

Научная статья
УДК 543.3
doi:10.34987/vestnik.sibpsa.2022.92.61.014

ПРИБОРНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОНСЕРВАТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОСТАТКОВ ИХ ВРЕМЕННОЙ И БИОДЕГРАДАЦИИ

Сергей Григорьевич Ивахнюк

*Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
Автор ответственный за переписку: Сергей Григорьевич Ивахнюк, sgi78@mail.ru*

Аннотация. Определены особенности физического и коллоидно-химического состояния жидких углеводородов при их попадании в гидросферу. Установлено, что нефтяные углеводороды, подвергаясь временной и биохимической деградации, обуславливают низкую достоверность своей идентификации. Определен перечень металлов и их органических соединений, необходимый и достаточный при качественном и количественном обнаружении в целях идентификации нефтей и нефтепродуктов. Предложены методы анализа, обеспечивающие идентификацию нефтяных углеводородов, как при их обращении, так и при миграции в окружающую среду.

Ключевые слова: временная и биохимическая деградация, идентификация, нефтяные углеводороды, загрязнение гидросферы, металлоорганические соединения, консервативные компоненты

Для цитирования: Ивахнюк С.Г. Приборно-методическое обоснование процедуры идентификации консервативных компонентов жидких углеводородов и остатков их временной и биодеградации // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2022. № 1 (24). С. 140-145. <https://dx.doi.org/10.34987/vestnik.sibpsa.2022.92.61.014>.

Original article

INSTRUMENTAL AND METHODOLOGICAL REASONING OF THE PROCEDURE FOR IDENTIFICATION OF CONSERVATIVE COMPONENTS OF LIQUID HYDROCARBONS AND THEIR TEMPORARY AND BIODEGRADATION REMAINS

Sergey G. Ivakhnyuk

*Saint-Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Saint Petersburg, Russia
Corresponding author: Sergey G. Ivakhnyuk, sgi78@mail.ru*

Abstract. The features of the physical and colloidal-chemical state of liquid hydrocarbons when they enter the hydrosphere were determined. It is established that petroleum hydrocarbons, being exposed to temporal and biochemical degradation, cause low reliability of their identification. The list of metals and their organic compounds, necessary and sufficient for qualitative and quantitative detection for the identification of oils and petroleum products has been defined. The methods of analysis,

providing identification of petroleum hydrocarbons, both in their circulation and in migration into the environment, are proposed.

Key words: temporal and biochemical degradation, identification, petroleum hydrocarbons, hydrosphere pollution, organometallic compounds, conservative components

For citation: Ivakhnyuk S.G. Instrumental and methodological reasoning of the procedure for identification of conservative components of liquid hydrocarbons and their temporary and biodegradation remains // Siberian Fire and Rescue Bulletin. 2022. № 1 (24). С. 140-145. <https://dx.doi.org/10.34987/vestnik.sibpsa.2022.92.61.014>.

Проблема аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в последние годы приняла катастрофические масштабы для окружающей среды и сформировавшихся внутри природных локаций биоценозов. Только в Российской Федерации за последние несколько лет на объектах инфраструктуры нефтегазового комплекса и трубопроводах, используемых для транспортировки нефти и нефтепродуктов, произошел целый ряд аварий, нанесших непоправимый ущерб не только окружающей среде, но и экономике страны.

Один только 2021 год запомнился разливом нефтесодержащей жидкости на территории одного из цехов добычи нефти и газа в районе дюкерного перехода нефтесборного коллектора через р. Колва (Ошское месторождение, Ненецкий автономный округ). Основная причина аварии – образование сквозного отверстия на внутренней поверхности трубопровода в области монтажного шва сварного соединения в результате коррозионного воздействия транспортируемого продукта. В числе технических причин необходимо обязательно упомянуть и нарушение технологии строительно-монтажных работ, в частности, при выполнении сварных работ были допущены отклонения от рекомендуемых технологической картой режимов. Расходы на ликвидацию последствий аварии составили 465,369 млн. руб. [1].

Другой пример – авария на внутривысоком нефтепроводе в Уватском районе Тюменской области (Южно-Петъёгское месторождение). Разрушение трубопровода произошло по нижней образующей с полным его раскрытием, взрывом газо-паро-воздушной смеси и последующим горением водонефтяной эмульсии на территории площадью 10,255 тыс. м². В результате аварии масса утраченной нефти достигла 196 т, а экономический ущерб составил 79,461 млн. руб. Была установлена техническая причина аварии – разгерметизация трубопровода вследствие электрохимической коррозии канавочного типа [2].

Стоит обратить особое внимание и на то, что основными причинами аварийных разгерметизаций трубопроводов и оборудования нефтегазового комплекса являются именно коррозионные процессы, а главными инициаторами и промоторами коррозии считают значительную обводненность промышленных смесей нефтей в сочетании с высоким содержанием в них серы и ее соединений, а также – галоген-анионов, поступающих с повсеместно применяемыми на практике для повышения нефтеотдачи буровыми растворами [3].

При этом считают, что одним из основных побудителей коррозионно-механического растрескивания металла стенок трубопроводов является пагубное влияние микродефектов сварных швов, образующихся вследствие их резкого охлаждения по окончании электрогазосварочных работ [4].

Вышесказанное подтверждается статистическими материалами Ростехнадзора за 2019 – 2020 гг., приведенными в таблице [5].

**Таблица. Аварии на объектах магистрального трубопроводного транспорта
в 2019 – 2020 годах – по видам**

Виды аварий	Количество аварий		
	2019	2020	+ / -
Повреждения при проведении работ в охранной зоне	0	1	+1
Неисправность и износ оборудования	5	6	+1
Ошибки персонала	2	1	-1
Чрезвычайная ситуация природного характера	0	0	0
Брак сварочно-монтажных работ	0	3	+3
Всего:	7	11	+4

Помимо существенных прямого и косвенного материальных ущербов процессы губительного воздействия на окружающую среду токсичных компонентов, разлитых нефти и нефтепродуктов порождают вполне обоснованную реакцию со стороны как природоохранных, так и силовых структур, а также, различных «зеленых» общественных организаций и политических сил. Их активная деятельность вызывает (иногда сугубо в провокационных целях) широкий общественный резонанс, достигающий глобальных масштабов, и способный, при определенных условиях, реализоваться в различных проявлениях биосоциальных чрезвычайных ситуаций. Например, в форме массовых протестов населения, усматривающих своей конечной целью, как правило, манипулирование акцентами экономического и политического влияния государства в различных сферах.

В подобных ситуациях, наряду с безотлагательными мерами по локализации и устранению последствий аварий, наиважнейшими мероприятиями становятся оперативное проведение расследования по установлению виновника произошедшего инцидента с применением к нему юридически обоснованных мер административного или уголовно-правового воздействия. Последнее может стать действенной, упреждающей мерой, способной купировать наиболее радикальные проявления недовольства со стороны определенных слоев населения.

Особенно актуально этот вопрос стоит в условиях неочевидности факта установления виновника аварийного разлива нефти или нефтепродукта. Например, когда необходимо определить конкретное плавсредство, допустившее сброс нефтяных углеводородов в акваторию порта, или выявить круг лиц, осуществивших незаконную врезку в нефтепродуктопровод, ставшую причиной его разгерметизации. Объектом аварии или целью злоумышленников могут стать также объекты хранения (резервуарные парки) и производственные площадки – нефтеперерабатывающие заводы и их сооружения биохимической очистки сточных вод. В конкретных условиях необходимо провести сравнительный анализ образца нефти или нефтепродукта с места разлива с сопоставляемым образцом из, например, транспортного средства, осуществляющего его перевозку (законную или незаконную). То есть, провести не столько диагностическое исследование с целью установления типовой или видовой принадлежности исследуемого образца, сколько идентификационное – направленное на выявление специфических, индивидуализирующих его компонентов (индикаторов), качественное и количественное содержание которых сформирует своеобразный «след» (fingerprint) для каждого конкретного исследуемого образца (пробы).

Совпадение таких «следов» для двух различных проб нефти или нефтепродуктов является основанием для вывода об их идентичности.

В существующих методиках исследования нефти и нефтепродуктов (являющихся по сути диагностическими) основное внимание уделяется исследованию органической составляющей с использованием методов газожидкостной хроматографии, а также флуоресцентной и инфракрасной спектроскопии. При этом не учитывается, что при попадании на литосферу (грунт) или в гидросферу нефть и нефтепродукты подвергаются воздействию различных физико-химических и биохимических процессов, приводящих к изменению их состава – временной и биохимической деградаци [6].

Интенсивность протекания этих процессов – физической (фракционное испарение), химической (окисление) и биохимической деструкции нефтяных углеводородов, в результате которых заметно меняется их химический состав, значительно зависит и от температуры. Изменение химического состава исследуемых нефтепродуктов оказывает существенное влияние на достоверность выводов заключений, выносимых специалистами, особенно при исполнении сравнительных экспертиз.

Также, не принимаются во внимание отдельными исследователями и особенности физического и коллоидно-химического состояния жидких углеводородов при их попадании в гидросферу.

Необходимо отметить, что нефтяные углеводороды, как правило, пребывают в воде в различных формах, а именно в виде:

- молекулярных растворов;
- коллоидно-химических образований – эмульсий;
- поверхностных мономолекулярных пленок.

Руководствуясь этой рабочей гипотезой, можно рекомендовать следующие аналитические схемы и методики идентификации нефтяных углеводородов в гидросфере:

1. в отношении молекулярных растворов – применение методов спектроскопии;
2. в отношении эмульсий – предварительное тепловое или электрофизическое разрушение с последующим исследованием либо методами спектрального анализа, либо традиционными химическими методами;
3. в отношении поверхностных пленок – идентификация, предпочтительно, методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия).

Перспективной можно считать геологоразведочную методику, основанную на этих принципах и предназначенную для обнаружения нефти на морском шельфе [7]. Последняя включает в себя отбор проб, камеральный анализ собранного материала и экспериментальное установление природы и идентификационных параметров нефтей по изменению содержаний определяемых элементов, отличающаяся тем, что для этого анализируют пробы морской воды, содержащие их микроколичества. В качестве определяемых элементов измеряют содержание микроколичеств металлов, характеристичных (типовых) для нефтей и нефтепродуктов, а именно – ванадия и никеля. При этом, признаком выявления нефтяного месторождения считается не менее чем 3-кратное превышение их фоновых содержаний.

Определение концентрации ванадия и никеля в морской воде проводится синхронно (on-line) по методике атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой измерением интенсивности аналитических линий с длинами волн 292,401 нм и 231,604 нм, соответственно.

Таким образом, широко применяемые в настоящее время для обеспечения промышленной безопасности методики не дают возможности сравнения нескольких проб нефти (нефтепродуктов) и получения содержательных и достоверных выводов, которые бы позволили утверждать об идентичности их происхождения.

Вышесказанное показывает насколько остро стоит проблема необходимости установления неизменяемых, «консервативных» компонентов и получения сведений об их количественном содержании. Такими предлагается считать сведения о количественном содержании металлов и металлоорганических соединений, как генетически связанных с нефтью, из которой были получены нефтепродукты, так и являющихся, по сути, загрязнителями, привнесенными при транспортировке, хранении и переработке последних.

Для идентификации нефтяных углеводородов, предлагается использовать способ, основанный на анализе соотношений количественного содержания определенных характеристических металлов, входящих в их состав в виде либо индивидуальных, либо металлоорганических соединений [8].

Так как последние слабо подвержены трансформациям при физических, химических или биохимических процессах, значения парных соотношений содержания металлов в различных нефтях и нефтепродуктах могут рассматриваться в качестве характеристических параметров для сравнения изучаемых образцов, своеобразных констант.

Достаточным и необходимым условием может являться определение количественных соотношений содержаний 13 металлов, принятых за характеристические [9] (в порядке возрастания атомного номера):

Sr, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba и Pb.

Необходимо отметить, что среди примесных включений нефти и нефтепродуктов особенно важное значение имеет ванадий в сопоставлении с другими металлами, и в первую очередь, с никелем. Именно ванадий и никель представляют собой уникальную пару элементов, образующих в смеси нефтяных углеводородов металлопорфириновые хелатные комплексы. Кроме того, ванадия и никеля в нефтях содержится значительно больше, чем остальных металлов [10].

Именно отношения количественных содержаний ванадия к количественному содержанию никеля, а также парные соотношения количеств других характеристических металлов, могут быть использованы для решения задач идентификации двух и более исследуемых проб нефти или нефтепродуктов.

Также в качестве идентификационных параметров могут использоваться (по отдельности или в совокупности) следующие химические показатели:

- абсолютное содержание металлосодержащих веществ и их сумма;
- относительное содержание металлосодержащих веществ, нормированное на концентрацию одного из металлов или их сумму;
- парные отношения концентраций металлов-индикаторов и их различные функциональные зависимости (суммы, отношения и др., в том числе представленные в виде векторов в многомерном пространстве);
- соотношения парных отношений концентраций металлов-индикаторов (оцениваются абсолютные значения отношений, порядок по возрастанию или убыванию, интервал изменения их значений).

Возможность определения в нефтепродуктах количественных содержаний металлов подтверждена рядом исследований с применением методов пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии [11], масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [12] и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [13].

Экспериментально доказано, что относительные и парные соотношения содержания характеристических металлов-индикаторов являются наиболее независимыми параметрами для целей идентификации нефтяных углеводородов при их возможной временной и биологической трансформации [14].

Получение информации о качественном и количественном содержании металлов и металлоорганических соединений в нефти и нефтепродуктах также необходимо и для расчетов рисков возникновения аварийных разгерметизаций трубопроводов и оборудования нефтегазового комплекса, так как большинство этих соединений проявляют значительную коррозионную активность. Сведения об их количественном содержании в обращающихся на объектах нефтегазового комплекса нефтях и нефтепродуктах следует использовать в качестве исходных данных при прогнозировании и моделировании чрезвычайных ситуаций.

Заключение

1. Установлено, что нефтяные углеводороды, подвергаясь временной и биохимической деградации, обуславливают низкую достоверность своей идентификации.

2. Рекомендовано считать, что нефтяные углеводороды, попадая в водную среду, могут пребывать в виде молекулярных растворов, коллоидно-химических образований (эмульсий) и поверхностных мономолекулярных пленок.

3. Определен перечень «характеристических» металлов и их органических соединений, обусловленный их «консервативным» состоянием, необходимый и достаточный при качественном и количественном обнаружении в целях идентификации нефти и нефтепродуктов.

4. Предложены методы химического и физико-химического анализа, обеспечивающие идентификацию нефтяных углеводородов, как при их обращении, так и при миграции в окружающую среду.

Список источников

1. Уроки, извлеченные из аварий. Чек-лист ООО Лукойл-КОМИ 11.05.2021. URL: <https://www.gosnadzor.ru/industrial/oil/lessons/2021-god/index.php> (дата обращения: 31.01.2022).
2. Уроки, извлеченные из аварий. Чек-лист ООО РН-Уватнефтегаз 10.08.2021. URL: <https://www.gosnadzor.ru/industrial/oil/lessons/2021-god/index.php> (дата обращения: 31.01.2022).
3. Ивахнюк Г.К., Вакуленко С.В., Кривоногов М.В. Обеспечение экологической безопасности нефтеперерабатывающих предприятий на основе идентификации и определения коррозионно-активных примесей галогенов в нефти и нефтепродуктах // Проблемы управления рисками в техносфере. 2008. № 4(8). С. 36-43.
4. Горшкова О.О. Сварка магистральных нефте- и газопроводов // Современные наукоемкие технологии. 2020. № 2. С. 7-11.
5. Годовой отчет о деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2020 году. URL: https://www.gosnadzor.ru/public/annual_reports/ (дата обращения: 31.01.2022).
6. Химия окружающей среды / под ред. А.П.Цыганкова. М.: Химия, 1982. 682 с.
7. Геохимический способ обнаружения залежей нефти на морском шельфе: пат. 2417387 С2 Рос. Федерация. № 2009122012/28 / В. С. Головинский; заявл. 10.06.2009; опубл. 27.04.2011.
8. Ивахнюк С.Г., Ловчиков В.А. Идентификация источников нефтяных загрязнений современными аналитическими методами // Научно-аналитический журнал Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. 2014. № 3. С. 6-11.
9. Ивахнюк С.Г., Митюхина А.Д., Головинский В.С. Выбор и обоснование приоритетного перечня тяжелых металлов, подлежащих контролю в местах нефтедобычи на морском шельфе // Безопасность жизнедеятельности. 2014. № 6(162). С. 13-16.
10. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Природа геохимической специфики нефти // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411. № 1. С. 111-118.
11. Метод пламенного атомно-абсорбционного определения содержания металлов в осадках и отложениях, образующихся при применении нефтепродуктов / Г.М. Балак [и др.] // Международный технико-экономический журнал. 2015. № 2. С. 65-74.
12. Современные способы определения микроэлементов в нефти и ее отдельных фракциях / Т.А. Марютина [и др.] // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 417-436.
13. Коркина Д.А., Делятинчук Н.Н., Гринштейн И.Л. Прямое высокочувствительное определение элементов в бензине, керосине и растворах минеральных масел методом

атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 7. С. 7-15

14. Головинский В.С. Приборно-методическое обеспечение контроля загрязнения токсичными металлами морского шельфа при нефтедобыче // дис. на канд. тех. наук. Санкт-Петербург, 2010. 157 с.

Информация об авторах

С.Г. Ивахнюк - кандидат технических наук

Information about the author

S.G. Ivakhnyuk - Ph.D. of Engineering Sciences

Статья поступила в редакцию 31.01.2022; одобрена после рецензирования 01.03.2022; принята к публикации 21.03.2022.

The article was submitted 31.01.2022, approved after reviewing 01.03.2022, accepted for publication 21.03.2022.