

**РОСТ ПОТРЕБЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
РОССИИ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РИСКИ, ВОЗНИКАЮЩИЕ
ПРИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ
ИНГИБИТОРА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ**

Грунвальд А.В.
ВНИИГАЗ/Газпром

В технологических процессах добычи, подготовки и транспорта газа твердые газовые гидраты вызывают серьезные проблемы, связанные с нарушением указанных технологических процессов.

Традиционным и основным методом борьбы с гидратообразованием в газовой промышленности является использование ингибитора гидратообразования – метанола.

Однако использование метанола представляет серьезную проблему с точки зрения его высокой токсичности и приводит к возникновению геоэкологических рисков, связанных со сбросами и выбросами метанола в окружающую среду, увеличивающихся с ростом потребления метанола.

Данная проблема требует более эффективного применения методов снижения геоэкологических рисков.

В данной статье представлен новый метод снижения геоэкологических рисков – использование биоорганического удобрения «Пикса».

Техногенные газовые гидраты могут образовываться в системах добычи газа: в призабойной зоне, в стволах скважин, в шлейфах и внутривыпускных коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки газа, а также в магистральных газотранспортных системах. В технологических процессах добычи, подготовки и транспорта газа твердые газовые гидраты вызывают серьезные проблемы, связанные с нарушением указанных технологических процессов.

К газопромысловым системам, в которых возможно образование техногенных газовых гидратов, относятся:

- призабойная зона скважин, ствол скважины;
- шлейфы и коллекторы;
- установки подготовки газа;
- головные участки магистральных газопроводов;
- газораспределительные станции;
- внутривыпускные и магистральные продуктопроводы;
- установки заводской обработки и переработки газа.

Для борьбы с гидратами разработан ряд методов, показанных на рисунке 1, в том числе и методы, использующие химические реагенты – ингибиторы гидратообразования [1].

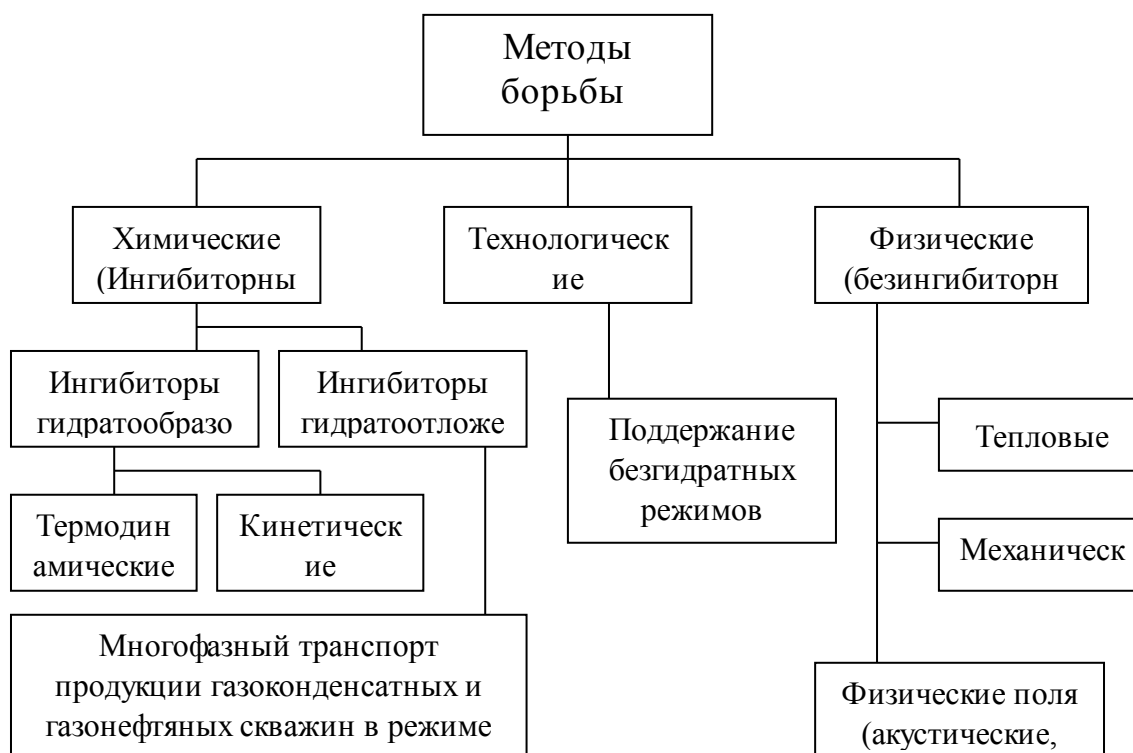


Рисунок 1. Методы борьбы с техногенным гидратообразованием в газопромысловых и газотранспортных системах

Рассмотрим конкретное применение тех или иных методов борьбы с гидратообразованием – предупреждения и ликвидации газовых гидратов в различных газопромысловых системах.

Ствол скважины

Образование гидратов в стволе наблюдается как в газовых, так и в нефтяных скважинах, и характерно при освоении и исследовании скважин, а также остановках по технологическим причинам и в период пуска. Наиболее часто гидратообразование имеет место при освоении и исследовании газовых скважин на северных месторождениях. Это связано с низкими температурами на устье скважин из-за сравнительно медленного прогрева ствола скважины и варьирования дебетов в широком диапазоне.

Для предупреждения образования гидратов в стволах скважин используют традиционные методы: поддержание безгидратных режимов, предупреждение отложений гидратов и подача ингибитора на забой скважины.

Поддержание безгидратных режимов работы (простоя) скважин достигается подбором соответствующих рабочих дебитов скважины, обеспечивающих температуру на устье выше равновесной температуры гидратообразования. Такое традиционное техническое решение оказывается согласованным с требованиями условий разработки сеноманских залежей крупнейших месторождений – Уренгойского, Ямбургского, Медвежьего и в перспективе Бованенковского. Повысить температуру газа на устье скважины можно частичным дросселированием газа на забое скважины, использованием теплоизолированных обсадных или лифтовых труб и др.

Подача ингибитора на забой скважины может осуществляться по двум основным вариантам – непрерывно и периодически.

Системы промышленного сбора углеводородного сырья

Вследствие охлаждения газожидкостного потока гидратообразование как технологическое осложнение оказывается значительно более распространенным в системах сбора, чем в стволах скважин, и наблюдается не только на северных, но и на южных месторождениях, особенно в холодное время года.

Внутрипромысловый транспорт газа от скважин до установок осушки осуществляется как по индивидуальному, так и по общему для нескольких скважин шлейфу (коллектору). Шлейфы обычно эксплуатируются в режиме, когда падение давления в них составляет 3-8 % от исходного, поэтому при термодинамическом анализе работы шлейфа с точки зрения возможности гидратообразования основное внимание следует уделять температуре. Температура в конце шлейфа зависит от начальной температуры газа, от длины шлейфа, способа его прокладки и степени теплоизоляции, времени года и имеет во многих случаях ярко выраженный сезонный характер.

Наиболее распространенным методом предупреждения гидратообразования в системах сбора является ввод ингибитора гидратообразования (метанол). Расход метанола увеличивается с ростом давления

и уменьшением температуры. Для характерных термобарических условий эксплуатации шлейфов на северных месторождениях теоретический расход метанола может изменяться в довольно широких пределах (от 0 до 300 г/1000 м³ газа). На практике же необходим дополнительный запас в 20-25 % по расходу метанола при ингибировании шлейфов с целью устранения опасности появления гидратов в коллекторе.

Установки подготовки газа к транспорту

Основным методом предупреждения гидратообразования на установках подготовки природного газа к транспорту, также как и в случае борьбы с гидратообразованием в системах промыслового сбора углеводородного сырья, является ввод ингибитора гидратообразования (метанол).

Выше были рассмотрены методы предупреждения гидратообразования в промысловых системах, в основном применяющиеся в газовой промышленности. Что касается методов ликвидации гидратных отложений в промысловых системах, то подробно они рассмотрены в публикациях [2-11].

Необходимо лишь отметить, что возможна частичная закупорка гидратами рабочего сечения и полное его перекрытие (образование гидратной или парафиногидратной пробки). В первом случае ликвидация гидратных отложений технологически не представляет каких бы то ни было трудностей, так как обеспечивается возможность прокачать ингибитор или теплоноситель. Более того, ликвидация гидратов может быть обеспечена без остановки соответствующей промысловой системы.

В то же время образование сплошной пробки является серьезной аварийной ситуацией, в большинстве случаев связанной с определенными нарушениями технологического регламента ведения процесса или просчетами при проектировании.

Традиционным методом ликвидации гидратоотложений является закачка теплоносителя или ингибитора гидратообразования.

Итак, традиционным и основным методом борьбы с гидратообразованием в газовой промышленности является использование ингибитора гидратообразования.

В настоящее время на действующих месторождениях Крайнего Севера России в качестве ингибитора гидратообразования используется практически только метанол. Метанол – широко распространенный антигидратный реагент, используемый как для предупреждения гидратообразования, так и для ликвидации возникающих по каким-либо причинам гидратных отложений (неплошных гидратных пробок).

Он также постоянно рекомендуется как ингибитор гидратообразования и на вновь проектируемых месторождениях Надым-Пур-Тазовского региона и группы месторождений п-ова Ямал. Метанол используется на Оренбургском, Карачаганакском и Астраханском ГКМ, в составе природного газа которых присутствует сероводород и диоксид углерода, а также на большинстве ПХГ, ГРС и шельфовых ГКМ.

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях России обусловлено следующими причинами:

- относительно низкой стоимостью (по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования), широко развитой промышленной базой. Производство метанола может быть развернуто непосредственно в местах потребления – газовых промыслах;

- высокой технологичностью процесса ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки; отпадает необходимость в блоке приготовления реагента, что, например, является характерной особенностью применения ингибиторов неэлектролитов;

- наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах;

- очень низкой температурой замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малой их вязкостью даже при температурах ниже -50°C ;

- сравнительно малой растворимостью метанола в нестабильном конденсате, особенно при контакте нестабильного газового конденсата с отработанным (насыщенным) водным раствором метанола, концентрацией менее 50 масс. %;

- некоррозионностью метанола и его водных растворов;

- наличием достаточно простых технологических схем регенерации отработанных растворов;

- принципиальной проработанностью в настоящее время вопросов утилизации и захоронения промышленных стоков, содержащих метанол, в связи с постоянно возрастающими требованиями к охране окружающей среды;

- высокой эффективностью реагента не только для предупреждения гидратообразования, но и при ликвидации возникающих при нарушениях технологического режима несплошных гидратных пробок (отложений) в промысловых коммуникациях (скважинах, шлейфах, коллекторах, АВО, теплообменном оборудовании).

Взамен чистого метанола практически с той же антигидратной эффективностью можно использовать технические сорта, а также его водные растворы.

Имеется целый ряд позитивных моментов, делающих привлекательным использование в качестве ингибитора гидратообразования концентрированного метанола и его водных растворов, а в некоторых случаях и составов на его основе, особенно в сложных условиях газовых и газоконденсатных месторождений севера Тюменской области, Красноярского края и п-ова Ямал.

Однако использование ингибиторов на основе метанола имеет ряд серьезных недостатков, к которым прежде всего относятся:

- очень высокая токсичность (как при действии паров, так и при попадании на кожные покровы и внутрь организма), а также высокая пожароопасность;

- возможность выпадения солей при смешивании с сильно минерализованной пластовой водой и, как следствие, солеотложения в промысловых коммуникациях;

- эффект ускоренного роста кристаллогидратов в присутствии разбавленных водных растворов метанола недостаточной концентрации для предупреждения гидратов;

- высокая упругость паров метанола (нормальная температура кипения ~ 65 °С), связанная с этим его очень высокая растворимость в сжатом природном газе и, соответственно, повышенный удельный расход метанола.

Существующая сегодня транспортная схема обеспечения метанолом добывающих предприятий ОАО «Газпром» и независимых недропользователей, например в Надым-Пур-Тазовском регионе, достаточно сложна и включает в себя несколько этапов:

- залив метанола в специализированные железнодорожные цистерны на заводе-изготовителе;
- транспортировка метанола по железной дороге до железнодорожной станции назначения (Коротчаево);
- транспортировка метанола в железнодорожных цистернах на базу ООО «Газкомплектимпекс»;
- перелив метанола на терминале базы ООО «Газкомплектимпекс» из железнодорожных цистерн в стационарные емкости для хранения;
- возврат порожних специализированных железнодорожных цистерн на завод-изготовитель метанола;
- подготовка метанола к его использованию на объектах добычи природного газа (добавление к метанолу чернил или одоранта);
- перелив метанола из стационарной емкости в специализированную, автомобильную цистерну;
- транспортировка метанола автотранспортом до базы метанола на газодобывающем предприятии;
- перелив метанола из специализированной автомобильной цистерны в стационарную специальную емкость на базе метанола газодобывающего предприятия;
- возврат порожних специализированных автомобильных цистерн на базу ООО «Газкомплектимпекс»;
- перелив из стационарной емкости на базе метанола газодобывающего в автоцистерны и развоз метанола на конкретные объекты потребления.

Однако анализ этой схемы показывает следующие недостатки:

- очень большое количество операций с метанолом в ходе одной поставки. Каждая операция – потенциальный риск срыва всей поставки и возможной транспортной аварии, и соответственно разлива метанола и загрязнения окружающей среды;

– при транспортировке метанола как железнодорожным, так и автомобильным транспортом требуется соблюдение особых мер безопасности, которые предусмотрены в соответствующих нормативных документах, регламентирующих транспортировку метанола;

– наличие промежуточного склада хранения требует соблюдения специальных мер, которые предусмотрены в соответствующих нормативных документах, регламентирующих хранение метанола;

– многочисленные операции по сливу-наливу метанола увеличивают риск загрязнения окружающей среды и отравления обслуживающего персонала;

– перевозка метанола автотранспортом на большие расстояния в условиях Крайнего Севера требует наличия достаточно качественной и разветвленной сети автомобильных дорог, отсутствие или недостаточное качество которых может вести к автомобильным авариям, разливу метанола и загрязнению окружающей среды.

Высокая токсичность метанола и его пожароопасность обуславливают необходимость строгого соблюдения требований техники безопасности, что практически сводит к минимуму возможность отравлений метанолом подготовленного технического персонала. Тем не менее, всегда существует вероятность аварии на любом этапе применения метанола в качестве ингибитора гидратообразования на том или ином объекте газовой промышленности, и, в результате, разливы метанола, загрязнение окружающей среды и отравление персонала.

Тем более вероятность аварии увеличивается с ростом потребления метанола в качестве ингибитора гидратообразования.

Безопасность работы с метанолом на объектах газовой промышленности России, определяется различного рода документами (инструкции, санитарные правила, правила безопасности, ГОСТы), указанными в Сборнике документов по безопасности работы с метанолом на объектах газовой промышленности России [13].

Основным документом указанного сборника, регламентирующим применение метанола, является Инструкция о порядке получения от поставщиков, перевозки, хранения, отпуска и применения метанола на объектах газовой промышленности, утвержденная заместителем Министра газовой промышленности М.И. Агапчевым 7 июля 1975 года и согласованная с

Минздравом СССР N 122-19/134-4 от 27.05.75 и МВД СССР 14.05.75. [14].

В инструкции рассматриваются основные этапы процесса доставки и применения метанола на объектах газовой промышленности, где требуется строгое соблюдение мер безопасности работы с метанолом:

- допуск к работе с метанолом;
- приемка метанола от железной дороги и его перевозка на склад;
- хранение метанола на складах;
- учет и отпуск метанола со склада;
- использование метанола на газопромысловых объектах, магистральных газопроводах, станциях подземного хранения газа, кустовых базах сжиженного газа;
- списание метанола;
- меры безопасности при транспортировке метанола по метанолопроводу.

Ниже представлена физико-химическая характеристика метанола.

Метанол CH_3OH (метилловый спирт, карбинол) – бесцветная прозрачная жидкость, по запаху и вкусу напоминает винный (этиловый) спирт. Плотность 0,79 г/см³. Температура кипения 64,0-65,5 °С. Растворим в спиртах и других органических соединениях, смешивается с водой во всех отношениях, легко воспламеняется. Имеет температуру вспышки 8 °С. При испарении взрывоопасен - концентрационные пределы воспламенения 6,7 и 34,7 % объемных, температурные -7 и 39°С.

ПДК метанола в воздухе рабочей зоны производственных помещений 5 мг/м³.

Метанол – сильный яд, действующий преимущественно на нервную и сосудистую системы. В организм человека может проникнуть через дыхательные пути и даже через неповрежденную кожу.

Особенно опасен прием метанола внутрь, 5-10 г метанола могут вызвать тяжелое отравление, а 30 г являются смертельной дозой.

Симптомы отравления: головная боль, головокружение, тошнота, рвота, боль в желудке, общая слабость, раздражение слизистых оболочек, мелькание в глазах, а в тяжелых случаях - потеря зрения и смерть.

В целях исключения возможности ошибочного употребления метанола в качестве спиртного напитка в него необходимо добавлять одорант - этилмеркаптан C_2H_5SH в соотношении 1:1000, или керосин в соотношении 1:100. Можно

добавлять химические чернила или другой краситель темного цвета, хорошо растворяющийся в метаноле, из расчета 2-3 литра на 1000 литров метанола.

Общие требования Инструкции, предъявляемые к безопасности применения метанола на различных объектах газовой промышленности, заключаются в следующем.

На объектах газовой промышленности разрешается использовать метанол только как средство предотвращения или разрушения кристаллогидратных пробок в аппаратах, приборах и газопроводах, а также для обработки призабойных зон газовых скважин.

Порядок применения метанола на технологические нужды определяется в соответствии с утвержденными проектами обустройства газовых месторождений, «Правилами технической эксплуатации магистральных газопроводов» и «Правилами безопасности в нефтегазодобывающей промышленности».

Ответственность за обеспечение необходимых условий для правильной организации работ с метанолом и контроль за соблюдением настоящей Инструкции возлагается на руководителей предприятий.

Руководители объединений и управлений обязаны специальным приказом определить предприятия, в которых разрешается создание базовых складов метанола, а также обеспечить места и условия его содержания на производственных объектах.

Постоянное внимание к проблеме использования метанола в качестве ингибитора гидратообразования и к геоэкологическим рискам, возникающим при этом, вызвано не только сегодняшним и перспективным увеличением общего расхода метанола газодобывающими предприятиями России, но и ужесточением требований местных и федеральных подразделений МПР РФ, реализующих систему рационального использования, охраны окружающей среды и экологического здоровья населения России.

Метанол, являясь сильным ядом, представляет большую опасность для окружающей среды.

При соблюдении технологии применения, регенерации, хранения и транспортировки отрицательное воздействие метанола на человека и биосферу

сводится к минимуму. Тем не менее, возможны потери метанола на всех этапах его транспортировки, хранения и применения.

Основными источниками-очагами загрязнения атмосферного воздуха парами метанола на объектах добычи, подготовки и транспорта природного газа являются неорганизованные и организованные источники [15-16].

Неорганизованные источники:

- разгружаемые транспортные емкости (авто- и железнодорожные цистерны, бочки, резервуары водного транспорта);
- приемные и технологические резервуары «чистого метанола» и водометанольного раствора;
- запорно-регулирующая арматура на внешних и внутренних технологических линиях УКПГ;
- метанолопроводы.

Организованные источники:

- непрерывного действия – вытяжные трубы систем общеобменной вентиляции из помещений основного технологического оборудования;
- периодического действия – «залповые выбросы» от «свечей» при периодических продувках технологического оборудования.

Контакт персонала с метанолом, например на установке УКПГ возможен в следующих местах:

- на блоке входных ниток, где оператор по манометру и термометру контролирует давление, температуру и отбирает пробы газа;
- на конденсатосборнике, где оператор и лаборант контролируют состав жидкости;
- на сепараторе, где оператор и диспетчер постоянно контролируют уровень жидкости, отбирают пробы ее на анализ.

Кроме операторов, контакт с метанолом имеют ремонтники, которые ремонтируют запорную и регулируемую арматуру, и слесари промышленной канализации.

Выявленные очаги воздействия метанола на окружающую среду и человека представляют собой очаги возникновения геоэкологических рисков от использования метанола в качестве ингибитора гидратообразования.

Геоэкологические риски, связанные с возможными сбросами и выбросами (загрязнениями) метанола в окружающую среду, в том числе и при возможном возникновении аварийных ситуаций и их последствий – выходом из строя оборудования и потерь газа в атмосферу, необходимо прогнозировать и контролировать с помощью нормирования расхода, сбросов и выбросов метанола на объектах добычи, подготовки и транспорта природного газа.

Нормирование сбросов и выбросов метанола регламентируется разработанными в ООО «ВНИИГАЗ» и введенными в действие приказом председателя Правления ОАО «Газпром» ВРД 39-1.13-010-2000 «Инструкция по расчету нормативов потребления метанола для использования в расчетах предельно допустимых или временно согласованных сбросов метанола для объектов ОАО «Газпром» [17] и ВРД 39-1.13-051-2001 «Инструкция по нормированию расхода и расчету выбросов метанола для объектов ОАО «Газпром» [18] соответственно.

Инструкция [18] разработана с целью создания единой методологической основы по определению выбросов паров метанола при использовании его в качестве ингибитора гидратообразования от неорганизованных и организованных источников проектируемых, реконструируемых и действующих предприятий ОАО «Газпром» и распространяется на установки комплексной подготовки газа и другие объекты, эксплуатируемые в соответствии с действующими проектными нормами. Полученные по данной Инструкции результаты используются при учете и нормировании выбросов паров метанола от источников вышеуказанных предприятий, а также в экспертных оценках для определения экологических характеристик оборудования подготовки газа на УКПГ и на других объектах газовой промышленности.

При установлении предельной допустимой концентрации метанола в воздухе рабочей зоны или населенных мест следует ориентироваться на токсикологический показатель вредности или рефлекторную реакцию организма. Показатели оценки воздушной среды для метанола в сравнении с другими ингибиторами гидратообразования – этиленгликолем и диэтиленгликолем, а также для сероводорода и сероводорода в смеси с углеводородами C_1-C_5 , представлены в таблице 1, мг/м³.

Таблица 1

Показатели оценки воздушной среды для метанола
и других ингибиторов гидратообразования

Вещество	Химическая формула	ПДК _{р.з.}	ПДК _{м.р.}	ПДК _{с.с.}	ОБУВ	Код**
Метанол	CH ₃ OH	5*	1	0,5	-	1052
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	0,1	-	0,5	1,000	1078
Диэтиленгликоль	C ₄ H ₁₀ O ₃	0,2	-	-	0,200	1134
Сероводород	H ₂ S	10	0,008	0,008	-	0333
То же в смеси	H ₂ S	3	-	-	-	-

Примечания:

- * опасен при поступлении через кожу;
- ** коды даны в соответствии с инструкцией «Перечни и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух» (СПб, 2000);
- прочерк означает, что показатель не установлен;
- ПДК_{р.з.}- предельно допустимые концентрации химического вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³;
- ПДК_{м.р.}- максимальная разовая предельно допустимая концентрация химического вещества в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м³. Эта концентрация не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека;
- ПДК_{с.с.}- среднесуточная предельно допустимая концентрация химического вещества в атмосферном воздухе населенных мест, мг/м³. Эта концентрация не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия в условиях неопределенно долгого круглосуточного вдыхания;
- ОБУВ – ориентировочный безопасный уровень воздействия химического вещества в воздухе рабочей зоны (или в атмосферном воздухе), установленный расчетным путем, мг/м³ (временный норматив на 2 года).

Инструкция [17] предназначена для использования экологическими службами предприятий по добыче, транспорту газа и других объектов, эксплуатируемых в соответствии с действующими нормами, научно-исследовательскими и проектными организациями, иными предприятиями отрасли, а также организациями и юридическими лицами, имеющими установленные в соответствии с законодательством Российской Федерации права на проведение работ, связанных с разработкой проектов предельно допустимых сбросов загрязняющих веществ в водные объекты.

Область действия настоящей Инструкции распространяется на стационарные, точечные, площадные и протяженные постоянные и периодические источники загрязнения водных объектов. Она применяется на предприятиях ОАО «Газпром» и аналогичных предприятиях независимо от ведомственной принадлежности и форм собственности во всех субъектах Российской Федерации.

Настоящий документ устанавливает методику расчета расходования метанола для целей ингибирования системы добычи газа, общие принципы определения предельно допустимого (ПДС) и временно согласованного сброса (ВСС) метанола в составе сточных вод, нормативов сброса в канализацию населенных пунктов, иные объекты природной среды в соответствии с проектом, получившим положительное заключение государственной экологической экспертизы, и лицензией, полученной в установленном порядке.

Для метанола установлены следующие предельно допустимые концентрации:

– в воде, используемой для целей хозяйственно-питьевого водопользования, ПДК составляет 3 мг/л по санитарно-токсикологическому лимитирующему показателю вредности, 2 класс опасности;

– в воде водных объектов рыбохозяйственного водопользования - 0,1 мг/л по санитарно-токсикологическому лимитирующему показателю вредности, 4 класс опасности.

Максимальная концентрация метанола, допустимая при биологической очистке — 30 мг/л, эффективность удаления на сооружениях биологической очистки — 95 %. 1 мг метанола соответствует следующим показателям потребности в кислороде: ХПК - 1,50; БПК₅ - 0,77; БПК_{полн} - 0,98 мг О₂.

При сбросе сточных вод, содержащих метанол, в канализацию населенных пунктов нормы его содержания устанавливаются исходя из условий соблюдения ПДС в сточных водах населенного пункта на выпуске в водный объект. При всех условиях водоотведения сточных вод содержание метанола в них не должно превышать расчетной величины с учетом разбавления в промышленных коммуникациях и степени очистки на соответствующих очистных сооружениях сточных вод. Если расчетная величина при конкретных условиях сброса равна или ниже показателя ПДС, она должна быть принята как ПДС. Если эта величина выше показателя ПДС, расчетная величина принимается в качестве лимита ВСС.

Итак, несмотря на то, что метанол является эффективным и в основном используемым в качестве ингибитора гидратообразования, он также является ядом и его использование жестко регламентируется различными инструкциями, указанными выше.

Использование метанола приводит также к возникновению геоэкологических рисков, связанных со сбросами и выбросами метанола в окружающую среду. И, как отмечалось выше, геоэкологические риски увеличиваются с ростом потребления метанола.

Ниже приводится прогноз потребления метанола в газовой промышленности России на перспективу до 2030 г. На рисунке 2 представлена структура потребления метанола в России в 2005 г.

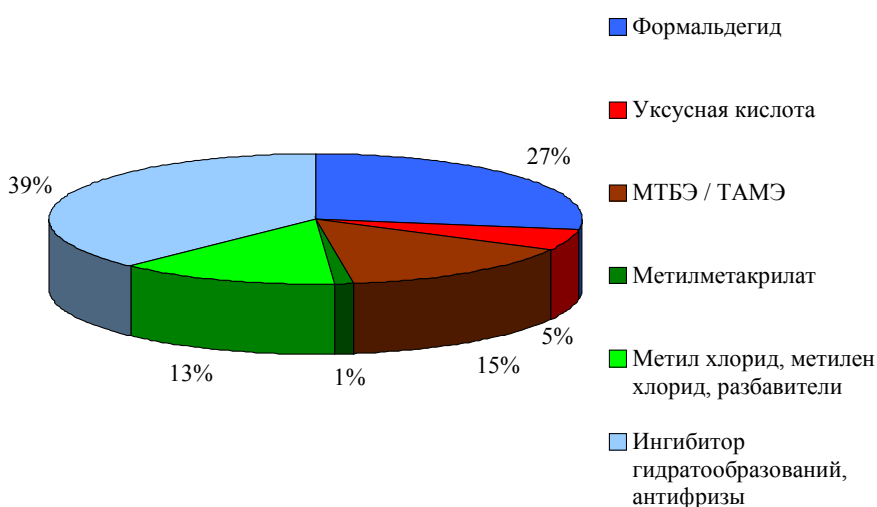


Рисунок 2. Структура потребления метанола в России в 2005 г. (по данным СМАИ)

Из рисунка 2 видно, что крупнейшим потребителем метанола в Российской Федерации является газодобывающая отрасль.

Прогноз объемов потребления метанола в газовой промышленности России на период до 2030 г. подготовлен на основе:

- данных по прогнозным объемам и составам углеводородного сырья газодобывающих предприятий России;

- средних годовых удельных показателей потребления метанола по месторождениям, принятых на основе анализа динамики потребления метанола газодобывающими предприятиями России и данных по прогнозным объемам потребления метанола и схемам подготовки углеводородного сырья к транспорту, используемым газодобывающими предприятиями России.

Были приняты следующие расходные показатели потребления метанола:

– сеноманский газ – адсорбционная или абсорбционная осушка, средние удельные показатели потребления метанола 30-50 г/1000 м³ обрабатываемого газа;

– сеноманский газ – низкотемпературная сепарация с детандер-компрессорным агрегатом «среднего давления», средние удельные показатели потребления метанола 400-1200 г/1000 м³ обрабатываемого газа;

– валанжинский газ - низкотемпературная сепарация, средние удельные показатели потребления метанола 1500-1800 г/1000 м³ обрабатываемого газа;

– валанжинский газ - низкотемпературная сепарация с турбодетандерным агрегатом при температуре минус 70°С, средние удельные показатели потребления метанола 2000-2500 г/1000 м³ обрабатываемого газа.

В таблице 2 представлен прогноз объемов потребления метанола в газовой промышленности России на период до 2030 г.

Из таблицы 2 видно, что объем потребления метанола в газовой промышленности России к 2030 г. составит более 1 млн. тонн в год. Потребление увеличится почти в 4 раза.

Таблица 2

Прогноз объемов потребления метанола в газовой промышленности
Российской Федерации на период до 2030 г.

Предприятия	2006	2010	2015	2020	2025	2030
1	2	3	4	5	6	7
Добыча газа, всего РФ, млрд. м ³	629	689	735	778	792	804
Потребление метанола, всего РФ, тыс. т	263	355	538	751	922	1050

Рост потребления метанола связан, прежде всего, с разработкой валанжинских и ачимовских залежей, газ с которых характеризуется более высоким конденсатным фактором, нежели сеноманский сухой газ, а, следовательно, применением схемы промышленной подготовки конденсатсодержащих газов данных месторождений, которая будет проводиться методом низкотемпературной сепарации (НТС) на температурном уровне минус 25-30 °С или методом НТС на температурном уровне -70 °С.

Значительный рост потребления метанола будет вызван также началом освоения месторождений п-ова Ямал, Обской и Тазовской губ, где для подготовки газа к транспорту принята схема НТС на температурном уровне -70°C .

Очевидно, что такой рост потребления метанола приведет к увеличению геоэкологических рисков и потребует более эффективного применения методов их снижения, как существующих, так и вновь разрабатываемых.

Существующие методы снижения геоэкологических рисков от использования метанола направлены на сокращение его использования и уменьшение его выбросов и сбросов в окружающую среду.

К таким методам относятся:

- регенерация водометанольных растворов;
- совершенствование систем промышленной обработки газа и конденсата;
- технические средства и автоматизация процесса ввода метанола в технологическое оборудование;
- утилизация сточных вод, содержащих метанол, с помощью закачки в поглощающие горизонты, деструктивных и биологических методов.

Одним из новых методов снижения геоэкологических рисков от использования метанола является применение биологического препарата «Пикса».

Проблема экологического риска загрязнения окружающей среды ингибитором гидратообразования – метанолом, во-первых, заключается в том, что данное вещество является весьма опасным для человека, так как он действует на нервную и сосудистую системы и обладает резко выраженным кумулятивным эффектом [19]. Доза метанола, вызывающая интоксикацию организма при пероральном его попадании составляет 5-10 мл, а приводящая к летальному исходу – 30 мл [20,21]. В этой связи оказалась не случайной разработка для метанола целого перечня санитарно-гигиенических нормативов, соблюдение которых должно гарантировать безопасную жизнедеятельность человека (табл. [1, 3]). Во-вторых, на предприятиях газовой отрасли, как и в любых других отраслях промышленности не исключены инциденты, приводящие к загрязнению метанолом почвенного покрова при непосредственном его использовании для предотвращения гидратообразования при добыче, транспортировке, подземном хранении, а также в процессах первичной обработки газа. В-третьих, несмотря на

сбор отработанного метанола в виде метанольных вод в специальных прудах-накопителях и амбарах, последние представляют собой объекты повышенного экологического риска.

Таблица 3

Санитарно-гигиенические нормативы для метанола [19, 21]

Санитарно-гигиенические нормативы	
показатели	значения
ПДК в воздухе рабочей зоны	5 мг/м ³
ПДК в воздухе (максимальная разовая)	1 мг/м ³
ПДК в воздухе (среднесуточная)	0,5 мг/м ³
ПДК в сточных водах	200 мг/л
ПДК в воде	3 мг/л
ПДУ на коже рук	0,02 мг/см ²

При внезапном попадании метанола или метанольных вод в почву, например, в результате прорыва из мест их локализации, возникает необходимость в безотлагательной ликвидации аварии, прежде всего, чтобы не допустить загрязнения токсическим веществом смежных сред (поверхностных и подземных вод) и в тоже время очистить грунт от загрязнителя. С этой целью для ремедиации почвы, загрязненной метанолом целесообразно использовать материалы, характеризующиеся более развитой поверхностью и высокой численностью углеводородокисляющих микроорганизмов по сравнению с почвой и поэтому служащие одновременно высокоэффективными сорбентами и деструкторами метанола. С этой точки зрения обращает внимание новое биоорганическое удобрение «Пикса», получаемое по специальной технологии из птичьего помета или навоза с добавлением торфа (придающих ему существенную сорбционную способность) и обогащением агрономически полезной микрофлорой и другими компонентами [22]. Однако для научно обоснованной рекомендации этого удобрения для очистки почвы от метанола необходимо провести рекогносцировочные лабораторные испытания прежде всего для определения его ремедирующей способности.

Основная цель работы заключалась в апробации в лабораторных условиях биоорганического удобрения «Пикса» в качестве ремедирующего агента для почвы, загрязненной ингибитором гидратообразования - метанолом.

Методика апробации

В первом опыте оценивалась собственно ремедирующая способность биоорганического удобрения «Пикса» путем его обработки различными количествами метанола (31,25; 62,5 и 125 мл/кг). Во втором опыте имитировался случай загрязнения почвы посредством внесения метанола в количестве 125 мл/кг или при их весовом соотношении 1:10, а также определялся эффект ремедиации почвы при добавке различных доз удобрения (125, 250 и 500 г/кг). В качестве объекта загрязнения был взят легкосуглинистый выщелоченный чернозем (pH_{KCl} 7,2) из окрестностей г. Челябинска как территории, характеризующейся высокой техногенной нагрузкой на окружающую среду. Образцы удобрения и почвы при контролируемых аэрогидротермических условиях, т.е. соответственно при исходной технологической влажности (~160 %) и 70 %-й влажности от полной влагоемкости инкубировали в стандартных емкостях в термостате при температуре 30°C в течение 25 сут. Оценку ремедирующей способности биоорганического удобрения «Пикса» и хода ремедиации загрязненной почвы при внесении удобрения осуществляли путем анализа активностей их ферментов - каталазы и дегидрогеназы соответственно газометрическим и спектрофотометрическим методами и выражаемых в мл O_2 /мин/г и мг ТФФ (2,3,5-трифенилформазан)/г/сут [23].

Концепция процесса ремедиации почвы, загрязненной метанолом

Известно, что метанол как источник углерода и энергии используется бактериями, объединенными в группу метилотрофов [24]. Из использованных для анализа нами ферментов именно каталаза и дегидрогеназа, как продуценты данных микроорганизмов катализируют трансформацию (окисление) метанола, как гидроксильного производного углеводов, идущей по цепи метанол - формальдегид – муравьиная кислота - углекислый газ и вода [20]. Критерием трансформации метанола в биоорганическом удобрении «Пикса» и почве, особенно при внесении этого удобрения служит повышение активности каталазы и дегидрогеназы относительно контрольных вариантов, а о практическом завершении этого процесса можно судить по появлению тенденции резкого

снижения активности ферментов, что связано с уменьшением содержания основной массы метанола и накоплением продуктов микробного метаболизма.

Результаты апробации

Как показали результаты апробации, самый высокий уровень активности каталазы биоорганического удобрения «Пикса» (больше контроля в 11,4 раза) наблюдался на 15 сутки в варианте с максимальным количеством метанола (125 мл/кг), что свидетельствует о значительной ремедирующей способности данного удобрения (рис. 3). Высокий уровень активности дегидрогеназы удобрения (в 5,6 раза больше контроля) был также зафиксирован на 15 сутки, но на этот раз в варианте со средним количеством метанола 62,5 мл/кг (рис. 4). Здесь же на 25 сутки отмечалась четко выраженная тенденция резкого снижения (в среднем в 2 раза) активности фермента удобрения, что свидетельствует о трансформации основной массы метанола, содержащегося в нем.

Что касается почвы, то метанол первоначально (на 5 и 15 сутки) оказывал ингибирующее действие на активность ее каталазы, о чем свидетельствуют статистически доказанные различия между вариантами - почва обработанная метанолом и без него (рис. 5). Однако на 25 сутки активность фермента почвы, загрязненной метанолом возрастала, что доказывает адаптацию микрофлоры к токсическому веществу и начало процесса его трансформации. Между тем, внесение биоорганического удобрения «Пикса» сразу же стимулировало активность каталазы. Особенно сильно это проявилось на 25 сутки при средней дозе (250 г/кг) - в 1,9 раза больше варианта без внесения удобрения, которую можно считать оптимальной, так как эффект от внесения минимальной (125 г/кг) и максимальной (500 г/кг) доз был практически одинаков в наблюдаемый момент времени.

Ингибирующий эффект метанола на активность почвенной дегидрогеназы проявлялся несколько позже (на 25 сутки) по сравнению с действием на активность каталазы, что подтверждается сравнением вариантов - почва обработанная метанолом и без него (рис. 6). Внесение биоорганического удобрения «Пикса», как и в случае с активностью каталазы, увеличивало активность дегидрогеназы, особенно сильно на 25 сутки, но на этот раз при

максимальной дозе удобрения (500 г/кг) - в 22,8 раза больше варианта без его внесения. Следует отметить, что активность каталазы и дегидрогеназы удобрения в течение всего периода наблюдения оказалась выше активности ферментов почвы соответственно в среднем в 2,3-6,3 и 9,4-48,9 раза в условиях одинакового внесения в их массу метанола (125 мл/кг), что еще раз подтверждает высокую ремедирующую способность «Пиксы».

Таким образом, рекогносцировочные лабораторные испытания нового биоорганического удобрения «Пикса» в контролируемых аэрогидротермических условиях показали высокий потенциал его ремедирующей способности в отношении почвы, загрязненной метанолом.

Следующий этап испытаний будет состоять в проведении опытов с использованием широкого диапазона доз и количеств ремедирующего агента и метанола, а также в многофакторных полевых условиях, по результатам которых можно будет рекомендовать биоорганическое удобрение «Пикса» для ликвидации экологических последствий аварий на предприятиях газовой промышленности.

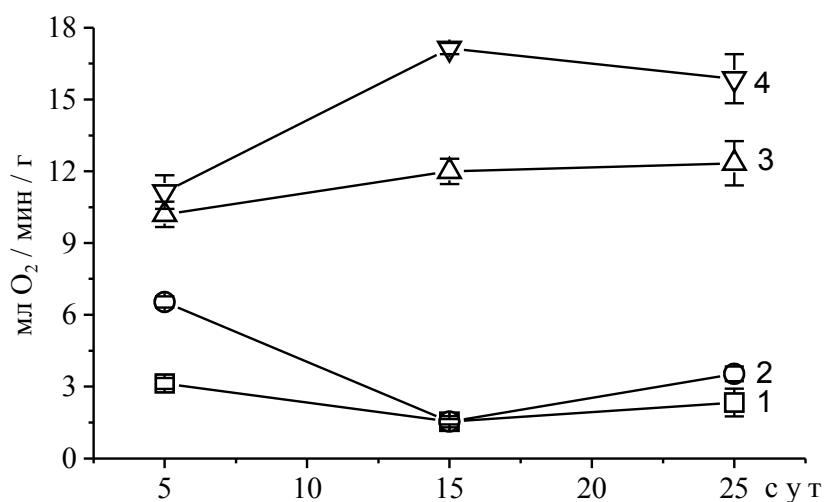


Рисунок 3. Динамика активности каталазы биоорганического удобрения «Пикса» (БУП), загрязненного метанолом:
 1 – БУП без метанола (контроль); 2 – БУП с метанолом (31,25 мл/кг);
 3 – БУП с метанолом (62,5 мл/кг); 4 - БУП с метанолом (125 мл/кг).

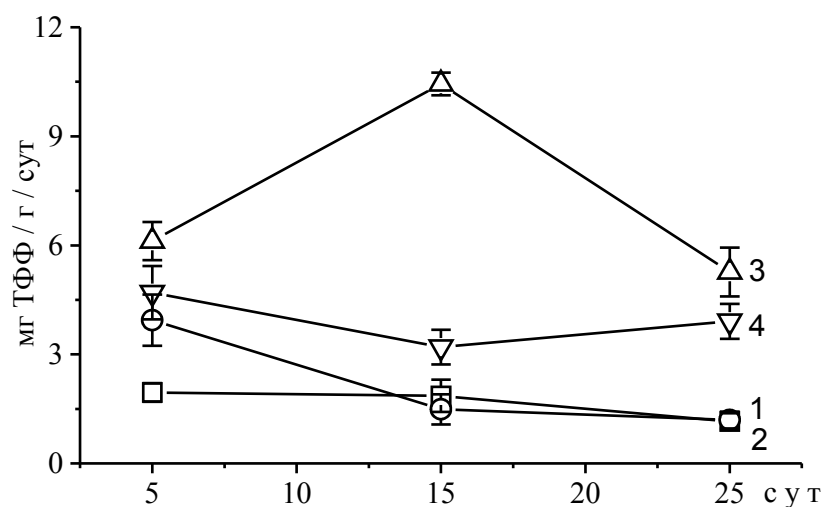


Рисунок 4. Динамика активности дегидрогеназы биоорганического удобрения «Пикса» (БУП), загрязненного метанолом:
ТФФ – 2,3,5-трифенилформазан; 1 – БУП без метанола (контроль);
2 – БУП с метанолом (31,25 мл/кг); 3 – БУП с метанолом (62,5 мл/кг);
4 – БУП с метанолом (125 мл/кг).

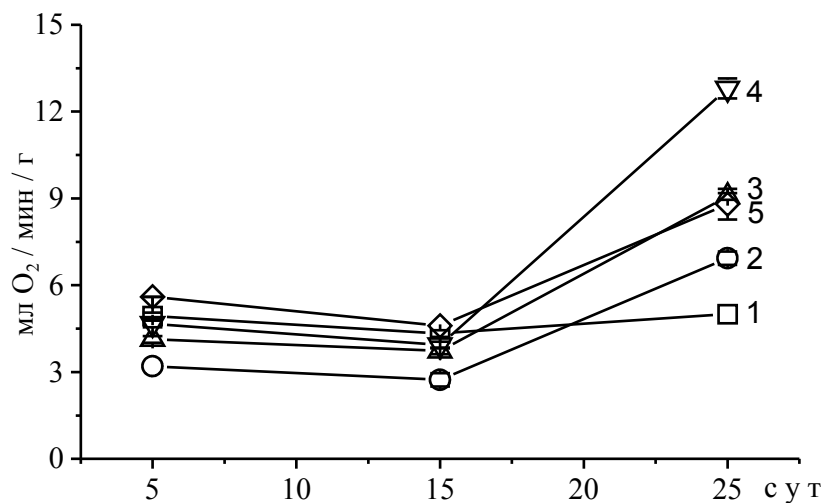


Рисунок 5. Динамика активности каталазы почвы, загрязненной метанолом и при внесении биоорганического удобрения «Пикса» (БУП):
1 – почва без метанола (контроль); 2 – почва с метанолом (125 мл/кг);
3 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (125 г/кг);
4 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (250 г/кг);
5 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (500 г/кг).

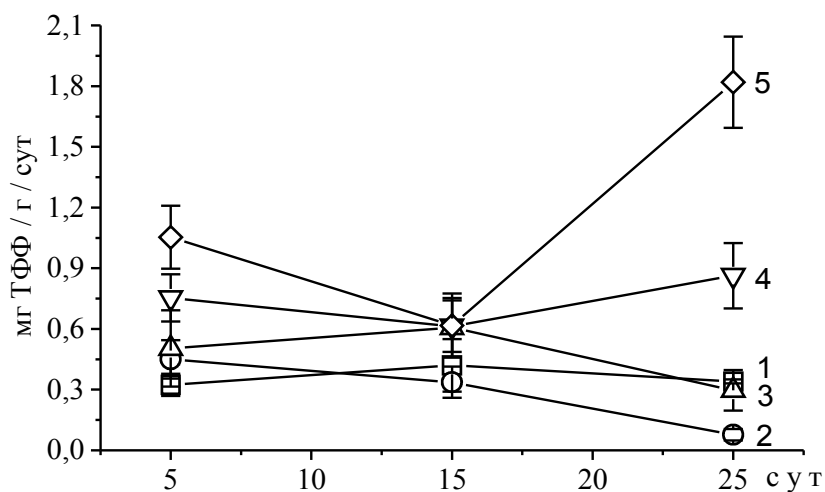


Рисунок 6. Динамика активности дегидрогеназы почвы, загрязненной метанолом и при внесении биоорганического удобрения «Пикса» (БУП):

- ТФФ – 2,3,5-трифенилформаза;
 1 – почва без метанола (контроль);
 2 – почва с метанолом (125 мл/кг);
 3 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (125 г/кг);
 4 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (250 г/кг);
 5 – почва с метанолом (125 мл/кг) + БУП (500 г/кг).

Литература

1. Гриценко А.И., Истомина В.А., Кульков А.Н., Сулейманов Р.С. Сбор и промышленная подготовка газа на северных месторождениях России. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1999. – 473 с.: ил. – ISBN 5-247-03818-5.
2. Истомина В.А., Якушев В.С., Карпюк В.В. Аналитический библиографический указатель литературы по газовым гидратам (1983-1987 гг.). – М.: ВНИИГАЗ, 1988, 246 с.
3. Дегтярев Б.В., Бухгалтер Э.Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. – М.: Недра, 1976, 197 с.
4. Бухгалтер Э.Б. Предупреждение и ликвидация гидратообразования при подготовке и транспорте нефтяного и природного газов. – Нефтепромышленное дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1982, выпуск 10 (34), 41 с.
5. Хорошилов В.А., Малышев А.Г. Предупреждение и ликвидация гидратных отложений при добыче нефти. – Нефтепромышленное дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1986, выпуск 15(122), 55 с.

6. Фазлутдинов А.Р. Исследование причин образования гидратов газлифтных скважин в интервалах многолетнемерзлых пород и разработка способов борьбы с ними. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Тюмень, ЗапСибНИГНИ, 1988, 22 с.

7. Девликамов В.В., Кабиров М.М., Фазлутдинов А.Р. Борьба с гидратами при эксплуатации газлифтных скважин: Учебное пособие. – Уфа: УфНИИ, 1984, 80 с.

8. Макогон Ю.Ф., Малышев А.Г., Седых А.Д., Унароков К.Л., Топчев Ю.И. Временная инструкция по предупреждению и ликвидации гидратов в системах добычи и транспорта газа. – М.: ВНИИГАЗ, 1983, 132 с.

9. Коротаяев Ю.П., Кулиев А.М., Мусаев Р.М. Борьба с гидратами при транспорте природных газов. – М.: Недра, 1973, 136 с.

10. Калтелин Н.Д., Малышев А.Г. Инструкция по промышленному применению технологии предупреждения образования гидратных пробок в газовых скважинах на предприятиях Главтюменнефтегаза. РД-39-5-768-82. – Тюмень, СибНИИИП: 1982, 19 с.

11. Временное методическое руководство по предупреждению и ликвидации гидратных пробок в нефтяных скважинах. – Тюмень: СибНИИИП, 1984.

12. Малышев А.Г., Хорошилов В.А. Особенности пробкообразования в фонтанных скважинах Северо-Варьеганского месторождения. В сб.: Нефтепромысловое дело, сер. Экспресс-информация. – М.: ВНИИОЭНГ, 1986, выпуск 1, с. 8.

13. Сборник документов по безопасности работы с метанолом на объектах министерства газовой промышленности. Под редакцией заместителя начальника Управления охраны труда, военизированных частей и охраны предприятий Министерства газовой промышленности Яновича А.Н., 1987 г.

14. Инструкция о порядке получения от поставщиков, перевозки, хранения, отпуска и применения метанола на объектах газовой промышленности. 1975 г.

15. Бухгалтер Э.Б., Дедиков Е.В., Бухгалтер Л.Б. и др. Экология подземного хранения газа. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002, 431 с.

16. Бухгалтер Э.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. – М.: Недра, 1986, 238 с.
17. ВРД 39-1.13-010-2000 «Инструкция по расчету нормативов потребления метанола для использования в расчетах предельно допустимых или временно согласованных сбросов метанола для объектов ОАО «Газпром», М., 2000.
18. ВРД 39-1.13-051-2001 «Инструкция по нормированию расхода и расчету выбросов метанола для объектов ОАО «Газпром», М., 2002.
19. Горная энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1987. - Т.3. - 592 с.
20. Вредные вещества в промышленности. Т. 1. Органические вещества. – Л.: Химия, 1976. – 592 с.
21. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. – М., 1993. - 142 с.
22. Семенцов А.Ю. Технологии производства и использования биоорганического удобрения Пикса. – М.: ВНИИА, 2005 . - 224 с.
23. Хазиев Ф.Х. Ферментативная активность почв. Методическое пособие. – М.: Наука, 1976. - 180 с.
24. Нетрусов А.И. Энергетический метаболизм метилотрофных бактерий // Биохимия и физиология метилотрофов.- Пушино, 1987.- С. 50-62.