

УДК 502.7+541.4

ISSN 1812-5220  
© Проблемы анализа риска, 2018

# Риск загрязнения окружающей среды метанолом в газовой промышленности

**Р. В. Галиулин,**  
**Р. А. Галиулина,**  
ФГБНУ Институт  
фундаментальных проблем  
биологии РАН,  
Московская область,  
г. Пущино

## Аннотация

Рассмотрены примеры и риски загрязнения окружающей среды метанолом, используемым в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования, а также токсическое действие данного вещества на человека. Представлены гигиенические нормативы содержания метанола для контроля загрязнения окружающей среды. Охарактеризованы различные способы утилизации и очистки сточных вод и почв, содержащих метанол (сжигание, захоронение, физико-химическое, каталитическое и микробиологическое разложение), как решение проблемы риска загрязнения окружающей среды данным веществом.

**Ключевые слова:** газовая промышленность, метанол, ингибитор гидратообразования, загрязнение окружающей среды, токсическое действие на человека, гигиенические нормативы, способы утилизации и очистки.

## Содержание

Введение

1. Примеры загрязнения окружающей среды метанолом
2. Риск загрязнения окружающей среды метанолом
3. Токсическое действие метанола на человека
4. Контроль загрязнения окружающей среды метанолом
5. Способы утилизации и очистки сточных вод и почв, содержащих метанол

Заключение

Литература

## Введение

Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) используется в газовой промышленности как ингибитор гидратообразования, т.е. для борьбы с таким нежелательным явлением, как образование при определенных термобарических условиях из воды и низкомолекулярных газов так называемых газовых гидратов в виде твердых кристаллических соединений [1]. Механизм действия метанола, относящегося к классу термодинамических ингибиторов гидратообразования, заключается в снижении активности воды в водном растворе, вследствие чего изменяются равновесные условия образования гидратов. Так, закачка метанола в призабойную зону скважины газогидратных месторождений не только вызывает разложение газовых гидратов на забое скважины, но и улучшает фильтрационные характеристики призабойной зоны, т.е. участка пласта, примыкающего к стволу скважины. Кроме того, высокая адсорбционная способность метанола используется для удаления воды после гидростатических испытаний газопроводов, а также в низкотемпературных процессах очистки природного газа от углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и других серосодержащих органических соединений.

Повсеместное использование метанола, особенно на газодобывающих предприятиях Крайнего Севера, обусловлено рядом причин, в числе которых относительно низкая его стоимость по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования (гликолями, поверхностно-активными веществами, водорастворимыми полимерными композициями), наивысшая среди известных ингибиторов антигидратная активность, сохраняющаяся даже при низких температурах, очень низкая температура замерзания концентрированных растворов метанола и исключительно малая их вязкость даже при температуре ниже  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  [2].

Цель данной работы состояла в анализе, систематизации и обобщении информации, касающейся риска загрязнения окружающей среды метанолом в газовой промышленности, токсического его действия на человека, контроля загрязнения окружающей среды, способов утилизации и очистки сточных вод и почв, содержащих данное вещество.

## 1. Примеры загрязнения окружающей среды метанолом

Загрязнение окружающей среды метанолом происходит в результате его аварийных выбросов или разливов при производстве, транспортировке и применении данного вещества. При этом количество аварийных выбросов или разливов метанола или промышленных сточных вод, содержащих это вещество, нельзя планировать, а избежать их на 100% практически невозможно. Так, недавно в Свердловской области на железнодорожной станции произошла утечка значительного количества метанола (850 л) из цистерны на пути [3]. Серия инцидентов, связанных с высоким загрязнением атмосферного воздуха метанолом, т.е. до 10, 15 и 22 предельно допустимых концентраций (ПДК), была зарегистрирована в Тульской области [4—6]. Высокое и экстремально высокое загрязнение метанолом речной воды соответственно до 32 и 58 ПДК было установлено в Вологодской области [4, 7]. В одном из городов Кемеровской области в воде скважин на территории химических предприятий был обнаружен метанол в концентрации, превышающей его ПДК, а в Архангельской области метанол был отнесен к числу приоритетных загрязнителей источников питьевой воды, требующих постоянного контроля [8, 9].

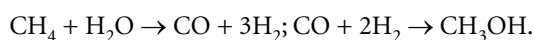
## 2. Риск загрязнения окружающей среды метанолом

Самый большой риск загрязнения окружающей среды метанолом представляет его транспортировка на газодобывающие предприятия. Известно, что транспортная схема обеспечения газодобывающих предприятий метанолом, существующая в настоящее время на Надым-Пур-Тазовском нефтегазовом регионе (Ямало-Ненецкий автономный округ,  $67^{\circ}15'$  с.ш.,  $74^{\circ}40'$  в.д.) включает несколько этапов, а именно залив метанола в железнодорожные цистерны на заводе-изготовителе и их транспортировка на головную базу, перелив метанола из железнодорожных цистерн в стационарные емкости для хранения, подготовка метанола к его использованию путем добавления красителя или одоранта, перелив метанола из стационарных емкостей в автомобильные цистерны и их транспортировка до базы метанола на газодобывающем предприятии, где осуществляется перелив метанола из автомобильных цистерн в стационарные емкости, затем перелив из стационарных емкостей в другие автомобильные цистерны и транспортировка метанола на конкретные объекты потребления [2].

Примером чрезвычайно высокого риска для водной среды является транспортировка метанола в короткий летний период навигации на грузовых судах по реке Оби и Тазовской губе (морскому заливу) на Юрхаровское газоконденсатное месторождение Надым-Пур-Тазовского нефтегазового региона [10, 11]. Как известно, река Обь и Тазовская губа относятся к водоемам высшей рыбохозяйственной категории — местам нагула ценных пород осетровых и сиговых рыб.

Альтернативой экологически небезопасной транспортировке метанола на весьма большие расстояния как по суше, так и по воде, может быть создание малотоннажного производства метанола в форме мини-заводов в непосредственной близости к месту его использования, т.е. в районе добычи природного газа [10, 11]. Подобного рода мини-заводы с упрощенной технологической схемой монтируются в быстро воспроизводимом модульном здании и позволяют полностью отказаться от централизованного снабжения газодобывающих предприятий метанолом [12]. При этом в качестве сырья для производства метанола может быть

использован собственный природный газ, в котором, как известно, содержание метана ( $\text{CH}_4$ ) составляет от 70 до 98%. Первоначально паровой конверсией метана получают так называемый синтез-газ (смесь монооксида углерода и водорода), а затем на медь-цинковом оксидном катализаторе из него синтезируют искомое вещество — метанол:



### 3. Токсическое действие метанола на человека

Метанол является сильным, преимущественно нервным и сосудистым ядом с резко выраженным кумулятивным эффектом, т.е. усиленным токсическим действием в результате его накопления в организме при кратных поступлениях [13]. Метанол при пероральном попадании в организм человека вызывает циркуляторный коллапс, т.е. острую сосудистую недостаточность, сопровождающуюся резким падением кровяного давления. Особую токсичность метанола связывают с образованием из него в организме формальдегида ( $\text{НСОН}$ ) и муравьиной кислоты ( $\text{НСООН}$ ). При любом пути поступления метанола типичны поражения зрительного нерва и сетчатки глаза, отмечаемые как при острых, так и при хронических интоксикациях. Пары метанола сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Поступление метанола в желудок опасно в количестве даже 5—10 мл, а смертельной дозой является 30 мл. Симптомы отравления (тошнота, рвота) могут наступать как вскоре после попадания вещества, так и через несколько часов, на следующий день или еще позднее. В тяжелых случаях наблюдаются резкая синюшность, глубокое и затрудненное дыхание, судороги, слабый учащенный пульс, отсутствие реакции зрачков, и смерть наступает от остановки дыхания. Пострадавшие, находящиеся в сознании, жалуются на головную боль, сильнейшие боли во всем теле и в желудке, мелькание перед глазами и неясность видения. Неисчезающее расширение зрачков указывает на возможность рецидива или стойкого расстройства зрения. Функциональная неполноценность печени не исчезает с наступлением клинического выздоровления, которое протекает очень медленно.

Ранние симптомы хронической интоксикации метанолом проявляются в виде концентрического сужения границ цветного зрения, нарастающего со временем, и атрофии зрительного нерва, т.е. уменьшения его размеров, сопровождающегося нарушением или прекращением функции и отеком. У лиц с хронической интоксикацией метанолом в производственных условиях возникает изменение белковообразовательной функции печени. Имеют место быстрая утомляемость, головная боль во второй половине дня, раздражительность, плаксивость и боль в правом подреберье. При малых концентрациях метанола отравление развивается постепенно и характеризуется раздражением слизистых оболочек, частыми заболеваниями дыхательных путей, головными болями, звоном в ушах, невритами и расстройствами зрения. Отравление организма при попадании на кожу метанола обычно происходит при одновременном вдыхании его паров.

Между тем для исключения возможности ошибочного употребления метанола в производственных условиях в него добавляют одоранты — этилмеркаптан ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ , 1:1000) и керосин (1:100) или темный краситель (2,5:1000).

### 4. Контроль загрязнения окружающей среды метанолом

Контроль содержания метанола в окружающей среде осуществляется по гигиеническим нормативам в форме его ПДК в воздухе и воде, а на человеке в производственных условиях — в форме предельно допустимого уровня (ПДУ) метанола на коже его рук (таблица) [13]. Здесь под ПДК вещества в воздухе рабочей зоны подразумевается концентрация, которая в течение всего рабочего стажа не должна привести к заболеванию или отклонению в состоянии здоровья; ПДК вещества максимальная разовая — концентрация в воздухе населенных мест, которая при вдыхании в течение 30 мин не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека; ПДК вещества среднесуточная — концентрация в воздухе населенных мест, которая не должна оказывать на человека негативного воздействия при неопределенно долгом вдыхании; ПДК вещества в воде водоема — концентрация, которая не должна оказывать негативного влияния на организм человека и не должна ухудшать гигиенические

Гигиенические нормативы содержания метанола для различных сред и человека

Таблица

Гигиенический норматив	Среда и человек	Значение
Предельно допустимая концентрация	В воздухе рабочей зоны	5 мг/м <sup>3</sup>
	Максимальная разовая в воздухе населенных мест	1 мг/м <sup>3</sup>
	Среднесуточная в воздухе населенных мест	0,5 мг/м <sup>3</sup>
	В воде водных объектов	3 мг/л
Предельно допустимый уровень	На коже рук	0,02 мг/см <sup>2</sup>

условия водопользования; ПДУ вещества на коже рук — концентрация, которая в течение всего рабочего стажа не должна привести к заболеванию или отклонению в состоянии здоровья.

Реальным примером осуществления контроля загрязнения окружающей среды метанолом являются исследования [14], выполненные на Астраханском газоперерабатывающем комплексе. Так, газохроматографическим методом было установлено, что максимальное содержание метанола в производственных помещениях было ниже или незначительно превышало его ПДК для воздуха рабочей зоны, равную 5 мг/м<sup>3</sup>.

## 5. Способы утилизации и очистки сточных вод и почв, содержащих метанол

Как известно, сточные воды, образуемые на предприятиях газовой промышленности, содержат наряду с метанолом ряд других специфических компонентов (углеводороды, фенолы, гликоли, сероводород и другие вещества) [15]. Способ утилизации подобного рода сточных вод, например сжиганием на так называемых газофакельных установках, не является экологически безопасным, так как опасные продукты сгорания компонентов сточных вод поступают в атмосферный воздух, затем оседают на почву и открытые водные объекты.

К другому способу утилизации сточных вод, широко практикуемому в газовой промышленности, относится их подземное захоронение. Оно осуществляется путем закачки сточных вод в глубокие надежно изолированные водоносные горизонты, не содержащие пресных, бальнеологических, минеральных и термальных вод. Подземное захоронение сточных вод в области депрессионной воронки

в водонапорной системе разрабатываемого месторождения природного газа может быть осуществлено при невозможности очистки сточных вод от метанола и других компонентов до требуемых ПДК.

Ниже описываются способы, ориентированные на очистку сточных вод с преобладающим содержанием метанола в их составе, так называемой метанолсодержащей воды. Известен физико-химический способ очистки воды, содержащей метанол, с использованием ультрафиолетового излучения эксилламп (газоразрядных ламп) в присутствии азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) как сильного окислителя [16]. При этом под воздействием ультрафиолетового излучения происходит фотолиз воды и азотной кислоты с образованием высокорективных радикалов — 'OH, 'H, NO<sub>2</sub>' и 'NO, которые в дальнейшем вступают в реакции с метанолом с образованием конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>. В условиях эксперимента *in vitro* было установлено, что в метанолсодержащей воде с добавлением азотной кислоты (при соотношении CH<sub>3</sub>OH:HNO<sub>3</sub>, 10:1) под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны λ = 172 нм (Xe<sub>2</sub> — эксиллампа) концентрация метанола в воде за 16 мин уменьшалась с 35,0 до 2,6 мг/л, т.е. в 13,5 раза, а при использовании аналогичного излучения с длиной волны λ = 222 нм (KrCl — эксиллампа) уменьшалась с 338,0 до 14,6 мг/л, т.е. в 23 раза.

В работе [17] предложена технологическая схема извлечения метанола из производственных сточных вод газоконденсатных месторождений, заключающаяся в регенерации данного вещества ректификацией с последующим глубоким каталитическим окислением его остаточных количеств в кубовом остатке (неиспарившейся жидкости). При этом 100%-е окисление метанола в кубовом

остатке в концентрации до 1,5% достигается при использовании медно-хромом-магниевого и хромо-магниевого катализатора на носителе из оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Продолжительность контакта метанолсодержащей воды с катализатором не менее 0,9 секунд при температуре не ниже 450 °С. Между тем исследования [18] показали возможность 100%-й очистки сточных вод от метанола на медно-хромом-цинковом катализаторе при 250 °С и с начальным содержанием вещества 5%.

В другом способе очистки не только метанолсодержащей воды, но и почвы от метанола используются микроорганизмы. Так, в работах [19, 20] даются практические рекомендации по очистке указанных сред с помощью биопрепаратов в виде высушенных активных биомасс метилотрофных бактерий (*Acinetobacter calcoaceticus* и *Methylomonas methanica*), выделенных из озерной воды и почвы. Очистка загрязненных сред от метанола происходит путем микробиологической трансформации (окисления) данного вещества через формальдегид и муравьиную кислоту до диоксида углерода и воды:



При этом очистку метанолсодержащей воды можно выполнять непосредственно в специальных прудах-накопителях, оснащенных системой компрессоров для нагнетания воздуха в объем очищаемой воды и одновременной ее обработки биопрепаратом. Так, в условиях ферментера было установлено, что при объемном содержании метанола в воде в количестве 1% очистка последней происходила за 22 часа, при 2% — за 36 часов.

Между тем для снижения риска попадания метанола с загрязненной почвы в поверхностные и подземные воды возникает необходимость ее оперативной очистки, которую также проводят с помощью вышеуказанных биопрепаратов [19]. Так, при поверхностном (0—5 см) и подповерхностном (5—30 см) загрязнении почвы метанолом ее обрабатывают специально приготовленной суспензией биопрепарата (в растворе минеральных удобрений). При этом до и после обработки биопрепаратом верхние слои почвенного профиля подвергают рыхлению. При глубинном загрязнении по-

чвенного профиля метанолом (до 100 см), его слой полностью экскавируют и складывают в виде бурта на специально подготовленную площадку с водонепроницаемым основанием и системой перфорированных труб, проходящих через толщу бурта и обеспечивающих интенсивную аэрацию с помощью компрессоров. Бурт обрабатывают биопрепаратом, периодически подвергают рыхлению и после очистки экскавированный слой возвращают на место выемки. Для очистки нижних слоев почвенного профиля прокладывают скважины на всю глубину загрязнения вплоть до зеркала грунтовых вод, в которые через перфорированные трубы прокачивают суспензию биопрепарата и воздух.

## Заключение

Таким образом, при использовании метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования риски загрязнения окружающей среды могут проявляться в результате аварийных выбросов или разливов при производстве, транспортировке и применении данного вещества. Необходимость контроля загрязнения окружающей среды метанолом связана с его токсическим действием на человека, для его осуществления используют гигиенические нормативы в виде ПДК и ПДУ. Методы утилизации и очистки сточных вод и почвы, содержащей метанол, различны — это сжигание, захоронение, физико-химическое, каталитическое и микробиологическое разложение вещества, и выбор метода для практического применения в первую очередь будет определяться его экологической эффективностью.

## Литература

1. Российская газовая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 2004. 527 с.
2. Грунвальд А.В. Рост потребления метанола в газовой промышленности России и геоэкологические риски, возникающие при его использовании в качестве ингибитора гидратообразования // Нефтегазовое дело. 2007. 25 с. <http://www.ogbus.ru>
3. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в марте 2014 г. // Метеорология и гидрология. 2014. № 6. С. 103—110.

4. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в июле 2016 г. // *Метеорология и гидрология*. 2016. № 10. С. 103—110.
5. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в июне 2016 г. // *Метеорология и гидрология*. 2016. № 9. С. 97—104.
6. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в мае 2016 г. // *Метеорология и гидрология*. 2016. № 8. С. 100—106.
7. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в августе 2016 г. // *Метеорология и гидрология*. 2016. № 11. С. 96—103.
8. Эльпинер Л.И. Современные медико-экологические аспекты учения о подземных водах // *Гигиена и санитария*. 2015. № 6. С. 39—46.
9. Унгуряну Т.Н. Риск для здоровья населения при комплексном действии веществ, загрязняющих питьевую воду // *Экология человека*. 2011. № 3. С. 14—20.
10. Юнусов Р.Р., Шевкунов С.Н., Дедовец С.А., Ушаков С.Н., Лятс К.Г., Самойлов А.П. Малотоннажные установки по производству метанола в газодобывающих районах Крайнего Севера // *Газохимия*. 2008. № 1. С. 58—61.
11. Долинский С.Э. Установки по производству метанола за Полярным кругом // *Газохимия*. 2009. № 8. С. 14—21.
12. Ладыгин К.В., Цукерман М.Я., Стомпель С.И. Метанол в газодобыче: снижение экологических рисков // *Экология производства*. 2014. № 4. С. 47—49.
13. Андреев О.П., Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Арабский А.К., Маклюк О.В. Решение проблемы геоэкологических рисков в газовой промышленности. Обзорная информация. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. 78 с.
14. Бойко О.В., Ахминеева А.Х., Бойко В.И., Гудинская Н.И. Влияние Астраханского газоперерабатывающего завода на загрязнение воздуха производственных помещений и территории // *Гигиена и санитария*. 2016. № 2. С. 167—171.
15. Аكوпова Г.С., Ильченко В.П., Попадьюко Н.В. Производственные сточные воды газовой отрасли: источники образования, состав, очистка и утилизация // *Газовая промышленность*. 2003. № 6. С. 76—78.
16. Медведев Ю.В., Польшгалов Ю.И., Ерофеев В.И., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Облучение метанольных растворов Хе2- и КrСl-эксиллампами барьерного разряда // *Газовая промышленность*. 2005. № 2. С. 63—65.
17. Бренчугина М.В., Буйновский А.С., Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В. Разработка технологии очистки производственных вод газоконденсатных месторождений от метанола // *Известия Томского политехнического университета*. 2007. Т. 311. № 3. С. 64—68.
18. Шаркина В.И., Серегина Л.К., Щанкина В.Г., Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н. Очистка водометанольной фракции от метанола на промышленном катализаторе НТК-4 // *Катализ в промышленности*. 2012. № 1. С. 61—64.
19. Мурзаков Б.Г., Аكوпова Г.С., Маркина П.А. Очистка метанолсодержащих вод с помощью биологических препаратов // *Газовая промышленность*. 2005. № 12. С. 58—60.
20. Мурзаков Б.Г., Аكوпова Г.С., Маркина П.А. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод // *Газовая промышленность*. 2006. № 3. С. 83—85.

## Сведения об авторах

**Галиулин Рауф Валиевич:** доктор географических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

Число публикаций: 482

Область научных интересов: геоэкология и биогеохимия

*Контактная информация:*

Адрес: 142290, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 33-14-53

E-mail: galiulin-rauf@rambler.ru

**Галиулина Роза Адхамовна:** научный сотрудник ФГБУН Института фундаментальных проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

Число публикаций: 287

Область научных интересов: геоэкология и биогеохимия

*Контактная информация:*

Адрес: 142290, Московская область, г. Пущино, ул. Институтская, д. 2

Тел.: +7 (4967) 33-14-53

E-mail: rosa\_g@rambler.ru