уравнения регрессии и доли дисперсии зависимой переменной Y , объясняемой регрессией общей дисперсии результативного признака, определим коэффициент множественной детерминации R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{s_e^2}{\sum(Y_n - \bar{Y})^2}, \quad (2.19)$$

где $s_e^2 = (Y - Y(X))^T(Y - Y(X)) = 0.0452$.

Коэффициент множественной детерминации:

$$R^2 = 1 - \frac{0.00036}{0,94} = 0.9996.$$

Более объективной оценкой является скорректированный коэффициент детерминации:

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{n - 1}{n - 2} = 0.999.$$

Чем ближе этот коэффициент к единице, тем больше уравнение регрессии объясняет поведение Y , а значит связь между признаком Y и факторами X_1 и X_2 весьма сильная. Таким образом, регрессионная модель имеет высокое качество.

Выводы ко второй главе

1. Проведен анализ месторождений, обусловленных накоплением АСПО, с разным химическим составом. Определено, что для первого рассматриваемого нефтегазоконденсатного месторождения характерно большое содержание парафина в углеводородной смеси и её высокая газонасыщенность, что является

благоприятным условием для формирования отложений АСПО. А для второго объекта – нефтяное месторождение, характерно большое содержание смол в нефти с высокой газонасыщенностью, что также способствует агломерации парафина и формированию АСПО.

2. Выявлены оптимальные методики для проведения лабораторных исследований по определению эффективности растворителя отложений АСПО и определению их компонентного состава, позволяющие обосновать применение разработанного реагента-растворителя для обработки нефтепроводов с целью обеспечения пожарной безопасности. С помощью дисперсионного анализа проводимых экспериментов установлено, что дисперсия однородна и опыты воспроизводимы.

3. Установлена методика определения коррозионной стойкости металлической поверхности и физические методы исследования ингибиторной защиты от коррозии, как способа обеспечения пожарной безопасности на объекте трубопроводного транспорта. Спектральный анализ показал, что при гидродинамическом воздействии произошли изменения ИК-спектра исследуемого ингибитора коррозии в диапазоне волновых чисел от 2800 до 1800 см^{-1} (область тройных связей), что характеризует изменение численности молекул в растворе ингибитора. Исследования с помощью метода атомно-силовой микроскопии подтвердили ухудшение эффективности ингибитора коррозии и его адсорбционных свойств при влиянии волновых возмущений.

4. Определены методика и способ оценки пожарного риска на нефтепроводе, подверженного формированию значительных скоплений АСПО и развитию коррозии. Предложен статистический метод анализа данных с помощью регрессионного анализа для установления связи между величиной пожарного риска и переменных, определяющих эффективность удаления АСПО в нефтепроводе. Анализ регрессионной модели позволил определить её высокое качество, существенность коэффициентов регрессии и сильную линейную связь между переменными.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ, НАПРАВЛЕННЫЕ НА ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ СИТУАЦИЙ НА ОБЪЕКТЕ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА

3.1 Диагностика нефтепровода, транспортирующего нефтегазоконденсатную сероводородсодержащую смесь, для предупреждения пожара

В целях пожарной безопасности необходимо проводить периодические осмотры и диагностику нефтепроводной системы, которые позволяют своевременно выявлять изменения её эксплуатационного состояния, вызванные механическими нагрузками, либо агрессивными химическими воздействиями, для исключения образования горючей среды и возникновения источника зажигания.

В ходе проведения периодических осмотров можно выявить такие дефекты как, нарушение изоляции, трещины или другие внешние повреждения трубопровода, утонение стенок и коррозию трубы [108-110].

С целью предупреждения пожароопасных ситуаций была проведена диагностика линейной части нефтепровода, транспортирующего сероводородсодержащую нефтегазоконденсатную смесь. В ходе проведения диагностических исследований на внутренних стенках труб были обнаружены обильные асфальтосмолопарафиновые накопления (Рисунок 3.1).

Некоторые авторы утверждают, что АСПО, в отличие от сульфидных, карбонатных или других солевых отложений, защищают внутреннюю поверхность трубопровода от коррозии, так как создают дополнительный барьерный слой, препятствующий тесному воздействию с металлом агрессивных веществ, находящихся в транспортируемой среде [111-113]. Так или иначе, проведенное визуальное обследование вырезанной катушки нефтепровода позволило обнаружить локальные разрушения, такие как язвенная и питтинговая коррозия, как по основному телу трубы, так и в околошовных зонах, где протяженность коррозионных разрушений составила около 20 мм от торца сварного соединения.

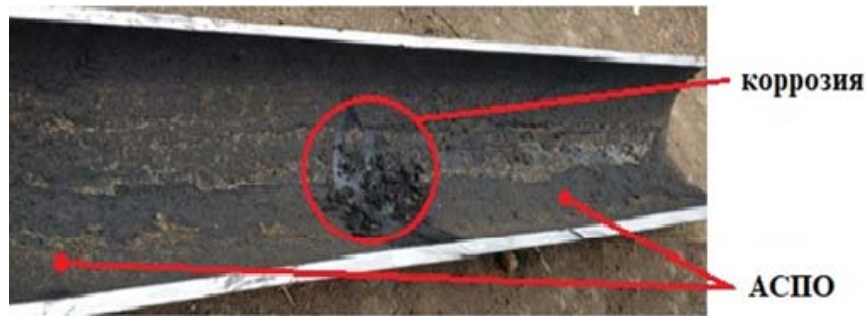


Рисунок 3.1 – Отложения АСПО на внутренней стенке диагностируемого нефтепровода

Обнаруженные в ходе диагностических исследований нефтепровода АСПО на внутренних стенках вырезанных сегментов труб сформировали толстый слой нефтяных отложений толщиной 9-12 мм. Они имеют рыхлую структуру и обладают умеренной адгезией к стенкам трубопровода. В местах поперечных сварных швов слой образовавшихся отложений значительно меньше, чем по основному телу трубы и даже частично отсутствует.

Процесс образования АСПО, интенсивность и скорость их накопления, а также момент начала формирования отложений являются сложными вопросами, зависящими от многих специфических факторов, в частности от характеристики конкретного месторождения и места его расположения.

Но совершенно очевидно, что в трубопроводах, по которым транспортируется нефть и нефтегазоконденсатная смесь с содержанием асфальтосмолистых веществ и парафинов, периодически нефтяные отложения накапливаются на внутренних стенках, образуя дополнительный слой. В частности в ходе периодических осмотров на стенках сегмента трубопровода, транспортирующего углеводородное сырье нефтегазоконденсатного месторождения, были выявлены отложения АСПО.

Несмотря на применяемые антикоррозионные покрытия на диагностируемом трубопроводе, были обнаружены локальные коррозионные разрушения на внутренних стенках, при этом коррозия оказалась наиболее

интенсивна в «застойных зонах», образованных по причине неравномерности формирования слоя АСПО, и в околошовных зонах.

Известно, что АСПО являются механически неустойчивыми образованиями, стабильность которых в нефтепроводах зависит от гидродинамических и абразивных воздействий потока транспортируемой нефти или нефтегазоконденсатных смесей [37, 114-115].

Поэтому обнаруженные язвенные коррозии в местах сварных соединений сегментов труб, легко объясняются наличием гидродинамических вихревых потоков, образованных разностенностью сопряжений «фланец–труба» и созданных в них гидравлических сопротивлений.

3.2 Механизм возникновения пожароопасной ситуации в результате влияния вихрей при формировании асфальтосмолопарафиновых отложений

Проведены исследования, объясняющие причину возникновения коррозии в «застойных зонах», образованных по причине неравномерности накопления отложений.

По трубопроводу транспортируемая нефть в нормальных условиях движется в ламинарном режиме, т.е. без перемешивания частиц и без пульсаций скоростей и давлений. Тогда в данных условиях эксплуатации течения нефти отложения не должны разрушаться аналогичным образом, как в местах сварных соединений, где возникают завихрения потока жидкости. Ведь даже отклонения температурных значений от установленных рабочих режимов эксплуатации нефтепровода, не способно привести к локальным разрушениям.

Но судя по результатам диагностических исследований, местами есть явные разрушения, где и произошло интенсивное коррозионное воздействие. Чтобы возникали подобные срывы плотных формирований из тяжелых компонентов нефти, должны быть созданы локальные механические или физические воздействия.

Чтобы понять, почему же происходят такие местные разрушения, для начала следует проанализировать процесс образования АСПО. Подробное описание механизма формирования нефтяных отложений представлено в первой главе диссертации.

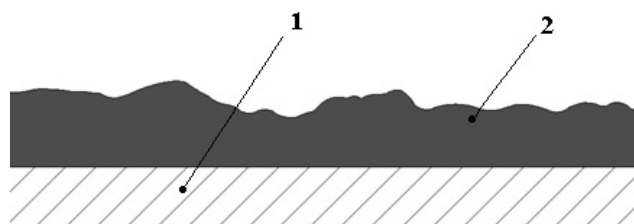
Анализ научной литературы позволил сделать заключение, что основные факторы, влияющие на формирование плотных и мощных отложений АСПО в нефтепроводе, включают: понижение рабочей температуры и температуры поверхности стенок трубопроводов, изменение скорости потока перекачиваемой среды, активное выделение газа и состояние внутренних поверхностей нефтепроводов [24, 26, 29-31].

Сначала парафин и асфальтосмолистые вещества адсорбируются на металлическую поверхность нефтепровода, затем на сформировавшейся асфальтосмолопарафиновой пленке происходит последующее зарождение новых кристаллов парафина и асфальтосмолистых веществ с периодическим их ростом или десорбцией в транспортируемую жидкость в зависимости от изменений условий эксплуатации. Тем самым происходит непредсказуемый процесс формирования прочных связей, который приводит к неравномерному накоплению АСПО (Рисунок 3.4).

Вследствие неравномерности образования АСПО на внутренней поверхности нефтепровода, в том числе и в случае срыва части налипших агломераций нефтяных отложений потоком жидкости, происходит формирование рельефной поверхности слоя отложений с образованием своеобразных выпуклостей.

Таким образом, формирование округлого нароста АСПО служит препятствием на пути ламинарного течения потока углеводородной смеси по нефтепроводу. Как известно, в потоке вязкой жидкости при обтекании тел различных форм происходит образование вихрей [62, 64]. Малого случайного колебания достаточно, чтобы произвести мгновенное возмущение поверхности раздела, нарастание или уменьшение разностей скоростей в разных областях. Данное явление приводит к ускоренному и к хаотичному распаду поверхности

межфазового раздела на большое количество вихрей, т.е. к образованию так называемого вихревого слоя.



1 – стенка нефтепровода; 2 – слой АСПО

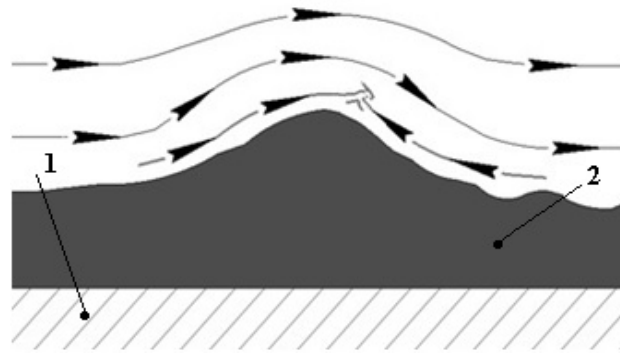
Рисунок 3.4 – Слой неравномерного накопления АСПО

Согласно уравнению Бернулли (1.1), характеризующего условие равновесия сил, действующих в направлении течения жидкости в горизонтальной трубе, у поверхности наивысшей точки выпуклости АСПО скорость движения углеводородной смеси увеличивается, а давление падает.

Поэтому при обтекании округлой поверхности, двигаясь по направлению течения жидкости от наивысшей точки до углубления, скорость течения у поверхности отложений начинает уменьшаться, а давление возрастает. Из-за разности давлений начинается обратное движение жидкости от углубления к пику выпуклости, вследствие чего поверхность раздела распадается на отдельные вихри (Рисунок 3.5), которые смываются основным потоком течения нефти, а вместо них аналогичным образом образуются новые.

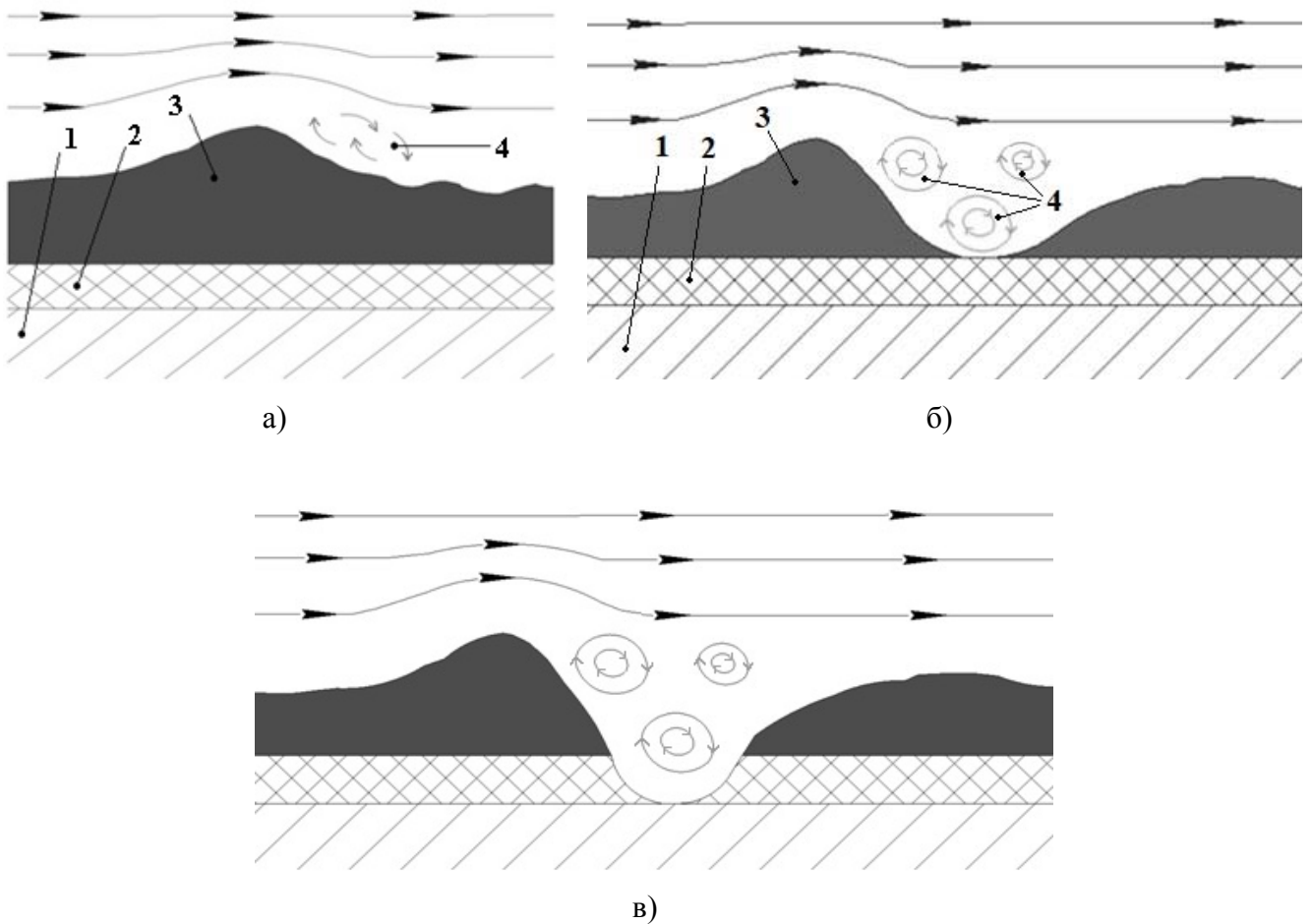
Таким образом, в результате взаимодействия вихрей за образовавшимся «бугром» из нефтяных отложений формируется турбулентность течения жидкости (Рисунок 3.6, а).

В области турбулентного возмущения часть образовавшегося АСПО разрушается (Рисунок 3, б). При длительном воздействии гидродинамических завихрений происходит локальное разрушение ингибиторной пленки, которое способствует обнажению поверхности металла, где продолжается интенсивное воздействие вихревых потоков (Рисунок 3, в).



1 – стенка нефтепровода; 2 – слой АСПО

Рисунок 3.5 – Образование вихрей за выпуклой формой отложений



а) начало образования вихревого потока; б) разрушение части АСПО устойчивыми вихрями;
в) разрушение пленки ингибитора коррозии под гидродинамическим воздействием;
1 – стенка нефтепровода; 2 – защитная пленка ингибитора коррозии; 3 – слой АСПО; 4 – вихри

Рисунок 3.6 – Вихревые потоки за выпуклым наростом АСПО

В целях защиты нефтепроводов от воздействия агрессивной среды потока жидкости, а также обеспечения пожарной безопасности часто применяют ингибиторы коррозии, которые создают защитную пленку на внутренней поверхности трубопровода. Из анализа научных работ выявлено, что при воздействии турбулентных завихрений адсорбированная пленка ингибитора коррозии может разрушаться [8, 88-89].

В трубопроводах с сероводородсодержащей нефтью подобные повреждения представляют опасность, поскольку продукты коррозии, присутствующие в нефти, взаимодействуют с внутренней поверхностью трубы. Нередко из нефти происходит выделение сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ), что ускоряет износ стенок трубопроводов и способствует более быстрому развитию язвенных и питтинговых разрушений.

В образованных углублениях вдоль скопившихся АСПО концентрируются продукты коррозии, которые попадают во вращающиеся капли жидкости и участвуют в постоянном гидроэрозионном воздействии на стенки трубы, за счет чего ускоряется изнашивание стенок нефтепровода и происходит язвенное разрушение. Многолетний опыт и анализ применения ингибиторов для предотвращения активного контакта коррозионных отложений с металлической поверхностью нефтепровода показывают, что применение ингибиторов при данных условиях не способны предотвратить такие процессы [8, 88-89].

Таким образом, выявлено, что разрушение металла происходит при возникновении локальных вихревых потоков из-за неравномерности образования АСПО, что является одной из главных причин пожароопасных событий.

Когда металлическая поверхность оголяется из-за накопления АСПО, возникает риск возникновения и другого пожароопасного явления – формирования пирофорных отложений на коррозионной поверхности.

Известно, что пирофорные отложения, как правило, являются следствием продуктов сероводородной коррозии металла, механических примесей, смолистых веществ и других органических компонентов [17-19]. Они могут накапливаться как путем оседания пирофорного сульфида железа, занесенного

во взвешенном состоянии с нефтью, так и путем непосредственного воздействия на коррозированную поверхность нефтепровода сернистого водорода, содержащегося в нефти.

Пирофорные соединения опасны тем, что способны самовоспламеняться и самовозгораться даже при невысоких температурах среды при соприкосновении с кислородом. В зависимости от состава и места образования пирофорная активность отложений (способность к самовозгоранию) бывает различной. Активность пирофорных соединений возрастает с повышением температуры окружающей среды, хотя самовозгорание их возможно при любой, даже самой низкой температуре [20].

Таким образом, можно построить цепочку событий (Рисунок 3.7), которая характеризует механизм возникновения пожароопасной ситуации в результате образования АСПО в нефтепроводе.

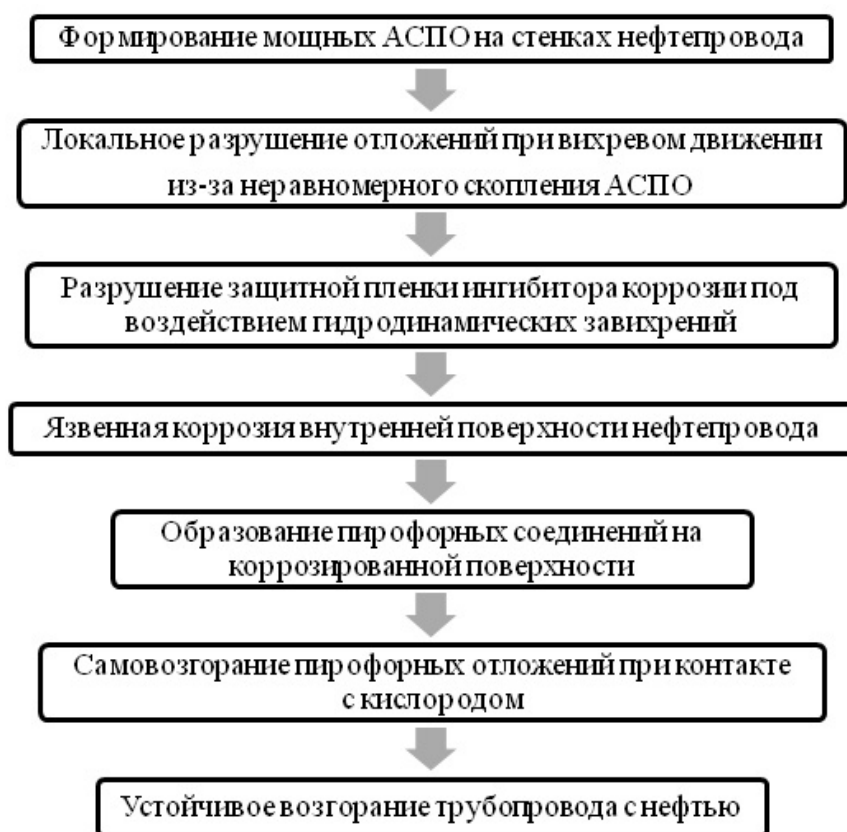


Рисунок 3.7 – Процесс инициирования пожароопасной ситуации в результате образования АСПО в нефтепроводе

3.3 Исследования воздействия турбулентных вихрей на ингибиторную защиту гравиметрическим методом

Проведены исследования с целью проверки теоретических данных о разрушении под воздействием гидродинамических завихрений ингибиторной плёнки, образующейся на поверхности металла для защиты от коррозии.

Для этого использовался гравиметрический метод исследования коррозионной реакции металлических пластин с агрессивной средой в статическом состоянии, который проводится в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 и ГОСТ 9.908-85 [79-80]. Методика проведения эксперимента по оценке коррозионных разрушений металлической поверхности представлена во второй главе диссертации.

Суть испытания заключается в определении изменения массы образцов стальных пластинок после контакта с агрессивной коррозионной средой, по результатам которых оценивают скорость коррозии. Время проведения испытания устанавливается в зависимости от поставленных целей и визуальных наблюдений проведения эксперимента.

Испытания проводили с металлическими пластинками из углеродистой стали Ст3, подготовленных в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007. В качестве коррозионной активной среды была подготовлена модельная вода в соответствии с ГОСТ 9.506-87 [116] с содержанием солей и соляной кислоты (Таблица 3.1). Полученная модельная вода является сильноокислой средой со значением $\text{pH} - 2,0-3,0$.

В качестве ингибированной среды использовали модельную воду с добавлением ингибитора коррозии СНПХ в количестве 25 мг/л.

Проведены испытания при равных условиях температуры окружающей среды (при комнатной температуре) и продолжительностью – 72 часа в двух режимах анализа изменения массы металлических пластин в ингибированной среде:

- 1) в статическом режиме без возмущений;
- 2) в статическом режиме с однократным гидродинамическим вихревым воздействием на образцы в испытываемой среде.

Таблица 3.1 – Состав модельной воды для лабораторных испытаний на коррозионную активность

Дистиллированная вода, л	NaCl, г	CaCl ₂ , г	CaSO ₄ , г	MgCl ₂ , г	HCl, мл
10	1630	340	1,4	170	250

Для каждого режима испытания металлических образцов было проведено два параллельных опыта с двумя образцами стальных пластинок в каждом параллельном опыте. По окончании лабораторных испытаний была произведена оценка скорости коррозии в соответствии с формулами (2.1 и 2.2), представленными во второй главе диссертации.

Результаты средних значений скоростей коррозии для каждого параллельного опыта представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты лабораторных испытаний на коррозионную активность

Испытуемая среда	Условия испытания	№ опыта	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Среднее значение скорости коррозии, г/м ² ·час	Скорость коррозии, мм/год
модельная вода с ингибитором коррозии	без волновых воздействий	1	0,773	0,7245	0,81
		2	0,676		
модельная вода с ингибитором коррозии	с вихревым воздействием	1	1,094	1,0205	1,14
		2	0,947		

В приведенных испытаниях образование турбулентности в испытываемой среде смоделировали с помощью ультразвуковой установки УЗДН-2т, которая предназначена для активации вихревых потоков в жидкой дисперсной среде [117-118].

По результатам испытаний, представленных в Таблице 3.2, видно, что после гидродинамических волновых возмущений скорость коррозии увеличилась

примерно в 1,4 раза. Таким образом, можно сделать вывод, что турбулентные потоки жидкости снижают эффективность ингибитора.

3.4 Результаты исследований растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений, повышающих пожарную безопасность на объекте трубопроводного транспорта

3.4.1 Исследование модельных растворителей на основе ароматических и нафтовых углеводородов

Из множества научных трудов в области удаления асфальтосмолопарафиновых отложений следует, что одним из эффективных способов борьбы с такими отложениями является химический метод с применением растворителей, в большинстве случаев выполненных на основе ароматических углеводородов [46-47, 49, 55-58]. Также существуют исследования, где отмечалась хорошая растворяющая способность нафтовых углеводородов [55, 59-61, 119]. Например, в диссертационной работе Муфтаховой Э.Д. [55] представлены данные по разработке растворителя АСПО основанного на фракции газового конденсата с большим содержанием нафтовых углеводородов, который показал высокий результат растворяющей способности, совпадающий со значениями растворяющей способности растворителей, основанных на ароматических углеводородах. Также в диссертационной работе Ивановой И.К. [59] установлены высокие результаты растворения парафинистого типа отложения АСПО при алифатико-нафто-ароматических растворителях.

Основываясь на научных данных, анализ которых представлен в первой главе диссертации, было предложено изучение растворителей АСПО содержащих в себе нафтовые углеводороды. Испытания проведены с двумя образцами отложений взятых с трубопроводов транспортирующих нефти и нефтегазоконденсатное сырье – с Губкинского месторождения (АСПО-1)

и с Елгинского месторождения (АСПО-2), анализ которых представлен во второй главе.

Исследования проведены в соответствии с методикой лабораторной разработки растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений, описанной во второй главе. С каждым растворителем проведено 6 параллельных испытаний, результаты которых представлены в Таблицах 3.3-3.4. В качестве модельной смеси для растворителя из нафтеновых углеводородов был взят циклогексан (Р-1), для ароматических углеводородов – толуол (Р-2).

Таблица 3.3 – Результаты лабораторных испытаний растворителей Р-1 и Р-2 с образцом отложений АСПО-1

Наименование растворителя	номер испытания	Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
Р-1	1	97,55	31,9	65,65	165
	2	96,87	32,17	64,7	
	3	97,0	32,45	64,55	
	4	96,33	33,13	63,2	
	5	96,13	33,33	62,8	
	6	97,85	33,0	64,85	
Среднее значение		96,96	32,66	64,3	
Р-2	1	97,37	47,3	50,06	165
	2	98,44	46,19	52,25	
	3	97,85	46,51	51,34	
	4	98,83	45,04	53,8	
	5	98,7	45,5	53,2	
	6	97,41	46,66	50,75	
Среднее значение		98,1	46,2	51,9	

В первом случае, для образца отложений, взятого с Губкинского месторождения, результаты растворяющей способности выше у растворителя Р-1. Полученные данные, приведенные в Таблице 3.3, подтверждают эффективность нафтеновых углеводородов в качестве растворителя АСПО.

В случае результатов эффективностей испытуемых растворителей для образца АСПО-2, взятого с Елгинского месторождения, сложилась иная

ситуация. Растворяющая способность оказалась выше у модельной смеси из ароматических углеводородов. Время растворения в обоих случаях одинаково (240 минут) и примерно в 1,5 раза больше, чем время растворения данных растворителей для образца отложений АСПО-1 (165 минут).

Таблица 3.4 – Результаты лабораторных испытаний растворителей Р-1 и Р-2 с образцом отложений АСПО-2

Наименование растворителя	номер испытания	Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
Р-1	1	75,39	34,16	40,24	240
	2	74,75	35,85	38,9	
	3	76,45	36,23	40,22	
	4	77,3	37,65	39,65	
	5	78,38	36,41	41,97	
	6	78,05	35,82	43,23	
Среднее значение		76,72	36,02	40,7	
Р-2	1	97,0	41,5	55,43	240
	2	96,59	41,79	54,8	
	3	96,63	42,23	54,45	
	4	96,25	44,1	52,18	
	5	96,02	45,5	50,7	
	6	96,57	45,51	51,06	
Среднее значение		96,51	43,44	53,1	

Такие разные результаты для 2-х образцов АСПО полученные при испытаниях с одинаковым составом растворителя, говорят о том, что один и тот же растворитель не может быть универсальным для всех типов отложений, что является актуальной проблемой в области разработки эффективного средства для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений.

В зависимости от содержания смол и асфальтенов по отношению к парафинам в АСПО растворитель действует по-разному. Для того чтобы разобраться с причиной расхождения данных полученных для двух образцов отложений АСПО, были проведены исследования по определению их компонентного состава в соответствии с методикой Маркуссона.

3.4.2 Исследование группового состава испытуемых образцов асфальтосмолопарафиновых отложений

Для правильного подбора растворителя целесообразно определять групповой состав асфальтосмолопарафиновых отложений. В зависимости от содержания в АСПО смол и асфальтенов и соотношения их к парафинам растворитель может действовать по-разному. О чем свидетельствуют большинство научных трудов и исследований [41-45, 49, 55-58]. Компонентный состав отложений определялся в соответствии с методикой Маркуссона, результаты исследований представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Групповой состав исследуемых образцов отложений АСПО

Опытный образец	Процентное содержание, % масс.				$\frac{П}{А + С}$
	Асфальтены	Смолы	Парафины	Механические примеси	
АСПО-1	0,86	9,06	63,69	0,11	6,42
АСПО-2	2,44	16,9	48,7	3,4	2,52
Примечание: П – Процентное содержание парафина, % масс; А – Процентное содержание асфальтенов, % масс; С – Процентное содержание смол, % масс.					

Исследования отложений по их компонентному составу показали, что оба образца являются парафиновыми, отношение процентного содержания парафина к сумме процентного содержания асфальтенов и смол у каждого опытного образца больше 1. При этом первый образец отложений является более парафинистым с соотношением парафина к сумме смол и асфальтенов 6,42, а второй образец отложений менее парафиновый в сравнении с первым, так как это отношение равно 2,52 (Таблица 3.5). При этом в образце АСПО-2 отмечается большое содержание асфальтенов и смол.

Существуют исследования, в которых упоминается, что нафтеновые углеводороды являются хорошими растворителями для парафина [55, 59, 119]. Например, в научной работе Ивановой И.К. [59] были получены высокие результаты растворения парафинистого типа отложения АСПО в растворителе,

состоящего из газового конденсата и добавлением присадки из ароматических и нафтеновых углеводородов. При этом он показал самое минимальное время растворения в сравнении с другими растворителями, использующие присадки только из ароматических углеводородов и без дополнительных присадок.

Как видно из результатов лабораторных испытаний с растворителями Р-1 и Р-2 (Таблица 3.3-3.4) для образца отложений АСПО-1, являющего более парафинистым, наилучшую эффективность проявила модельная смесь из нафтеновых углеводородов. При этом среднее значение моющей способности высокое – свыше 96 %, а растворяющая способность – 64,3 %. Полученные результаты подтверждают эффективность нафтеновых углеводородов, как растворителя АСПО. Так как первый образец отложений содержит больше парафинов в сравнении со вторым образцом можно сделать вывод, что нафтеновые углеводороды влияют на растворение парафина.

Эффективное растворение образца отложений АСПО-2 проявилось в модельной смеси из ароматических углеводородов (53,1 %), что можно объяснить более высоким содержанием смол и асфальтенов, среднее значение моющей способности – 96,51 %. Асфальтены и смолы являются связующим агентом для кристаллов парафина, поэтому для АСПО с высоким их содержанием целесообразней подбирать растворители, действие которых на начальном этапе основано на их растворении [41, 45, 58-59]. Известно, что толуол является в первую очередь хорошим растворителем для смол [45], а также способен растворять асфальтены [41, 45]. Поэтому для образца отложений АСПО-2, в котором содержится более высокое количество смол и асфальтенов, растворяющая способность выше при испытаниях с растворителем Р-2.

Также расхождение результатов растворяющих способностей испытуемых растворителей можно объяснить полярностью компонентов. Например, асфальтены и смолы являются полярными компонентами отложений, в то время как парафины относятся к неполярным веществам. Как известно, подобное растворяет подобное.

Нафтеновые углеводороды в растворителе Р-1 являются неполярными соединениями, поэтому их растворяющая способность в первую очередь действует на парафины. Ароматические углеводороды в растворителе Р-2 обладают полярностью, поэтому проявляют растворение сильнее, где содержатся в большом количестве полярные компоненты АСПО, такие как смолы и асфальтены. Эти утверждения подтверждают полученные результаты испытаний с растворителями Р-1 и Р-2, представленные в Таблицах 5-6.

3.4.3 Исследование новых растворителей на основе ароматических и нафтеновых углеводородов

Так как растворитель в зависимости от содержания смол и асфальтенов по отношению к парафинам в АСПО действует по-разному, для изучения механизма растворения нафтеновых и ароматических углеводородов для образцов отложений АСПО-1 и АСПО-2 проведен ряд испытаний с шестью параллельными опытами для каждого исследуемого растворителя, состав которых представлен в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Состав испытываемых модельных смесей на основе нафтеновых и ароматических углеводородов

Модельная смесь	Состав растворителя
Р-3	20% циклогексана + 80% толуола
Р-4	30% циклогексана + 70% толуола
Р-5	40% циклогексана + 60% толуола
Р-6	50% циклогексана + 50% толуола
Р-7	60% циклогексана + 40% толуола
Р-8	70% циклогексана + 30% толуола

Результаты исследований растворителей Р-3, Р-4, Р-5, Р-6, Р-7 и Р-8 для образца отложений АСПО-1 представлены в Таблице 3.7, а на Рисунке 3.8 приведена гистограмма со средними значениями величины растворяющей способности всех исследуемых растворителей.

По данным приведенным в Таблице 3.7 и по результатам, представленным в виде гистограммы на Рисунке 3.8, можно сделать вывод, что совместное действие нафтеновых и ароматических углеводородов оказывает положительное действие в сторону увеличения их растворяющей способности для опытного образца отложений АСПО-1.

Таблица 3.7 – Результаты лабораторных испытаний растворителей на основе нафтеновых и ароматических углеводородов с образцом отложений АСПО-1

Наименование растворителя	номер испытания	Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
Р-3	1	98,48	34,84	63,64	165
	2	98,65	36,05	62,6	
	3	98,9	34,5	64,4	
	4	99,06	33,21	65,85	
	5	99,27	33,51	65,76	
	6	99,46	34,36	65,1	
Среднее значение		98,97	33,41	64,56	
Р-4	1	99,65	40,77	58,87	165
	2	99,52	40,6	58,94	
	3	99,3	40,34	58,97	
	4	99,14	39,9	59,25	
	5	99,48	40,23	59,25	
	6	99,07	39,8	59,27	
Среднее значение		99,36	40,27	59,1	
Р-5	1	98,53	43,71	54,82	165
	2	98,48	42,88	55,6	
	3	98,6	42,78	55,82	
	4	98,64	41,48	57,16	
	5	98,58	42,04	56,54	
	6	98,62	40,17	58,45	
Среднее значение		98,58	42,18	56,4	
Р-6	1	99,43	35,05	64,37	165
	2	99,41	35,95	63,46	
	3	99,54	35,44	64,1	
	4	99,5	34,46	65,04	
	5	99,49	35,24	64,25	
	6	99,54	35,64	63,9	
Среднее значение		99,49	35,3	64,2	

Наименование растворителя	номер испытания	Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
P-7	1	98,65	29,65	69,0	165
	2	98,88	29,63	69,25	
	3	98,4	30,74	67,66	
	4	98,75	31,7	67,05	
	5	99,05	30,6	68,45	
	6	99,37	33,61	65,76	
Среднее значение		98,85	30,99	67,86	165
P-8	1	99,67	40,77	58,9	
	2	99,6	39,85	59,75	
	3	99,43	41,47	57,95	
	4	98,99	39,39	59,6	
	5	98,86	42,25	56,61	
	6	98,77	38,78	59,99	
Среднее значение		99,22	40,42	58,8	

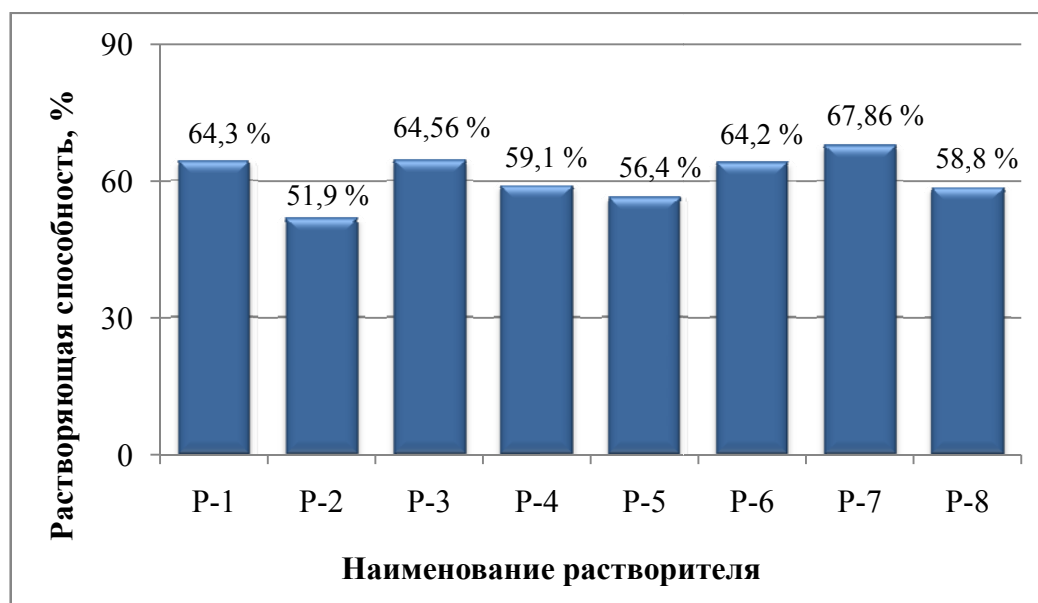


Рисунок 3.8 – Гистограмма средних значений растворяющей способности исследуемых растворителей для образца отложений АСПО-1

В качестве объекта исследования диссертационной работы направленной на разработку и совершенствование способов повышения пожарной безопасности

рассматриваются нефтепроводы. Основным критерием растворителя АСПО для таких объектов является его высокая растворяющая и моющая способность при низкой диспергирующей способности [94-95].

Исходя из полученных результатов лабораторных исследований, представленных в Таблице 3.7, самым эффективным растворителем для АСПО-1 оказалась модельная смесь Р-7, в которой соотношение нафтеновых углеводородов к ароматическим углеводородам равно 3:2. Полученный растворитель имеет моющую способность 98,51 % и растворяющую способность 67,86 %, что выше значений, полученных с модельными смесями из «чистых» ароматических и «чистых» нафтеновых углеводородов. Растворитель Р-7 можно рекомендовать к промышленным испытаниям на нефтепроводах транспортирующих углеводородное сырье Губкинского месторождения, с которого был взят опытный образец АСПО-1.

В Таблице 3.8 и на Рисунке 3.9 представлены результаты испытаний растворителей на основе нафтеновых и ароматических углеводородов (Р-3, Р-4, Р-5, Р-6, Р-7 и Р-8) с образцом отложений АСПО-2.

Таблица 3.8 – Результаты лабораторных испытаний растворителей на основе нафтеновых и ароматических углеводородов с образцом отложений АСПО-2

Наименование растворителя	номер испытания	Моющая способность, %	Диспергирующая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
Р-3	1	97,5	25,92	71,58	240
	2	97,6	24,75	70,85	
	3	97,58	36,88	72,2	
	4	97,64	25,8	71,85	
	5	97,55	28,19	69,86	
	6	97,68	28,62	69,06	
Среднее значение		97,59	26,69	70,9	
Р-4	1	98,05	24,01	74,04	240
	2	97,95	23,35	74,6	
	3	98,17	23,96	74,22	
	4	98,6	24,2	74,4	
	5	99,24	24,49	74,75	

Продолжение Таблицы 3.8

Наименование растворителя	номер испы- тания	Моющая способность, %	Диспергиру- ющая способность, %	Растворяющая способность, %	Время растворения, мин
1	2	3	4	5	6
P-4	6	98,93	23,93	75,0	240
Среднее значение		98,49	23,99	74,5	
P-5	1	98,26	30,5	67,76	240
	2	98,19	33,49	64,7	
	3	98,4	31,5	66,9	
	4	98,63	32,88	66,25	
	5	98,66	30,5	68,16	
	6	98,68	33,41	65,27	
Среднее значение		98,47	31,97	66,5	
P-6	1	99,57	30,34	69,23	240
	2	98,95	32,04	66,91	
	3	99,22	32,44	66,78	
	4	99,17	32,6	66,57	
	5	98,78	33,14	65,64	
	6	98,49	33,22	66,27	
Среднее значение		99,03	32,13	66,9	
P-7	1	97,55	31,05	66,5	240
	2	96,97	31,51	65,46	
	3	97,91	31,62	66,29	
	4	96,75	31,9	64,85	
	5	96,57	33,06	63,53	
	6	97,69	31,9	65,78	
Среднее значение		97,24	31,84	65,4	
P-8	1	86,47	19,48	66,99	240
	2	87,7	20,96	66,74	
	3	87,37	21,61	65,76	
	4	86,66	21,88	64,78	
	5	87,87	22,41	65,46	
	6	86,95	22,46	64,49	
Среднее значение		87,17	21,47	65,7	

По данным приведенным в Таблице 3.8 и по результатам, представленным в виде гистограммы на Рисунке 3.9, можно сделать вывод, что совместное действие нафтеновых и ароматических углеводородов для опытного образца отложений АСПО-2 также как и для опытного образца отложений АСПО-1 оказывает положительное действие в сторону увеличения их растворяющей

способности. Самым эффективным растворителем для АСПО-2 оказался растворитель Р-4, в котором соотношение нафтеновых углеводородов к ароматическим углеводородам равно 3:7. Полученный растворитель имеет моющую способность 98,49 % и растворяющую способность 74,5 %, его можно рекомендовать к промышленным испытаниям на нефтепроводах транспортирующих углеводородное сырье Елгинского месторождения, с которого был взят опытный образец АСПО-2.

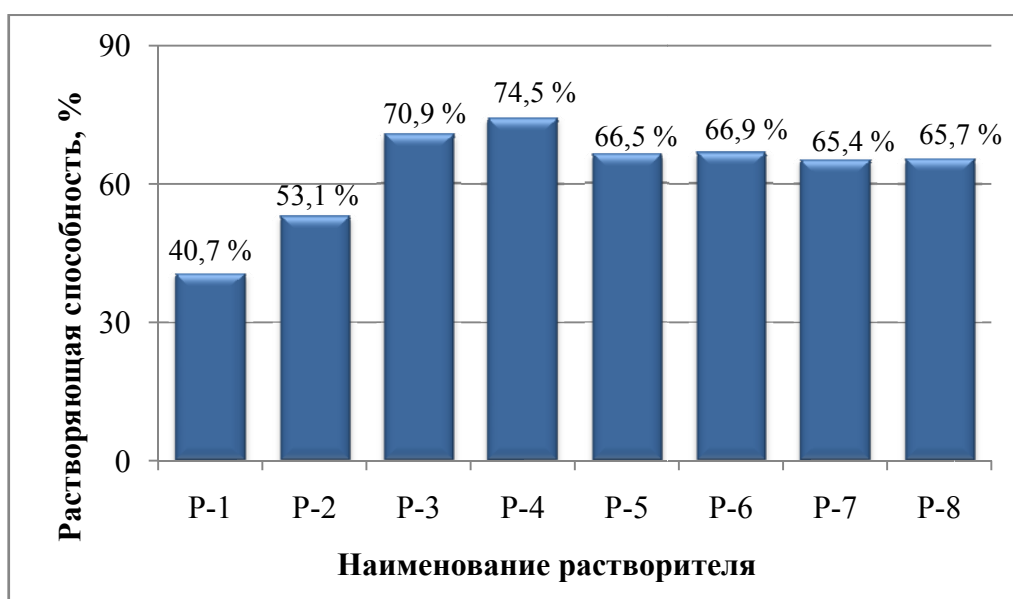


Рисунок 3.9 – Гистограмма средних значений растворяющей способности исследуемых растворителей для образца отложений АСПО-2

3.5 Механизм растворителей при взаимодействии ароматических и нафтеновых углеводородов, повышающие их эффективность и пожарную безопасность на объекте трубопроводного транспорта

По результатам эффективностей растворителей в зависимости от концентраций в них ароматических и нафтеновых углеводородов, построены графики средних значений эффективностей. Графики представлены

на Рисунках 3.10 и 3.11 для опытных образцов отложений АСПО-1 и АСПО-2 соответственно.

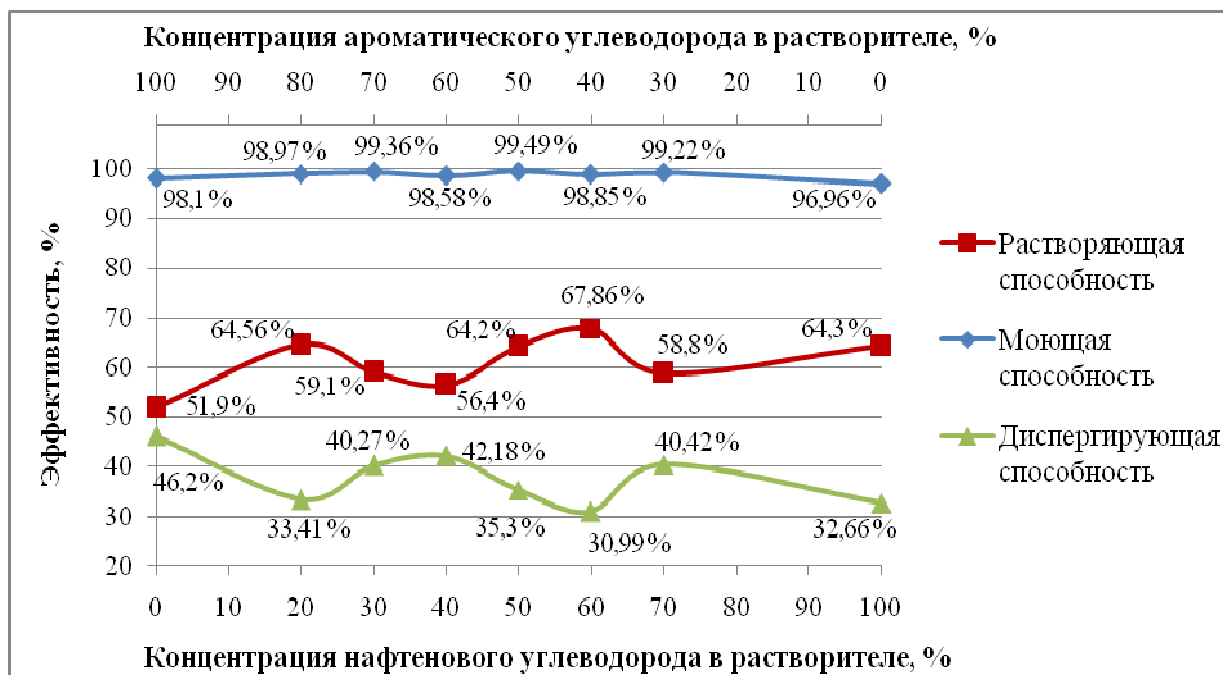


Рисунок 3.10 – Средние значения эффективностей исследуемых растворителей в зависимости от концентрации в них нафтеных и ароматических углеводородов для образца отложений АСПО-1

Для образца отложений АСПО-1 с содержанием парафинов 63,69 % масс. наилучшие результаты растворения проявились при концентрациях нафтеных углеводородов – 20 %, 50-60 % и 100 % (Рисунок 3.10). Самым эффективным растворителем по трем показателям для АСПО-1 оказалась модельная смесь Р-7 с концентрацией нафтеных углеводородов 60 %, в которой соотношение нафтеных углеводородов к ароматическим углеводородам равно 3:2. Полученный растворитель имеет моющую способность 98,85 % и растворяющую способность 67,86 %, что выше значений, полученных с модельными смесями из «чистых» ароматических и «чистых» нафтеных углеводородов и диспергирующую способность – 30,99 %, что ниже, чем у растворителей Р-1 и Р-2.

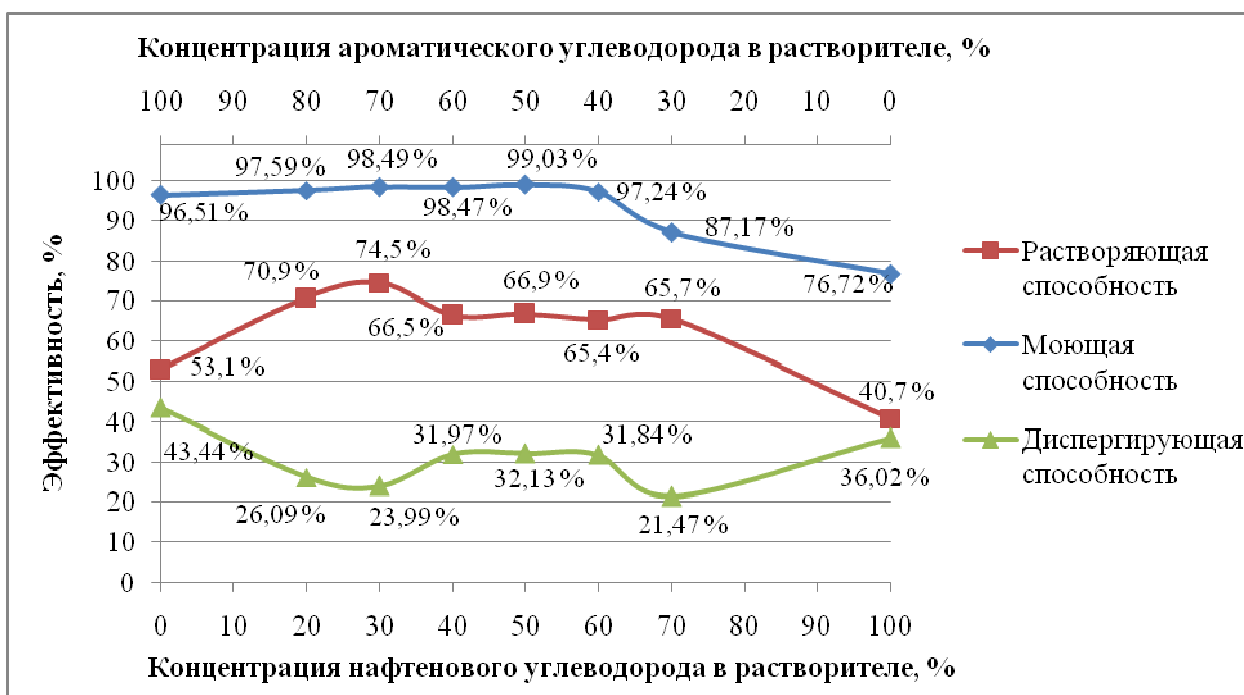


Рисунок 3.11 – Средние значения эффективностей исследуемых растворителей в зависимости от концентрации в них нафтеновых и ароматических углеводородов для образца отложений АСПО-2

Для образца отложений АСПО-2 с содержанием парафинов 48,7 % масс. наилучшие результаты растворения проявились при концентрациях нафтеновых углеводородов – 20-50% при этом максимальные значения растворяющей способности лежат в пределах концентраций 20-35% (Рисунок 6). Самым эффективным растворителем по трем показателям для АСПО-2 оказалась модельная смесь Р-4 с концентрацией нафтеновых углеводородов 30 %, в которой соотношение нафтеновых углеводородов к ароматическим углеводородам равно 3:7. Полученный растворитель имеет моющую способность 98,49 % и растворяющую способность 74,5 %, что выше значений, полученных с модельными смесями из «чистых» ароматических и «чистых» нафтеновых углеводородов и диспергирующую способность – 23,99 %, что ниже, чем у растворителей Р-1 и Р-2.

По графикам, представленным на Рисунках 3.10-3.11, видно, что наличие нафтеновых углеводородов в испытуемых растворителях с различным их

соотношением к ароматическим углеводородам в каждом случае повысил растворяющую способность. Из чего можно утверждать, что в исследуемых растворителях повышается эффективность растворения АСПО-1 и АСПО-2 путем взаимодействия ароматических и нафтеновых углеводородов. При их смешении не образуется новый продукт, но положительный эффект растворения объясняется полярностью веществ, которая характеризуется электроотрицательностью между двумя связанными атомами.

Например, асфальтены и смолы являются полярными компонентами отложений, также как и ароматические углеводороды, которым свойственна полярность в силу наличия электрического дипольного момента, возникающего вследствие разной электроотрицательности. Парафины относятся к неполярным веществам, а нафтеновые углеводороды являются неполярными соединениями, так как отсутствует общий диполь в молекуле и из-за равной электроотрицательности. Как известно, подобное растворяет подобное. Таким образом, каждый углеводород в разработанных растворителях, выполняет свои задачи, т.е. ароматический углеводород растворяет полярные компоненты АСПО – асфальтены и смолы, а нафтеновый углеводород – неполярный парафин.

Выводы к третьей главе

1. В ходе диагностирования участка нефтепровода, транспортирующего углеводородное сырье сероводородсодержащего нефтегазоконденсатного месторождения, установлены обильные накопления АСПО и локальные язвенные разрушения на внутренних стенках трубопровода. Механизм формирования отложений, их неравномерное накопление и процесс течения вязкой жидкости позволили идентифицировать коррозию металла из-за образования вихрей потока нефти вследствие налипания асфальтосмолопарафиновых отложений.

2. Установлен механизм возникновения пожароопасной ситуации в нефтепроводе в результате образования гидродинамических завихрений при накоплении АСПО, включающий разрушение пленки ингибитора коррозии,

язвенное разрушение стенки нефтепровода и образование пиррофорных соединений на коррозионной поверхности.

3. Проведенные гравиметрические исследования подтвердили снижение эффективности ингибитора коррозии при гидродинамических воздействиях, что повышает пожарную опасность на объекте трубопроводного транспорта. Исследования коррозионной реакции металлических пластин из углеродистой стали Ст3 показали увеличение скорости коррозии примерно в 1,4 раза.

4. В результате лабораторных исследований выявлено, что для первого образца отложений, являющегося более парафинистым, более эффективным растворителем является модельная смесь из нафтеновых углеводородов. Для второго образца отложений с большим содержанием асфальтенов и смол лучшим растворителем оказалась модельная смесь из ароматических углеводородов. Такой результат объясняется правилом подобия, что подобное растворяет подобное. Асфальтены и смолы являются полярными компонентами отложений, также как и ароматические углеводороды, которым свойственна полярность. Парафины относятся к неполярным веществам, также как и нафтеновые углеводороды являются неполярными соединениями.

5. Лабораторным путем выявлен процесс улучшения результатов за счет взаимодействия ароматических и нафтеновых углеводородов, направленный на повышение эффективности растворения АСПО, который проявился для двух исследуемых образцов отложений с разным компонентным составом.

ГЛАВА 4 ОЦЕНКА ПОЖАРНОГО РИСКА НА ОБЪЕКТЕ ТРУБОПРОВОДНОГО ТРАНСПОРТА И РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ИССЛЕДУЕМОМ ОБЪЕКТЕ ЗАЩИТЫ

4.1 Оценка пожарного риска на объекте трубопроводного транспорта

Оценка пожарного риска была проведена на примере линейного участка магистрального нефтепровода, подверженного образованию АСПО при транспортировке сероводородсодержащего нефтегазоконденсатного сырья.

В оценку пожарного риска на производственном предприятии включаются следующие основные аспекты [66-68]:

- анализ на рассматриваемом объекте пожарной опасности;
- определение на предприятии частоты возникновения пожароопасных аварийных ситуаций;
- моделирование опасных факторов пожара при разных сценариях развития и отображение полей на карте местности;
- оценка результатов влияния опасных факторов пожара на людей при различных вариациях развития;
- определение пожарного риска в соответствии с методикой, описанной во второй главе.

Территорию вокруг рассматриваемого взрывопожароопасного объекта разбивают на элементарные площадки. Для каждой из них подготавливают исходные данные, включающие характеристики зданий и размещение людей, и определяют значения возможных давлений.

Для этого первым делом задается масштаб ситуационного плана, и рассчитываются площади объектов с учётом имеющейся численности персонала. Затем указываются площадные объекты и количество людей на них, потенциально попадающие в опасную зону поражения (т.е. подвергающиеся риску), а также коэффициент присутствия числа рискующих [66, 68].

При вычислении коэффициента присутствия рискующего числа сотрудников на рассматриваемых площадных объектах в указанный период рабочего времени учитывается среднее относительное время пребывания персонала в опасной зоне поражения.

Объём горючего вещества, которое попало в окружающую среду во время инициирования пожароопасных ситуаций, связанных с нарушением герметичности нефтепровода, рассчитывался по двум сценариям развития:

- нарушение герметичности независимо от типа утечки вызывает истечение всего содержимого нефтепровода с образованием пролива, ограниченного обвалованием;
- при полном разрушении нефтепровода предполагалось, что его содержимое выливается за границы обвалования.

При анализе сценариев развития пожароопасных ситуаций и пожаров принималось во внимание такие опасные факторы пожара как:

- тепловое излучение при пожарах разливов и пожарах на всей поверхности трубопровода;
- избыточное давление и импульс волны давления, возникающие при сгорании паровоздушного облака в открытом пространстве, которые оказывают значительное влияние на процесс горения и могут вызвать серьёзные последствия;
- распространение продуктов сгорания, образующиеся при возникновении пожара-вспышки.

Пожар пролива наиболее опасен для персонала, который может оказаться в зоне возгорания, ведь даже кратковременное воздействие открытого огня приводит к гибели с такими последствиями как сгорание, ожог или сильный перегрев.

Построение очагов поражения при разрыве трубопровода и истечению углеводородного сырья на магистральном нефтепроводе выполнялись при помощи программы $Toxi^{+Risk}$, в котором при заданных значениях выполнялись

расчеты индивидуального риска в случаях вертикального и горизонтального факела, пожара-вспышки и взрыва ТВС.

Программа предназначена для оценки областей воздействия опасных факторов, таких как [66]:

- размер зон, определяемых нижним концентрационным пределом распространения пламени (НКПР) газов и паров;
- интенсивность теплового излучения при возгораниях проливов легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ и ГЖ) для сравнения с критическими (максимально допустимыми) показателями интенсивности теплового потока для персонала и строительных материалов;
- размеры зоны распространения облака горючих газов и паров в случае аварии, которые определяют оптимальное размещение людей и техники при тушении пожара, и рассчитать время достижения облака до места их нахождения.
- другие параметры пожарной и взрывной опасности технологического процесса, которые необходимы для их анализа.

Зоны поражения опасных факторов аварии на рассматриваемых объектах можно разделить на такие зоны как [68-69]:

- зона полного разрушения трубопровода с выходом транспортируемой нефти на поверхность, разрушение соседних сооружений и конструкций, выходом из строя датчиков контроля уровня безопасности. При этом нефтепромысловое оборудование не подлежит восстановлению и имеется смертельная опасность для персонала;
- зона с сильным разрушением трубопровода и его конструкционных частей с истечением углеводородного сырья наружу. При этом трубопровод подлежит восстановлению, но есть смертельная опасность для персонала;
- зона со средней степенью разрушения нефтепровода с выходом небольшого количества нефти и нефтегазоконденсатных смесей наружу. При этом возможен капитальный ремонт с заменой участка трубы и имеется средняя опасность травмирования людей;

– зона слабого разрушения нефтепровода без истечения продукта наружу, при этом возможен средний ремонт и почти нет риска травмирования людей.

4.1.1 Описание исследуемого объекта и характеристики необходимые для расчета риска

Исследуемый магистральный нефтепровод расположен в суровых природных климатических условиях, где температура воздуха колеблется от -56 °С в зимний период и до +34 °С в летний период, а скорость ветра достигает 40 метров в секунду. Основные характеристики нефтепровода заключаются в большой протяжённости основной трассы – свыше 450 километров. Также к особенностям отмечаются расположение нефтеперекачивающих станций на значительном расстоянии друг от друга и функционирование оборудования в трудных природных условиях. Надземный способ прокладки магистрального нефтепровода, осуществляемый на опорах. Большая часть объектов и линейной части трубопровода также расположены на опорах, а на подземных участках используются трубы с дополнительным теплоизоляционным покрытием, нанесённым на заводе для того чтобы поддерживать температуру нефти, а также предотвратить таяние грунта.

Основные характеристики рассматриваемого участка магистрального нефтепровода:

- протяженность участка – 2000 м;
- пропускная способность – 32-45 млн. тонн нефти в год;
- диаметр трубопровода – 1020 мм;
- толщина стенки – 16 мм;
- давление рабочее – 5 МПа;
- категория трубопровода – III;
- класс прочности — К 52;
- марка стали нефтепровода – 17Г1С;
- температура стенки нефтепровода при эксплуатации – 9 °С;

- тип изоляции – стальная оцинкованная оболочка.

Физико-химические свойства транспортируемой среды представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства углеводородного сырья

Показатель	Значение
1 Плотность транспортируемой среды при 15, кг/м ³	848,1
2 Вязкость при 15 °С, мм ² /с	490
3 Содержание серы, %	1,58
4 Содержание парафина, %	21,4
5 Содержание смол, %	10,72
6 Содержание асфальтенов, %	4,56
7 Температура плавления парафина, °С	37
8 Температура застывания, °С	Ниже 10
9 Температура пластовая, °С	33
10 Давление насыщения, МПа	9,8

4.1.2 Определение сценариев развития пожароопасных ситуаций

Развитие аварийных ситуаций при повреждении рассматриваемого участка нефтепровода следует такому порядку событий (группа сценариев):

- нарушение герметичности нефтепровода или трубопроводной арматуры;
- утечка нефтегазоконденсатной смеси;
- остановка насосов;
- закрытие запорной арматуры;
- растекание углеводородного сырья;
- загрязнение окружающей среды разлившейся жидкостью;
- возможное возгорание углеводородной смеси;
- горение (или взрыв) облака, пролива или факела;
- попадание персонала, оборудования, технологических установок, зданий, сооружений, коммуникаций, транспортных средств и объектов окружающей среды в зону возможного поражения опасными факторами пожара;
- локализация разлива или пожара до полного их устранения.

Для расчета пожарного риска на рассматриваемом нефтепроводе построены логические «деревья событий», обуславливающие возникновение и развитие пожароопасных ситуаций, которые представлены на Рисунках 4.1-4.2.

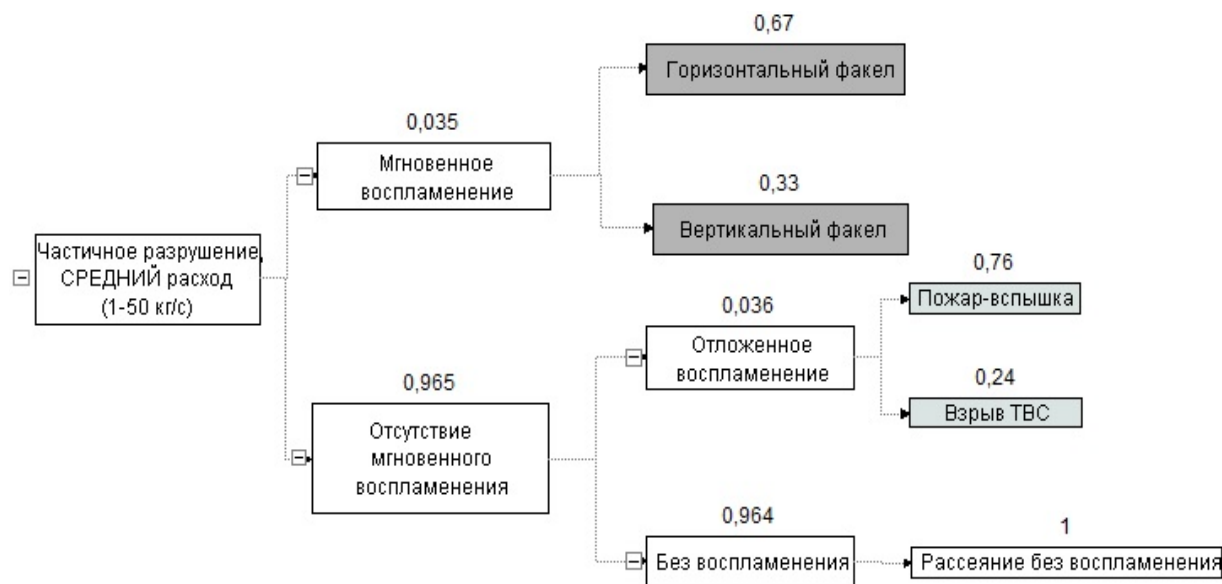


Рисунок 4.1 – «Дерево событий» пожароопасных ситуаций на нефтепроводе при среднем расходе (1-50 кг/с)

Из «древа событий» разрушения нефтепровода, представленного на Рисунках 4.1-4.2 видно, что основными пожароопасными ситуациями являются горизонтальный и вертикальный факел, пожар-вспышка и взрыв топливно-воздушной смеси.

При построении логического «дерева событий», лежащего в основе оценки пожарного риска для рассматриваемого магистрального нефтепровода, были приняты во внимание следующие аспекты:

1. Так как максимальная среднемесячная температура внешней среды в летний период, когда риск пожаров наиболее высок, превышает температуру вспышки транспортируемого вещества, была проведена оценка вероятности возгорания с мгновенным воспламенением и взрыва паровоздушного облака.

2. В течение периода между образованием разлива нефтегазоконденсатной смеси и его последующим возгоранием (при условии отсутствия мгновенного

возгорания) произойдет испарение углеводородного сырья в небольшом количестве, что не повлияет на изменение размера пролива значительно.

3. Учитывая, что нефтепровод проложен над землёй на опорах, то при нарушении его герметичности может произойти утечка нефтегазоконденсатной смеси как в вертикальной плоскости с образованием вертикального факела, так и в горизонтальной плоскости с образованием горизонтального факела.



Рисунок 4.2 – «Дерево событий» пожароопасных ситуаций на нефтепроводе при большом расходе (более 50 кг/с)

4.1.3 Определение величины индивидуального риска и построение полей потенциального риска

Оценка пожарного риска на линейном участке магистрального трубопровода и построение полей потенциального риска проводилась для следующих двух случаев:

– определение индивидуального риска на линейном участке нефтепровода с использованием растворителя АСПО, который путем эффективного удаления отложений обеспечивает предотвращение локальной коррозии (случай № 1);

– определение индивидуального риска на линейном участке магистрального нефтепровода, на котором не применен растворитель АСПО, т.е. в ходе эксплуатации из-за накопления отложений разрушается защитная пленка ингибитора коррозии (случай № 2).

Для определения удельных частот реализации аварийной разгерметизации для рассматриваемого линейного участка магистрального нефтепровода в зависимости от размера и типа повреждения использовались данные среднестатистической относительной доли аварии, представленных в приложении № 6 к Приказу № 533 [66]. С помощью программного комплекса $TOXI^{Risk}$ были определены величины коллективного и индивидуального риска для двух рассматриваемых случаев (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Результаты оценки пожарного риска для рассматриваемого линейного участка магистрального нефтепровода

Рассматриваемый случай	Число одновременно находящихся людей	Число riskующих	Коэффициент присутствия	Коллективный риск, чел/год	Индивидуальный риск, 1/год
случай №1	1	1	1.00	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
случай №2	1	1	1.00	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$

При расчете удельной частоты разгерметизации линейного участка нефтепровода для случая № 1 (при использовании улучшенной системы защиты от коррозии) применялся поправочный коэффициент к среднестатистической относительной доли аварии ($k_{кпз}$) равный 0,16, а для случая № 2, характеризующего разрушение ингибиторной защиты, использовался коэффициент равный 1.

Индивидуальный риск на рассматриваемом объекте магистрального нефтепровода при применении растворителя для удаления отложений и предотвращения коррозии (случай № 1) составил $2,3 \cdot 10^{-7}$, что меньше нормативного значения, определенного Федеральным законом № 123 (статья 93) [67]. В случае разрушения защитной пленки ингибитора коррозии под

воздействием гидродинамических завихрений по причине накопления АСПО, индивидуальный риск повысился и составил $1,43 \cdot 10^{-6}$, при этом превышает нормативное значение. Полученные значения индивидуального риска показывают необходимость применения дополнительных мер по обеспечению пожарной безопасности на рассматриваемом объекте.

В ходе определения величин потенциального риска на участке магистрального нефтепровода в качестве наиболее опасного сценария развития пожароопасной ситуации был рассмотрен сценарий, который заключается в разгерметизации трубопровода с большим расходом (более 50 кг/с) и истечением нефтяного сырья с мгновенным воспламенением, приводящего к факельному горению в горизонтальной плоскости.

В программном комплексе $\text{TOXI}^{\text{Risk}}$ были построены ситуационные планы полей потенциального риска при реализации основных поражающих факторов, которые проиллюстрированы на Рисунках 4.3-4.4.

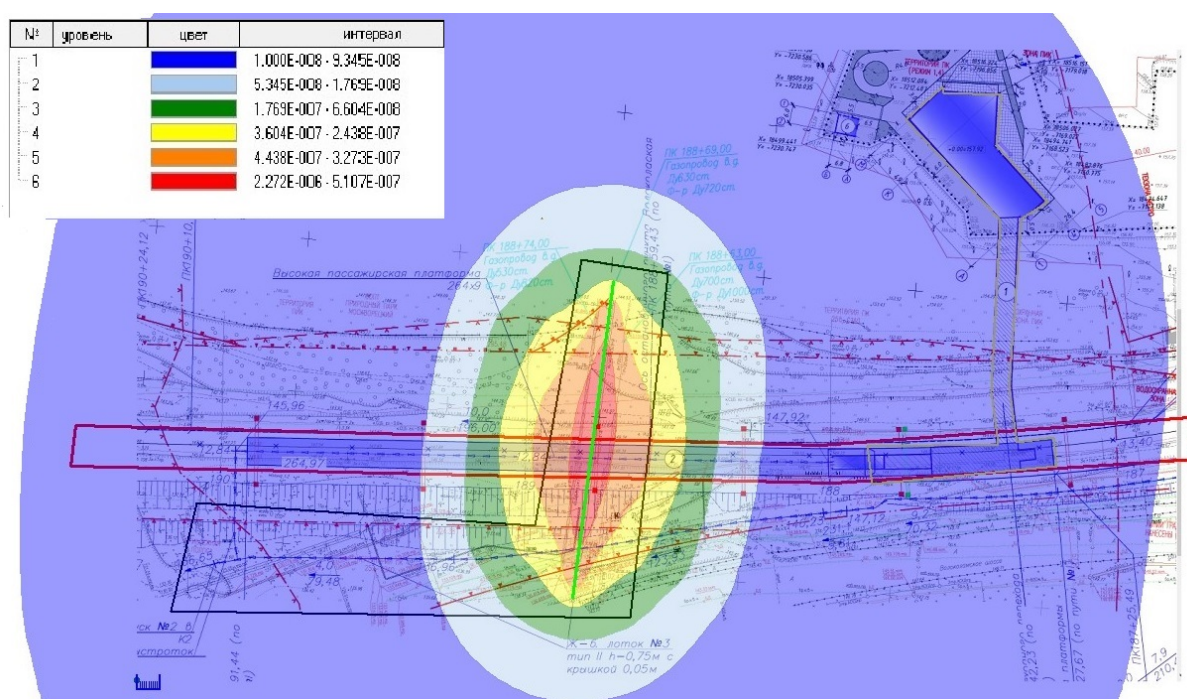


Рисунок 4.3 – Ситуационный план полей потенциального риска для наиболее опасного и вероятного сценария развития пожароопасной ситуации при разгерметизации нефтепровода после обработки растворителем АСПО

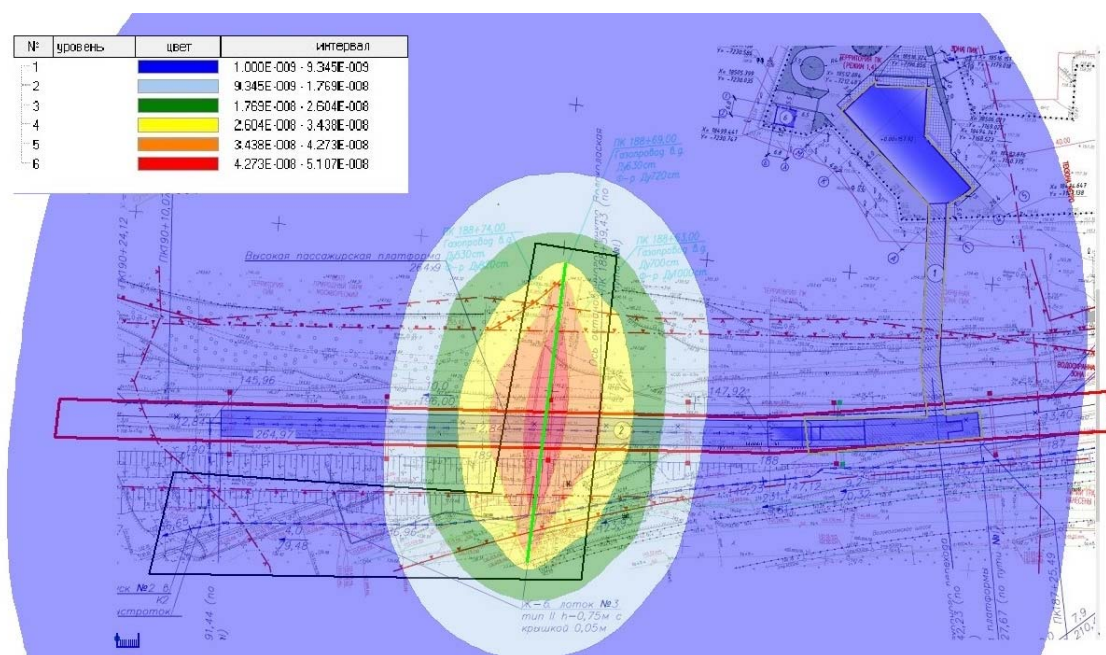


Рисунок 4.4 – Ситуационный план полей потенциального риска для наиболее опасного и вероятного сценария развития пожароопасной ситуации при разгерметизации нефтепровода без применения растворителя

Проведенная оценка дает основание для разработки мер по снижению пожарной опасности на рассматриваемом объекте исследования – магистральном нефтепроводе, в результате уменьшения вероятности возникновения гидродинамических завихрений при накоплении отложений АСПО, приводящих к интенсификации язвенной коррозии.

4.2 Регрессионный анализ величины пожарного риска в зависимости от значений растворяющей способности растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений

Построим регрессионную модель на основе данных, полученных в результате лабораторных исследований для установления связи между величиной пожарного риска и значением растворяющей способности в условиях промышленного применения растворителя для удаления АСПО на рассматриваемом нефтепроводе.

В проведённых лабораторных исследованиях по разработке растворителя асфальтосмолопарафиновых отложений испытывался образец отложений со средними значениями массы $\sim 1,5$ г (0,0015 кг) и объема растворителя ~ 40 мл (0,00004 м³).

Поэтому отношение объема исследуемого растворителя к массе испытываемого образца отложений во всех проведенных испытаниях принимаем равное:

$$\frac{m_{\text{АСПО}}}{V_{\text{р-ля}}} = \frac{0,0015 \text{ кг}}{0,00004 \text{ м}^3} = 37,5, \quad (4.2)$$

где $m_{\text{АСПО}}$ – масса испытываемого образца отложений АСПО, кг;

$V_{\text{р-ля}}$ – объем растворителя участвовавшего в лабораторных испытаниях, м³.

Рассчитаем приведенную массу отложений в трубопроводе по массе испытываемого образца отложений исходя из соотношения (4.2).

Для этого рассчитаем объем растворителя ($V'_{\text{р-ля}}$) необходимого для закачки в трубопровод [120] по формуле:

$$V'_{\text{р-ля}} = \frac{C \cdot \rho_n \cdot V_n}{10^6 \cdot \rho_{\text{р-ля}}} \cdot 100, \quad (4.3)$$

где C – концентрация растворителя (400 г/т);

ρ_n – плотность нефтяного сырья, кг/м³;

V_n – объем углеводородной смеси в трубопроводе, м³;

$\rho_{\text{р-ля}}$ – плотность растворителя, кг/м³.

В Таблице 4.3 представлены исходные данные с характеристикой рассматриваемого нефтепровода, который транспортирует углеводородную смесь, добытую на Губкинском месторождении.

Результаты расчета объема растворителя в трубопроводе представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Исходные данные для определения объема растворителя $V'_{\text{р-ля}}$

Длина трубопровода (L), м	Внутренний диаметр трубопровода (d), м	Объем нефти в трубопроводе (V_n), м ³	Плотность углеводородной смеси (ρ_{nl}), кг/м ³
2000	0,988	1533,323	918,787

По рассчитанному значению объема растворителя и соотношения (4.2), найдём приведенную массу отложений в трубопроводе по формуле:

$$M_{\text{АСПО}} = V'_{\text{р-ля}} \cdot 37,5. \quad (4.4)$$

Результаты расчета массы отложений в нефтепроводе представлены в Таблице 4.4.

При допущении равномерного распределения отложений на внутренней поверхности трубы и зная массу отложений в трубопроводе, найдем толщину слоя отложений [121] по формуле:

$$\delta_{\text{АСПО}} = \frac{d}{2} - \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - \frac{M_{\text{АСПО}}}{L \cdot \pi \cdot \rho_{\text{АСПО}}}}, \quad (4.5)$$

где $\rho_{\text{АСПО}}$ – плотность АСПО, принимаемая равной 1000 кг/м³.

Результаты расчета толщины отложений АСПО-1 в реальном трубопроводе, полученного исходя из массы отложений, участвовавших в лабораторных исследованиях, приведены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты расчета толщины отложений АСПО-1 в трубопроводе по массе АСПО, участвовавшего в испытаниях по разработке растворителя

Растворитель	Плотность ($\rho_{\text{р-ля}}$), кг/м ³	Объем растворителя в трубопроводе ($V^1_{\text{р-ля}}$), м ³	Масса АСПО в трубопроводе ($M_{\text{АСПО}}$), кг	Толщина отложений в трубопроводе ($\delta_{\text{АСПО}}$), м	Толщина отложений в трубопроводе ($\delta_{\text{АСПО}}$), мм
Р-1	778	66.574	2496.507	0.000402	0.402
Р-2	867	59.740	2240.233	0.000361	0.361
Р-3	849.2	60.992	2287.191	0.000369	0.369
Р-4	840.3	61.638	2311.415	0.000372	0.372
Р-5	831.4	62.298	2336.159	0.000376	0.376
Р-6	822.5	62.972	2361.437	0.000381	0.381
Р-7	813.6	63.661	2387.269	0.000385	0.385
Р-8	804.7	64.365	2413.672	0.000389	0.389

По полученным значениям оценим связь между зависимой переменной Y (величина пожарного риска, 10^{-6}) и двумя независимыми переменными X_1 и X_2 – объем растворителя необходимого для закачки в трубопровод (м³) и растворяющая способность (в долях) соответственно.

Рассчитав необходимый объем растворителя для обработки нефтепровода от АСПО, и пересчитав приведенную массу отложений в трубопроводе по массе испытуемого образца отложений, можно заключить, что полученные результаты растворяющей способности исследуемых растворителей (Таблицы 3.3, 3.7) справедливы для отложений толщиной 0,361-0,402 мм, образованных в трубопроводе.

Для статистического исследования зависимостей переменных Y , X_1 и X_2 сведем исходные данные, которые представлены в Таблице 4.5. Верхняя строчка в Таблице 4.5 соответствует случаю, когда в нефтепроводе не используется растворитель для удаления АСПО.

Для оценки уравнения регрессии определим вектор оценок коэффициентов регрессии. Согласно методу наименьших квадратов, вектор s получается из выражения: $s = (X^T X)^{-1} X^T Y = Y(X)$.

Таблица 4.5 – Исходные данные для построения регрессионной модели

№ п/п	Объем растворителя в трубопроводе, м ³	Растворяющая способность	Величина пожарного риска, 10 ⁻⁶
1	1	0,01	1,43
2	59,74	0,519	0,58
3	64,36	0,588	0,43
4	60,99	0,645	0,31
5	63,66	0,678	0,23

К матрице с переменными X_n добавляем единичный столбец.

Матрица X

1	1	0,01
1	59,74	0,519
1	64,36	0,588
1	60,99	0,645
1	63,66	0,678

Матрица Y

1,43
0,58
0,43
0,31
0,23

Матрица X^T

1	1	1	1	1
1	59,74	64,36	60,99	63,66
0,1	0,519	0,588	0,645	0,678

Произведение матриц $X^T X$

5	249,75	2,44
249,75	15484,453	151,359
2,44	151,359	1,4909

Произведение $X^T Y$

2,98
97,3027
0,9241

Обратная матрица $(X^T X)^{-1}$

1,0292	-0,01773	0,1154
-0,01773	0,00138	-0,09653
0,1154	-0,8595	87,7384

Вектор оценок коэффициентов регрессии равен $Y(X) =$

1,4487
0,00455
-2,2126

Уравнение регрессии (регрессионная модель) примет вид:

$$Y = a + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 = 1,4487 + 0,00455 \cdot X_1 - 2,2126 \cdot X_2. \quad (4.6)$$

Константа a оценивает агрегированное влияние прочих (кроме учтенных в модели X_n) факторов на результат Y и означает, что величина пожарного риска на исследуемом объекте (Y) при отсутствии X_n составила бы $1,4487 \cdot 10^{-6}$, что превышает нормативное значение.

Коэффициент b_1 указывает, что с увеличением X_1 на 1, значение пожарного риска увеличивается на 0,00455, а коэффициент b_2 указывает, что с увеличением X_2 на 1, значение пожарного риска снижается на 2,2126. Таким образом, получены коэффициенты b_1 и b_2 , учитывающие содержание в растворителе АСПО полярных и неполярных углеводородов.

Регрессионный анализ показал, что применение растворителя (Р-7) снижает величину индивидуального пожарного риска примерно в 6,2 раза и не превышает установленное нормативное значение.

Полученную модель в виде уравнении регрессии можно использовать как способ оценки прогнозирования величины пожарного риска при применении растворителя для удаления АСПО в магистральном нефтепроводе.

4.3 Организационно-технические мероприятия по обеспечению пожарной безопасности на нефтепроводах, учитывающие влияние гидродинамических завихрений при формировании асфальтосмолопарафиновых отложений

На основе анализа пожарной опасности объекта трубопроводного транспорта при превышении нормативного значения пожарного риска следует определять комплекс дополнительных мероприятий, изменяющих параметры технологического процесса до уровня, обеспечивающего допустимый пожарный

риск. А также согласно Федеральному закону № 123 [67] в систему обеспечения пожарной безопасности каждого объекта защиты в обязательном порядке должен включаться комплекс организационно-технических мероприятий, исключающих возможность превышения величины допустимого пожарного риска, и нацеленных на недопущение опасности причинения вреда третьим лицам в результате развития пожароопасного события.

Под комплексом организационно-технических мероприятий по обеспечению пожарной безопасности понимается совокупность заблаговременных профилактических мер, предусмотренных для исключения вероятности образования пожаров и возгорания, а также ограничение их последствий [67].

Мероприятия по предупреждению пожаров и взрывов на нефтепроводах нацелены на предотвращение возможности выхода наружу транспортируемой среды со следующими развитиями сценария:

- испарение разлившегося углеводородного сырья;
- образования паров с взрывопожароопасными концентрациями;
- возникновение в опасном паровоздушном облаке источников зажигания.

Наиболее распространенной причиной нарушения герметичности нефтепроводов является образование внутренней язвенной коррозии.

Одним из условий безаварийной эксплуатации нефтепроводов, эксплуатирующих сероводородсодержащую нефтегазоконденсатную смесь, является применение дополнительной ингибиторной защиты.

В ходе проведения исследований было выявлено, что защитная ингибиторная пленка подвергается разрушению в условиях образования гидродинамических завихрений из-за неравномерности накопления АСПО.

При оценке пожарного риска на рассматриваемом нефтепроводе было установлено, что разрушение ингибиторной защиты, т.е. ускорение внутренней коррозии, приводит к превышению установленного нормативного значения пожарного риска.

В связи с этим, в комплекс организационно-технических мероприятий по обеспечению пожарной безопасности на нефтепроводе, направленных на исключение возникновения пожароопасной ситуации по причине образования внутренней коррозии, в соответствии с проведенными исследованиями предлагается включить ряд мероприятий:

1. Диагностирование трубопровода на наличие АСПО с помощью определения гидравлической характеристики нефтепровода.
2. Отбор отложений и определение их группового состава.
3. Подбор растворителя и определение его необходимого объема.
4. Проведение процедуры очистки нефтепровода от АСПО в соответствии с правилами пожарной безопасности при работе с растворителями.
5. Определение гидравлического параметра нефтепровода после удаления АСПО с целью оценки эффективности применения растворителя.

При повторной обработке диагностируемого нефтепровода растворителем АСПО пункты 2-3 разработанных мероприятий проводить только при значительных изменениях условий эксплуатации и большого расхождения значений перепада давления по длине трубопровода при повторной обработке от значений гидравлической характеристики нефтепровода при первичной обработке.

4.3.1 Диагностирование трубопровода на наличие АСПО и определение гидравлической характеристики нефтепровода

Для обнаружения скоплений АСПО и определения участка трубопровода, требующего обработку растворителем, необходимо рассчитать параметр, определяющий изменение гидравлической характеристики трубопровода. Таким параметром является отношение перепада давления к расходу во второй степени, который для нефтепроводов выражается формулой Дарси–Вейсбаха [122]:

$$\Delta P = \lambda \frac{L\rho}{2d} \cdot \left(\frac{4Q}{\pi d^2} \right)^2, \quad (4.7)$$

где ΔP – перепад давления на рассматриваемом участке трубопровода, Па;

L – протяженность рассматриваемого участка трубопровода, м;

ρ – плотность вещества, циркулируемого по трубопроводу, кг/м³;

λ – коэффициент, характеризующий силу трения при течении транспортируемой среды по трубопроводу;

Q – количество нефти, протекающее через сечение трубопровода за единицу времени, м³/с;

d – внутренний диаметр трубопровода, м.

В формуле (4.7) отношение перепада давления и расхода в квадрате называется гидравлическим параметром трубопровода (ГП), для определения которого необходима информация, которая практически всегда доступна из режимных листов работы трубопроводов – перепад давления и дебит [122]:

$$\text{ГП} = \lambda \frac{8L\rho}{\pi^2 d^5} = \frac{\Delta P}{Q^2}. \quad (4.8)$$

Из формулы (4.8) видно, что при небольших изменениях диаметра трубопровода, таких как уменьшение внутреннего диаметра на 1 мм, заметно изменяется ГП, поэтому можно своевременно отследить наросот отложений АСПО на стенках нефтепровода. При этом нужно исключить другие причины, которые могут вызывать изменение ГП, такие как:

- 1) повышение вязкости и плотности транспортируемой нефти за счет снижения температуры среды;
- 2) повышение вязкости нефти из-за скопления водонефтяной эмульсии;
- 3) местное сокращение внутреннего диаметра нефтепровода по причине выведения воды в отдельную фазу и формирования водных скоплений.
- 4) не возникли изменения технологических параметров работы нефтепровода.

В случае, если температура среды в нефтепроводе ниже температуры начала кристаллизации парафинов на 25-35 °С и повышение ГП не обусловлено одной из причин, описанных выше, то на внутренних стенках трубопровода произошло скопление АСПО [122].

Необходимо подтвердить наличие отложений прямыми наблюдениями. Производится отбор пробы АСПО со стенок трубопровода с помощью образцов контроля коррозии. Отобранный образец отложений подвергают анализу группового состава по рекомендованной методике Маркуссона. Определяется содержание асфальтенов, механических примесей, парафинов и смол. Устанавливается количество и полярных и неполярных компонентов и их соотношение.

В соответствии с полученным групповым составом пробы АСПО подбирается состав растворителя с учетом полярности отложений. Эффективный растворитель АСПО получают путем лабораторных испытаний по методике «корзинок», в ходе которых определяются показатели моющей, растворяющей и диспергирующей способностей. Рекомендуемые показатели эффективности растворителя допускаемого в работу – растворяющая способность свыше 65-70 % и моющая способность свыше 90-95 %. После рассчитывается необходимый объем растворителя АСПО для обработки участка трубопровода в соответствии с формулой (4.3).

Следующим этапом производится очистка нефтепровода от АСПО с помощью растворителей в соответствии с разработанными правилами пожарной безопасности. Эффективность проведенной процедуры определяется путем повторного расчета гидравлического параметра, определяющего перепад гидравлической характеристики трубопровода по формуле (4.8).

4.3.2 Правила пожарной безопасности при работе с растворителем по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений в трубопроводах

1. Порядок работы с растворителем асфальтосмолопарафиновых отложений включает следующие этапы:

1.1 Подбор растворителя, который должен соответствовать составу АСПО и условиям эксплуатации, по результатам лабораторных анализов образцов отложений.

1.2 Проведение лабораторных испытаний для определения эффективности растворителя и оптимальных условий его применения.

1.3 Очистка оборудования и трубопроводов от АСПО с использованием выбранного растворителя по следующей схеме:

- закачка оптимально подобранного растворителя в нужный участок трубопровода с расчётом, что 1 м³ реагента может растворить примерно 0,25 м³ АСПО [120];
- оставление растворителя для реакции с отложениями на несколько часов;
- удаление растворителя из трубопровода после завершения реакции;
- при необходимости проведение нескольких циклов промывки для достижения максимальной очистки загрязнённого участка.

1.4 Контроль качества очистки и оценка эффективности выбранного метода путем расчета гидравлического параметра трубопровода.

2. Пожарная безопасность при использовании растворителя АСПО включает следующие требования [67, 123-130]:

2.1 Растворитель относится к 3 классу опасности по степени воздействия на организм человека (ГОСТ 12.1.007).

2.2 Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен осуществляться в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

2.3 Определение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны должно проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.016.

2.4 Производственные и складские помещения должны быть обеспечены противопожарным оборудованием и средствами пожаротушения (вода, асбестовое полотно, песок, пена), иметь приточно-вытяжную вентиляцию.

2.5 Технологический процесс и оборудование должны отвечать требованиям ГОСТ 12.1.016-79, ГОСТ Р 12.3.047-2012 и ФЗ № 123.

2.6 Растворитель является взрывобезопасным.

2.7 Погрузочно-разгрузочные работы следует выполнять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.3.009.

2.8 Растворители должны иметь этикетки с указанием мер предосторожности, квалификации вещества по степени воздействия на организм и классу пожарной опасности, а также место расположения паспорта безопасности.

2.9 Паспорт безопасности растворителя должен содержать информацию о составе, компонентах, физических и химических свойствах, показателях токсичности и пожаровзрывоопасности, противопожарных мерах, мерах по оказанию первой помощи и индивидуальной защите, способе транспортировки, правила хранения и утилизации.

2.10 Количество растворителя на рабочем месте не должно превышать потребности на одну смену.

2.11 Сотрудники должны пройти вводный инструктаж по технике безопасности и пожарной безопасности, а также инструктаж на рабочем месте при изменении условий труда или характера работы.

2.12 Персонал обязан соблюдать правила внутреннего трудового распорядка и правила пожарной безопасности.

2.13 Работники должны выполнять только порученную работу и знать, что нарушение требований инструкции влечёт ответственность в соответствии с действующим законодательством.

2.14 Лица, занятые на работах по применению растворителя, должны использовать средства индивидуальной защиты, такие как хлопчатобумажный костюм, рукавицы, ботинки, куртка и брюки на утепляющей прокладке, респиратор и двухслойные латексные перчатки.

2.15 Регулярный контроль состояния оборудования и трубопроводов: перед началом работ необходимо проверить целостность и исправность оборудования, а также отсутствие повреждений на трубопроводе.

2.16 Вблизи места проведения работ и в местах хранения растворителя запрещается курить, использовать открытый огонь и неисправное электрооборудование.

2.17 Соблюдать правила обращения с химическими веществами: растворитель должен храниться в закрытой таре в специально отведённых местах, недоступных для посторонних лиц, вдали от источников тепла и огня в прохладном, сухом месте, защищённом от прямых солнечных лучей.

2.18 Не допускать попадания в водоёмы, почву и канализацию.

Выводы к четвертой главе

1. Оценка пожарного риска на рассматриваемом магистральном нефтепроводе позволила установить превышение нормативного значения при формировании АСПО, которые посредством неравномерности накопления приводят к образованию гидродинамических завихрений и разрушению защитной пленки ингибитора коррозии. Превышение нормативного значения пожарного риска составило в 1,4 раза.

2. Получена регрессионная модель величины пожарного риска от экспериментальных значений растворяющей способности растворителя и его необходимого объёма для обработки нефтепровода от АСПО с учетом пересчета приведенной массы отложений в трубопроводе по массе испытуемого образца отложений. Установленные коэффициенты регрессионной модели помогают спрогнозировать величину пожарного риска при применении растворителя АСПО в исследуемом магистральном нефтепроводе.

3. В соответствии с установлением превышения нормативного значения пожарного риска по причине накопления АСПО разработаны организационно-

технические мероприятия предотвращающие инициирование пожароопасной ситуации на объекте трубопроводного транспорта, которые включают применение растворителя для удаления отложений.

4. Разработан порядок работы с растворителем АСПО и правила пожарной безопасности при использовании растворителя для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в трубопроводах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Согласно данным Ростехнадзора за 10 лет с 2013 года по 2022 год около 90 % всех инцидентов на магистральных нефтепроводах произошли вследствие коррозионных разрушений. Из них более 30 % аварий привели к пожарам. В период с 2017 года по 2022 год выявлено 7 аварий на промысловых трубопроводах из-за несвоевременного удаления отложений, способствующих коррозионным разрушениям. Две аварии сопровождались возгоранием газодонефтяной эмульсии со смертельным исходом.

2. По результатам исследования установлено, что коррозионное разрушение металла происходит при проявлении гидродинамических завихрений из-за неравномерности образования отложений АСПО. Под действием вихрей разрушается защитная пленка ингибитора коррозии, что инициирует локальное разрушение стенок нефтепровода. В сероводородсодержащем углеводородном сырье на коррозионной поверхности возникают пиррофорные соединения, которые при контакте с кислородом самовоспламеняются и моментально приводят к пожару.

3. Для исследуемых образцов отложений получены комплексные растворители путем взаимодействия нафтеновых и ароматических углеводородов, совместное действие которых проявилось в повышении растворяющей способности свыше 67 % и моющей способности свыше 98 %. Комбинированный эффект обусловлен смешением двух углеводородов разной полярности, благодаря чему растворитель воздействует на каждую компонентную составляющую АСПО.

4. В результате оценки пожарного риска на магистральном нефтепроводе установлено, что при разрушении плёнки ингибитора коррозии вследствие образования гидродинамических вихрей, вызванных неравномерным накоплением АСПО, индивидуальный риск превышает нормативное значение. Предложены организационно-технические мероприятия по обеспечению пожарной безопасности на объекте трубопроводного транспорта, которые включают диагностику трубопровода на наличие отложений путем вычисления

гидравлического параметра трубопровода и удаление АСПО с помощью растворителя в соответствии с правилами пожарной безопасности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ежегодные отчеты о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору [Электронный ресурс]. – URL: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/ (дата обращения 06.10.2022).
2. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации [Электронный ресурс]. – URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/ (дата обращения 06.10.2022).
3. Министерство энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. – URL: <https://minenergo.gov.ru/ministry> (дата обращения 06.10.2022).
4. Центральное диспетчерское управление ТЭК [Электронный ресурс]. – URL: https://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2021/4/890/ (дата обращения 06.10.2022).
5. Новая климатическая война и нефтяные разливы: дайджест экономики № 29 [Электронный ресурс]. – URL: <https://trends.rbc.ru/trends/green/5f92d34f9a79475d76e7959a> (дата обращения 06.10.2022).
6. Гафаров, Н.А. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Н.А. Гафаров, А.А. Гончаров, В.М. Кушнаренко. – М.: Недра, 1998. – 437 с.
7. Гетманский, М.Д. Предупреждение локальной коррозии нефтепромыслового оборудования / М.Д. Гетманский, Ю.Г. Рождественский, А.А. Калимуллин. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. – 57 с.
8. Подопригора, А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации / Вестник Югорского государственного университета, 2011. – № 4 (23). – С. 105-112.
9. Нишкевич, Ю.А., Коррозия. Способы борьбы с коррозией в нефтяной промышленности [Текст]: монография / Ю.А. Нишкевич, А.Ю. Тропин, Ф.Ф. Насибуллина и др. – Москва: ИНФРА-М, 2018. – 87 с.
10. Лепешкин, О.М. Теория горения и взрыва: учеб. пособие / О.М. Лепешкин, А.С. Доронин. – СПб., 2023. – 165 с.

11. Швырков, С.А. Пожарная безопасность технологических процессов : учебник / С. А. Швырков и др. ; под общ. ред. С. А. Швыркова. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2012. – 388 с.
12. Семёнова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семёнова, А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.
13. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Metallurgia / Н.П. Жук. – М.: Metallurgia, 1976. – 473 с.
14. Гафаров, Н.А. Ингибиторы коррозии. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазопромыслового оборудования / Н.А. Гафаров, В.М. Кушнарченко, Д.Е. Бугай, А.А. Гончаров, Ю.А. Чирков. – М.: Химия, 2002. – Т. 2. – 367 с.
15. Пат. 2541081 Российская Федерация, МПК В01J20/06. Сорбент для очистки нефтяных газов от сероводорода [Текст] / Коботаева Н.С., Борило А.В., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е., Можайко В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН). – № 2013146779/05; заявл. 18.10.2013; опубл. 10.02.2015. – 7 с.
16. Латыпов, Д.Р. Разработка технологии дезактивации пирофорных отложений на резервуарах для хранения сернистых нефтей с помощью нефтяных сульфоксидов / Д.Р. Латыпов, Т.Н. Салимгареев, Т.В. Васильева Т.В., Р.М. Султанов // Материалы Межд. научно-практической конф. «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли», Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2018. – С. 280-281
17. Андросов, А.С. Влияние состава атмосферы на самовозгорание пирофорных отложений, образовавшихся в резервуарах с сернистой нефтью / А.С. Андросов, И.Р. Бегишев, А.К. Беликов, П.В. Комраков // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23. – № 11. – С. 61-66.
18. Петров, А.П. Исследование опасности самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с нефтью / А.П. Петров, В.Г. Иванов, Г.Ю. Глухов //

Технологии техносферной безопасности. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2009. – № 3 (25). – С. 8.

19. Расулов, С.Р. Дезактиватор пирофорных сульфидов железа / С.Р. Расулов, А.Я. Исаев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим. – 2011. – № 9. – С. 46-50.

20. Бояров, А.Н. Механизм формирования и защита от самовозгорания пирофорных отложений в вертикальных цилиндрических резервуарах [Текст]: монография / А.Н. Бояров, И.А. Сумарченкова, Г.Н. Яговкин. – Самара: СГТУ, 2012. – 98 с.

21. Хафизов, А.Р. Сбор, подготовка и хранение нефти. Технология и оборудование: учебное пособие / А.Р. Хафизов, Н.В. Пестрецов, В.В. Чеботарев и др.; под ред. А.Р. Хафизова, Н.В. Пестрецова, В.В. Шайдакова – Уфа: УГНТУ, 2002. – 551 с.

22. Рагулин, В.В. Исследование свойств асфальтосмолопарафиновых отложений и разработка мероприятий по их удалению из нефтепромысловых коллекторов / В.В. Рагулин, Е.Ф. Смолянец, А.Г. Михайлов, О.А. Латыпов, И.Р. Рагулина // Нефтепромысловое дело. – Уфа, 2001. – № 5. – С. 33– 36.

23. Бешагина, Е.В. Состав и структурно-реологические свойства асфальтосмолопарафиновых отложений в зависимости от условий их образования и химического типа нефти [Текст]: диссертация кандидата химических наук: 02.00.13, 2009.

24. Биккулов, А.З. Органические нефтяные отложения и их утилизация / А.З. Биккулов, Р.Г. Нигматуллин, А.К. Камалов, В.Ю. Шолом. – Уфа, 1997. – 180 с.

25. Петрова, Л.М. Структурно – групповой состав смолисто-асфальтевых компонентов остаточных и добываемых нефтей / Л.М. Петрова, Е.В. Лифанова, Т.В. Юсупова, Р.З. Мухаметшин, Г.В. Романов // Нефтехимия. – М., 1995. – С. 508 –515.

26. Рогачев, М.К. Борьба с осложнениями при добыче нефти / М.К. Рогачев, К.В. Стрижнев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. – 295 с.
27. Шарифуллин, А.В. Исследование структуры компонентов АСПО методом ИК – спектроскопии / А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, Р.Ф. Хамидуллин // Исследовано в России. – М., 2005. – С. 22–24.
28. Шарифуллин, А.В. Особенности состава и строения нефтяных отложений / А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, А.Т. Сулейманов // Технологии нефти и газа. – Москва, 2006. – №6. – С.19–24.
29. Мищенко, И.Т. Скважинная добыча нефти [Текст]: учебное пособие для вузов / И.Т. Мищенко. – М.: ФГУП Издательство Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 816 с.
30. Грицев, Н.Д. Парафино-смолистые отложения в системе трубопроводного транспорта/ Н.Д. Грицев, Р.А. Кальметьева и др. // Нефтяное хозяйство. – 1965. – № 9. – С. 51-54.
31. Каюмов, М.Ш. Учет особенностей образования асфальтосмолопарафиновых отложений на поздней стадии разработки нефтяных месторождений / М.Ш. Каюмов, В.П. Тронов, И.А. Гуськов, А.А. Липаев // Нефтяное хозяйство. – Москва, 2006. – №3. – С. 48–49.
32. Хабибуллин, З.А. Борьба с парафиноотложениями в нефтедобыче / З.А. Хабибуллин, З.М. Хусаинов, Г.А. Ланчаков. – Уфа: УГНТУ, 1992. – 105 с.
33. Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 653 с.
34. Маджид, А. Я. Система удаления АСПО в резервуарах / А. Я. Маджид, М. Н. Рахимов, Р. Р. Гумеров // Нефтепереработка – 2008: материалы междунар. конф. – Уфа: ИНХП, 2008. – С. 356.
35. Петрова, Л.М. Оценка степени деградации остаточных нефтей / Л.М. Петрова, Г.В. Романов, Е.В. Лифанова // Нефтехимия. – М., 1994. – т.34. – №2. – С. 145–150.

36. Лутфуллин, Р. Р. Обзор методов борьбы с АСПО в скважинах при добыче нефти / Р.Р. Лутфуллин // Материалы конференции АО «Татнефть» по вопросам борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями при добыче нефти. – Альметьевск, 1999. – С. 19–22.

37. Глущенко, В.Н. Предупреждение и устранение асфальтосмолопарафиновых отложений. Нефтепромысловая химия / В.Н. Глущенко, В.Н. Силин. – М.: Интерконтракт Наука, 2009. – 475 с.

38. Муфтахова, Э.Д. Изучение влияния ультразвуковых колебаний на химический растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Э.Д. Муфтахова, Т.В. Васильева, И.Ф. Хафизов, Ф.Ш. Хафизов, Р.М. Султанов // Научный электронный журнал «Техносферная безопасность». – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России. – 2019. – № 2 (23). – С.42-48.

39. Hans Jorg Oschrmann. New methods for the selection of asphaltene inhibitors in the field/ Hans JorgOschrmann// Special publication-royal society of chemistry. – 2002. Т. 280. – pp. 254-255.

40. Мархасин, В.И. Физико-химические аспекты использования органических реагентов при добыче углеводородного сырья / В.И. Мархасин, О.В. Пешкин, С.С. Злотский // ДАН, Т. 277, 1984. – № 1. – С. 145.

41. Шарифуллин, А.В. Композиционные составы для процессов удаления и ингибирования нефтяных отложений [Электронный ресурс]: монография / В.Н. Шарифуллин, А. В. Шарифуллин. – Казань: КГТУ, 2010. – 304 с. – ISBN 978-5-7882-0973-9. – Режим доступа: <https://rucont.ru/efd/227656>.

42. Муфтахова, Э.Д. Подбор химического состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в магистральных трубопроводах / Э.Д. Муфтахова, Т.В. Васильева, Ф.Ш. Хафизов, И.Ф. Хафизов, И.В. Озден // Техносферная безопасность. – Екатеринбург: Изд-во Уральский институт ГПС МЧС России, 2020. – № 1 (26). – С. 89-93.

43. Байбекова, Л.Р. Разработка композиционных составов для удаления ингибирования асфальтено-смоло-парафиновых отложений [Текст]. – дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2009 г.

44. Малышев, А.Г. Выбор оптимальных способов борьбы с парафиногидратообразованием / А.Г. Малышев, Н.А. Черемисин, Г.В. Шевченко // Нефтяное хозяйство. – №9. – 1997. – С. 62-69.

45. Козин, В.Г. Эффективность воздействия на АСПО различных углеводородных композитов/ В.Г. Козин, Н.М. Нагимов, Р.К. Шакиров, А.В. Шарифуллин // Нефтяное хозяйство. – Москва, 2002. – №2. – С. 68–70.

46. Золотарева, Л.Г. Об эффективности растворителей парафиноотложений / Л.Г. Золотарева, Е.А. Малицкий, В.М. Светлицкий, О.В. Фещук // Нефтепромысловое дело и транспорт нефти. – Москва, 1984. – №4. – С. 13–15.

47. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений [Текст]: Пат. 2129583 Российская Федерация, МПК C09K3/00, E21B37/06 / Баженов В.П. [и др.]; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью «ФЛЭК». – № 98116995/04; заявл. 08.09.1998; опубл. 27.04.1999.

48. Композиция для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2173328 Рос. Федерация, МПК C09K 3/00, E21B 37/06 / Юнусов Р.Ю. [и др.]; заявитель ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – ВНИИГАЗ»; патентообладатели ОАО «Газпром», ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – ВНИИГАЗ», ООО «Севергазпром», ОАО «Газпром». – № 99126013/04; заявл. 08.12.1999; опубл. 10.09.2001, Бюл. № 25.

49. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2228432 Российская Федерация, МПК E21B 37/06 / Павлычев В.Н., Хисматуллин С.Г [и др.]; патентообладатель ООО «Акционерная нефтяная компания «Башнефть». – № 2002134037/03; заявл. 17.12.2002; опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.

50. Состав для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2265119 Рос. Федерация, МПК E21B 37/06 / Павлычев В.Н., Прокшина Н.В.; патентообладатель Павлычев Валентин Николаевич,

Прокшина Нина Васильевна. – № 2004119618/03; заявл. 28.06.2004; опубл. 27.11.2005, Бюл. № 33.

51. Состав для удаления асфальтено-смолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2323954 Рос. Федерация, МПК С09К 8/524. / Ясьян Ю.П., Чеников И.В., Турукалов М.Б.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО «Кубанский государственный технологический университет» (ГОУВПО «КубГТУ»). – № 2006132540/03; заявл. 11.09.2006; опубл. 10.05.2008, Бюл. № 13.

52. Состав для предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2388785 Рос. Федерация, МПК С09К 8/524 / Павлов М.Л., Басимова Р.А., Зидиханов М.Р.; патентообладатель ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». – № 2009116919/03; заявл. 04.05.2009; опубл. 10.05.2010, Бюл. № 13..

53. Состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2546158 Рос. Федерация: С09К 8/524, Е21В 37/06 / Нигъматуллин М.М., Гаврилов В.В [и др]; патентообладатель ООО «Татнефть-РемСервис». – № 2013131683/05; заявл. 09.07.2013; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10.

54. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений [Текст]: пат. 2561137 Рос. Федерация: МПК Е21В, С09К 8/524 / Гайнуллин И.Р.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Управляющая компания «Меркурий». – № 2013149806/03; заявл. 07.11.2013; опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23.

55. Муфтахова, Э.Д. Совершенствование средств и методов удаления асфальтосмолопарафиновых отложений влияющих на безопасную эксплуатацию нефтяных скважин: дис. ... канд. техн. наук: 2.10.1. / Муфтахова Эльмира Дамировна. – Уфа, 2023. – 120 с.

56. Турукалов, М.Б. Критерии выбора эффективных углеводородных растворителей для удаления АСПО: автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.13 / Турукалов Михаил Богданович. – Краснодар, 2007. – 24 с.

57. Нагимов, Н.М. Новый ряд углеводородных композитов для удаления АСПО / Н.М. Нагимов, Р.К. Ишкаев, А.В. Шарифуллин, В.Г. Козин // Нефтепромысловое дело, 2001. – №9. – С. 25-29.

58. Сизая, В.В. Оценка эффективности реагентов-удалителей отложений твердых углеводородов и асфальтосмолистых веществ / В.В. Сизая, А.А. Гейбович // Нефтепромысловое дело. – 1980. – № 4. – С. 20-22.

59. Иванова, И.К. Физико-химические подходы к выбору эффективных растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений: дис. ... канд. д-ра наук: 02.00.13 / Иванова Изабелла Карловна. – Якутск, 2019. – 266 с.

60. Мухаметова, Э.М. Изучение воздействия комплексных реагентов, содержащих ПАВ, на асфальтосмолистые и парафинистые отложения / Э.М. Мухаметова, Г.А. Мусавирова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – №8. – С. 14-17.

61. Фарлеева, А.Ф. Комплексные ингибиторы для удаления асфальтосмолистых и парафиновых отложений / А.Ф. Фарлеева, М.Н. Гараськина, Г.М. Сидоров, Е.В. Грохотова, Р.Р. Габдулхаков // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 4 (часть 2). – С. 297-304.

62. Зотов, В.В. Лекции по гидромеханике. – Бишкек: Изд-во КРСУ, 2008. – 130 с.

63. Кафаров, В.В. Основы массопередачи. / В.В. Кафаров // Изд.: Высшая школа, 1962. – 496с.

64. Хафизов, И.Ф. Кавитационно-вихревые аппараты для процессов подготовки нефти, газа и продуктов их переработки: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.13 / Хафизов Ильдар Фанилевич. – Уфа, 2016. – 240 с.

65. Кафаров, В.В. Математические методы в химической технике [Текст] / В.В. Кафаров, С.А. Жуковская // Химическая промышленность. – 1956. – № 2. – 205 с.

66. Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах. Приказ МЧС России от 26.06.2024 N 533 (Зарегистрировано в Минюсте России 02.09.2024 N 79360). – 60 с. – [Электронный ресурс]. – <https://docs.cntd.ru/document/1307163227>.

67. Федеральный закон. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [федер. закон: принят Гос. Думой 4 июля 2008 г.: одобр. Советом Федерации 11 июля 2008 г.]. – М.: Проспект, 2010. – 144 с.

68. Постановление Правительства РФ от 22 июля 2020 г. N 1084 «О порядке проведения расчетов по оценке пожарного риска» [Электронный ресурс]. – URL: <https://base.garant.ru/74423021//>

69. ГОСТ Р 22.0.06-2023. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Источники природных чрезвычайных ситуаций. Поражающие факторы. Номенклатура параметров поражающих воздействий. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 12 с.

70. Орищенко, И.В. (2015). Компьютерная модель оценки последствий аварийных взрывов топливно-воздушных смесей / И.В. Орищенко, Грачева Н.Н., Руденко Н.Б. // Научный журнал КубГАУ. – №106(02). – 2015. – [Электронный ресурс]. – URL: [doi:10.0000/cyberleninka.ru/article/n/kompyuternaya-model-otsenki-posledstviy-avariynyh-vzryvov-toplivno-vozdushnyh-smesey](https://doi.org/10.0000/cyberleninka.ru/article/n/kompyuternaya-model-otsenki-posledstviy-avariynyh-vzryvov-toplivno-vozdushnyh-smesey).

71. Шахманов, Ф.Ф. Риск-ориентированный метод осуществления пожарного надзора автомобильных газозаправочных станций: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Шахманов Фанис Фаритович. – СПб, 2016. – 115 с.

72. Программный комплекс для расчета последствий аварий с выбросом опасных веществ и оценки риска TOXI+Risk 5 (TOXI+Risk 5) [Текст] : св-во о гос. рег. прог. для ЭВМ 2016613097 Рос. Федерация / авторы и заявители Печеркин А.С. [и др.] ; патентообладатель ЗАО «Научно-технический центр исследования проблем промышленной безопасности».

73. Петровский, В.А. Геоэкологические условия обустройства и эксплуатации Губкинского газового месторождения: дис. ... канд. техн. наук: 26.00.36 / Петровский Владимир Антонович. – Тюмень, 2001. – 148 с.

74. Ибатулин, А.А. Интенсификация добычи газа из скважин многопластовых месторождений регулированием устьевого давления техническими устройствами: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Ибатулин Артур Адикович. – Уфа, 2021. – 137 с.

75. Дополнение к технологической схеме разработки Губкинского нефтегазоконденсатного месторождения в пределах лицензионного участка ПАО «НК «Роснефть» [Текст]: отчет / ООО «РН-Уфанипинефть» ; рук. Янтудин А. Н. – Уфа., 2017. – 680 с.

76. Дополнение к технологической схеме разработки Губкинского нефтегазоконденсатного месторождения в пределах лицензионного участка ПАО «НК «Роснефть» [Текст]: отчет / ООО «РН-Уфанипинефть» ; рук. Костенко И. В. – Уфа., 2018. – 958 с.

77. Независимый портал для профессионалов нефтяной и газовой отрасли. – [Электронный ресурс]. – URL: <https://oilgasinform.ru>.

78. Технологическая схема разработки Елгинского нефтяного месторождения: отчет о НИР / Г.Г. Емельянова [и др.]. – Бугульма: ТатНИПИнефть, 1996. – 19 с.

79. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2020. – 22 с.

80. ГОСТ 9.908-85 Группа Т99. Межгосударственный стандарт. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М.: Стандартинформ, 2015. – 17 с.

81. Соменко, О.В. Применение ИК – спектроскопии в исследования нефтей и нефтепродуктов. Инструментальные методы исследования нефтей / О.В. Соменко.– Новосибирск: Наука, 1987. – 134 с.

82. Гундырев, А.А. ИК – спектроскопия парафинов и смазок / А.А. Гундырев, Л.П. Казакова, И.Г. Фукс. – М.: МИНГ, 1986. – 48 с.

83. Иванова, Л.В. ИК – спектрометрия в анализе нефтей (на примере нефтей Волгоградской области) / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, А.А. Васечкин, Е.А. Буров, О.В. Примерава // Бутлеровские сообщения. – Казань, 2012. – С. 120-124.

84. Иванова, Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. –Уфа, 2008. –С. 869–874.

85. Карбань, О.В. Применение сканирующей зондовой микроскопии при коррозионных исследованиях стали 12х18н10т в различных средах / О.В. Карбань, В.И. Ладьянов, В.Г. Маклецов, С.М. Решетников, Е.М. Борисова // Вестник удмуртского университета. серия физика и химия. – Ижевск: Удмуртский государственный университет, 2014. – № 2. – С.5-12

86. Парфенов, В.А. Атомно-силовая микроскопия и ее применения в науке, технике и реставрации / В.А. Парфенов, И.А. Юдин // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. – № 9. – С. 61-70.

87. Пухова, Д.А. Атомно-силовая микроскопия в исследованиях влияния ингибиторной и полимерной защиты на коррозию металла в нефтяных средах / Д.А. Пухова, С.Г. Шуклин // Международный научный журнал «Вестник науки». – Тольятти, 2023. – № 12 (69). – Том 1. – С. 877-883.

88. Хафизов, И.Ф. Исследование влияния кавитационно-вихревых воздействий на степень защиты ингибиторов коррозии / И.Ф. Хафизов, О.Д. Халикова, А.С. Килинбаева, Р.Р. Каримов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – Тюмень, 2015. – № 4 (112) . – С. 102-105.

89. Хафизов, И.Ф. Применение ингибитора коррозии для повышения безопасности промысловых трубопроводов / И.Ф. Хафизов и др. // Технологии техносферной безопасности. – М.: Академией ГПС МЧС России, 2017. – № 2 (72). – С. 93-97.

90. Строганов, В.М. Экспресс-методика подбора эффективных растворителей асфальтено-смоло-парафиновых отложений / В.М. Строганов, М.Б. Турукалов // OilGas. – 2007. – №8. – С. 44-48.

91. Шарифуллин, А.В. Механизм удаления нефтяных отложений с применением композиционных составов / А.В. Шарифуллин // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 4. – С. 45-50.

92. П1-01.05 М-0044 Методические указания компании ОАО «НК «Роснефть» Единые технические требования по основным классам химических реагентов. Версия 1.00 (с изменениями, внесенными приказом ОАО «НК «Роснефть» от 16.09.2013 № 414). – М.: ОАО «НК «Роснефть», 2013. – 189 с.

93. СТП-03-153-2001. Методика лабораторная по определению растворяющей и удаляющей способности растворителей АСПО. Уфа: Башнефть, 2001. 9 с.

94. Васильева, Т.В. Повышение промышленной безопасности на объектах нефтегазовой отрасли путем удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Т.В. Васильева, Э.Д. Муфтахова // Материалы X Международной научной конференции «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса». – Уфа: Изд-во БашГУ, 2020. – С.218-233.

95. Хафизов, И.Ф. Пути повышения промышленной безопасности при эксплуатации газонефтяных скважин / Хафизов И.Ф., Баулин О.А., Васильева Т.В, Муфтахова Э.Д. // Безопасность труда в промышленности. – Москва: Изд-во ЗАО НТЦ ПБ, 2021. – № 5 С. 48–52. DOI: 10.24000/0409-2961-2021-5-48-52.

96. Маркусон, И. Асфальтены / И. Маркусон. – М.: Изд-во ОНТИ, 1924. –268 с.

97. Гумеров, Р.Р. Разработка эффективных ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений асфальтенового типа: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Гумеров Рамиль Рустамович. – Уфа, 2018. – 124 с.

98. Миллер, В. . Комплексный подход к решению проблемы асфальтосмолопарафиновых отложений из высокообводненных нефтей: на примере нефтей месторождений Удмуртии: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Миллер, Вероника Константиновна. – Москва, 2016. – 196 с.

99. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти: Справочник. М.: Недра, 1986. 240 с.

100. Блябляс, А.Н. Повышение эффективности химических методов при удалении АСПО в нефтепромысловых трубопроводных системах // Экспозиция Нефть Газ октябрь. – Набережные Челны, 2017. – № 6 (59).– С. 52-55.

101. Иванова, Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268-284.

102. Зедгинидзе, И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М.: «Наука», 1976. – 390 с.

103. Шарафиева, Р.Р. Разработка композиционного состава для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений методами математического планирования эксперимента / Р.Р. Шарафиева, Н.Н. Умарова // Вестник технологического университет. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – Том 21. – № 5. – С. 182-28.

104. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.П. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с

105. Реброва, И.А. Планирование эксперимента [Текст]: учебное пособие / И.А. Реброва. – Омск : СибАДИ, 2010. – 105 с.

106. Шихалёв, А.М. Регрессионный анализ. Парная линейная регрессия / А.М. Шихалёв. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 46 с.

107. Любимцев, О.В. Линейные регрессионные модели в эконометрике: методическое пособие [Текст]: учебное пособие / О.В. Любимцев, О.Л. Любимцева. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2016. – 45 с.

108. Завьялов, В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В. В. Завьялов. – Москва: ВНИИОЭНГ, 2005. – 331 с.

109. Мамбетов, Р.Ф. Анализ причины отказа трубопровода транспорта сероводородсодержащего газа и система контроля загазованности на трубопроводах сероводородсодержащего месторождения/ Р.Ф. Мамбетов, В.М. Кушнаренко, В.С. Репях // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.– 2019. – № 5. – С. 22-26. DOI: 10.33285/2411–7013–2019–5(290)–22–26.

110. Горняк, А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения / А.А. Гоник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1976. – 192 с.

111. Ревель-Муроз, П.А. Использование асфальтосмолопарафиновых отложений в качестве тепловой и антикоррозионной изоляции нефтепровода / П.А. Ревель-Муроз, Б.Н. Мастобаев [и др.] // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 3. – С. 12-16.

112. Сунагатуллин, Р.З. Эксплуатация магистральных нефтепроводов с асфальтосмолистыми парафиновыми отложениями: дисс. ... канд. техн. наук: 2.8.5 / Сунагатуллин Рустам Зайтунович. – Уфа, 2021. – 210 с.

113. Гильмутдинов, Н.Р. Новые направления использования асфальтосмолопарафиновых отложений в процессе / Н.Р. Гильмутдинов, М.Е. Дмитриев, Б.Н. Мастобаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 2. – С. 8-12.

114. Хафизов, И.Ф. Предупреждение пожароопасных ситуаций на промысловых трубопроводах / И.Ф. Хафизов, Т.В. Латыпова, Ф.Ш. Хафизов, И.В. Озден // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2024. – № 4. – С. 20–36. [Электронный ресурс]. – URL: <https://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2024-4-20-36>.

115. Галикеев, И.А. Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях / И.А. Галикеев, В.А. Насыров, А.М. Насыров. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2019. – 357 с.

116. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах методы определения защитной способности. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 17с.

117. Малинин, Г.В. Генератор ультразвуковых колебаний / Г.В. Малинин, И.В. Абрамова // Инновационная наука. – Уфа, 2016. – №2. – С. 106–109.

118. Муфтахова, Э.Д. Изучение влияния ультразвуковых колебаний на химический растворитель для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Муфтахова Э.Д., Васильева Т.В., Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Султанов Р.М. // Техносферная безопасность. – Екатеринбург: Изд-во Уральский институт ГПС МЧС России, 2019. – № 2 (23). – С. 42-48.

119. Уметбаев, В.В. Повышение эффективности эксплуатации скважин с применением растворителей АСПО на примере месторождений Республики

Башкортостан: дис. канд. техн. наук: 25.00.17 / Уметбаев Вадим Вильевич. – Уфа, 2003. – 155 с.

120. ОТТ-75.180.00-КТН-269-19 Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Ингибиторы парафиноотложений. Общие технические требования [Электронный ресурс]. – URL: https://niitn.transneft.ru/u/ovp_main_pdf_file/5881/ott-75.180.00-ktn-269-19_sr.pdf.

121. Дементьев, А.С. Метод контроля концентрации парафинов при транспортировке нефти магистральными трубопроводами на основе применения радиоизотопного излучения: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / Дементьев Александр Сергеевич. – СПб, 2020. – 100 с.

122. Маркин, А.Н. Нефтепромысловая химия: практическое руководство / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов, С.В. Суховерхов. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

123. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – М.: Стандартиформ, 2007. – 7 с.

124. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Стандартиформ, 2008. – 11 с.

125. ГОСТ 12.1.016-79. Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ. – М.: Стандартиформ, 2008. – 50 с.

126. ГОСТ Р 56639-2015. Технологическое проектирование промышленных предприятий. Общие требования. – М.: Стандартиформ, 2019. – 24 с.

127. ГОСТ 12.3.009-76. Система стандартов безопасности труда. Работы погрузочно-разгрузочные. Общие требования безопасности. – М.: Стандартиформ, 2008. – 7 с.

128. ГОСТ Р 12.3.047-2012. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. – М.: Стандартиформ, 2014. – 65 с.

129. Постановление Правительства Российской Федерации от 16.09.2020 г. № 1479 «Об утверждении правил противопожарного режима в Российской Федерации» [Электронный ресурс]. – URL: <https://base.garant.ru/74680206/>.

130. Приказ Минтруда РФ от 27.11.2020 N 834н «Об утверждении Правил по охране труда при использовании отдельных видов химических веществ и материалов, при химической чистке, стирке, обеззараживании и дезактивации» [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/400005404/>.