От экологической химии – к экоадаптивным технологиям

Ирина Васильевна Перминова
доктор химических наук, профессор
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
http://nhslab.github.io, www.humus.ru

Всероссийский съезд учителей и преподавателей химии, Химфак МГУ,
27 июня-1 июля 2022 г

fppt.com

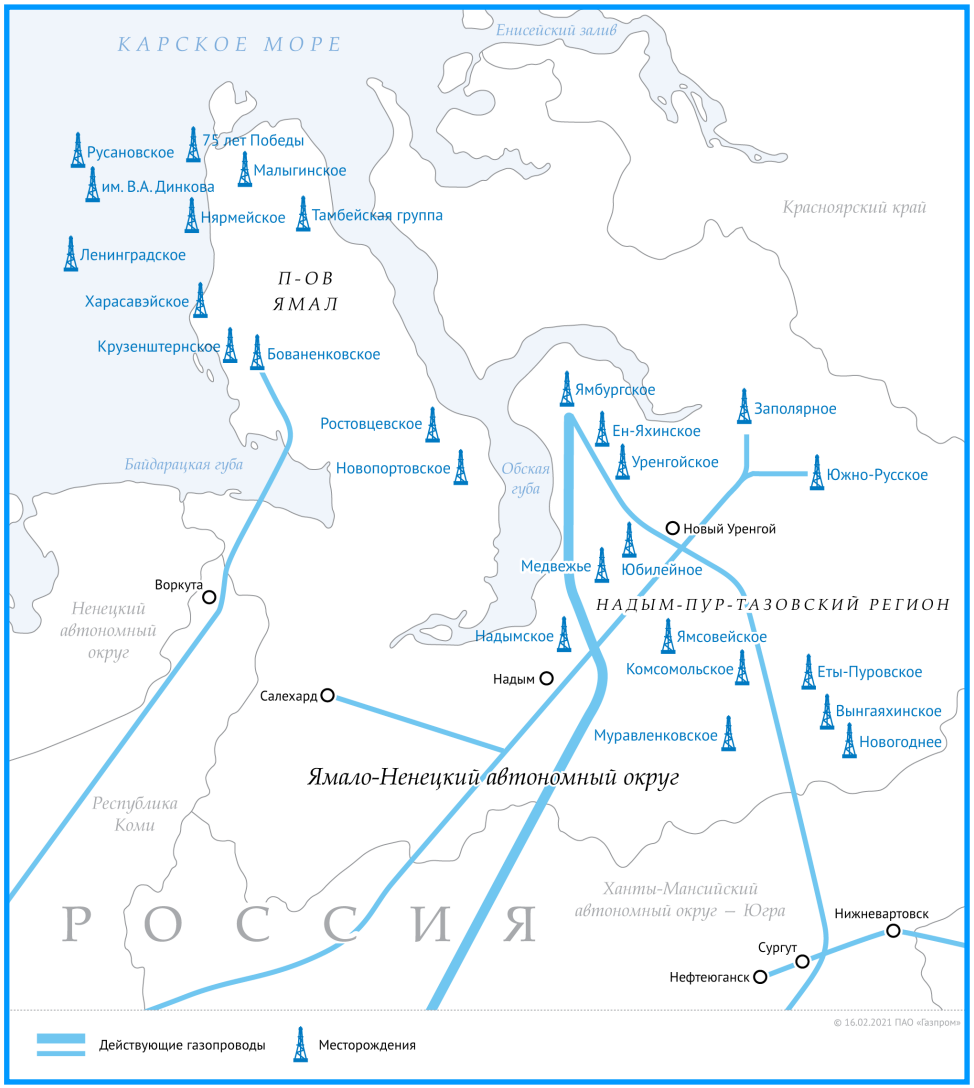
СОДЕРЖАНИЕ

- Загрязнение окружающей среды на примере нефтяного загрязнения российской Арктики
- Экологические последствия загрязнения
- Экоадаптивные технологии рекультивации
- Новая специализация на химфаке МГУ: «Экологическая химия и экоадаптивные технологии»

АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА РОССИЙСКУЮ АРКТИКУ

fppt.com

ЯМАЛ – ЦЕНТР ГАЗОДОБЫЧИ РОССИИ



ГАЗПРОМ

Полуостров Ямал - новый центр газодобычи, основной регион для развития газовой отрасли России

На Ямале будет производиться до 360 млрд куб. м газа в год

32 месторождения

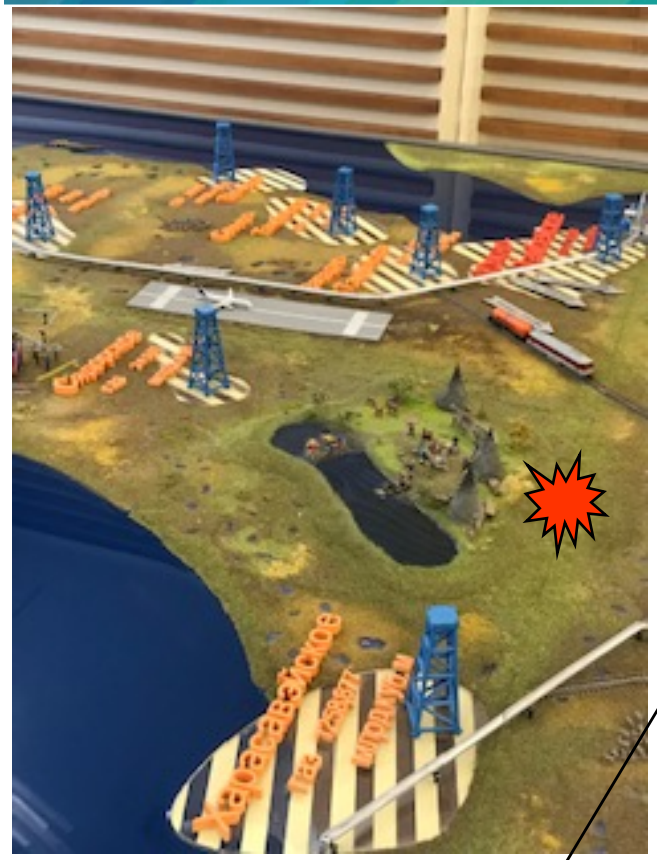
26,5 трлн м3 газа

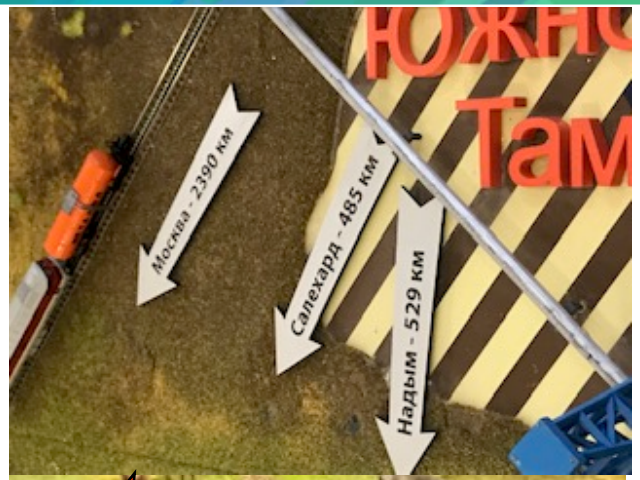
~ 1,6 млрд тонн газового конденсата

300 млн тонн нефти

fppt.com

ГАЗОДОБЫЧА НА ЯМАЛЕ И МАЛЫЕ КОРЕННЫЕ НАРОДЫ СЕВЕРА



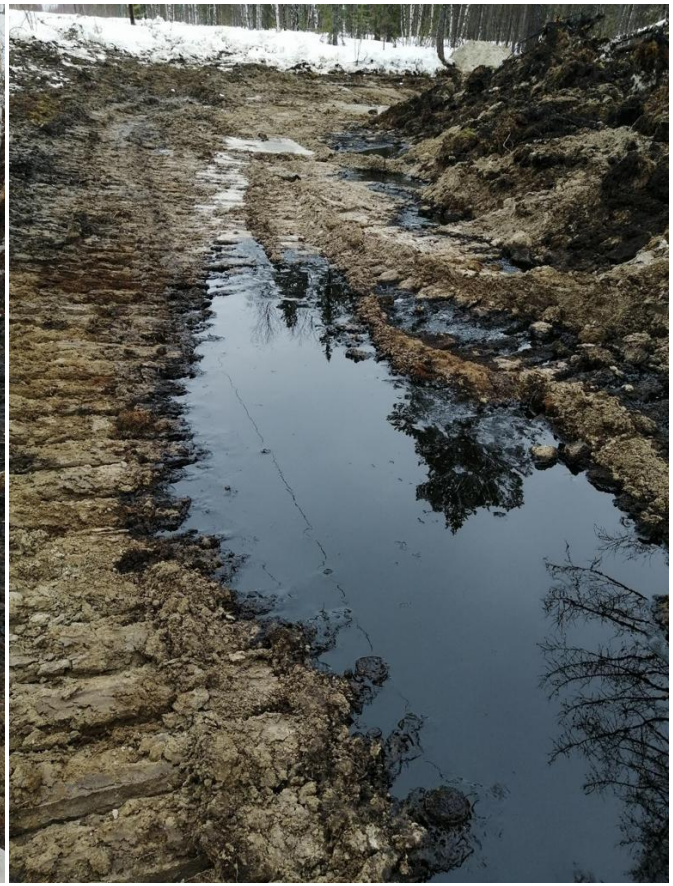


Поселение малых коренных народов Севера – ненцы и ханты

Газопровод

fppt.com

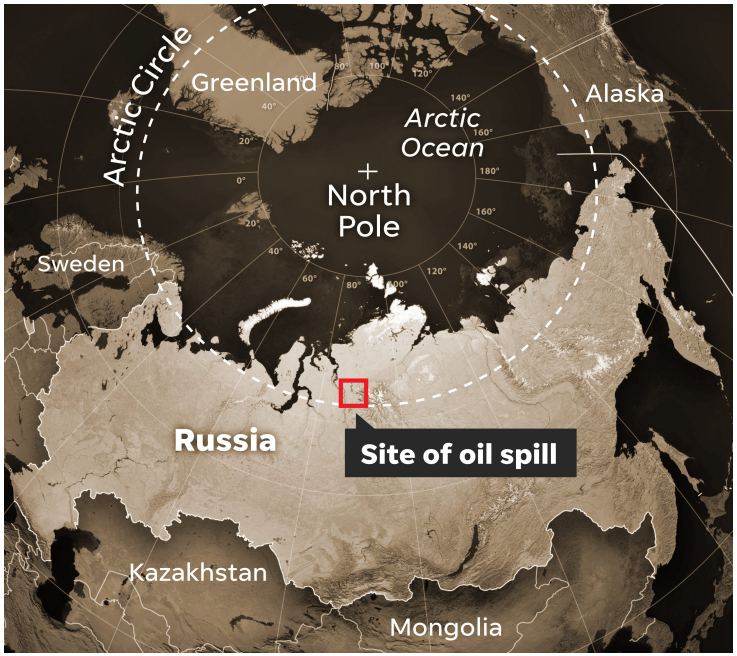
ЗАГРЯЗНЕНИЕ АРКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НЕФТЯНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ



Эксплуатационные разливы - привычная картина для жителей ЯНАО, ХМАО и других регионов нефтедобычи

fppt.com

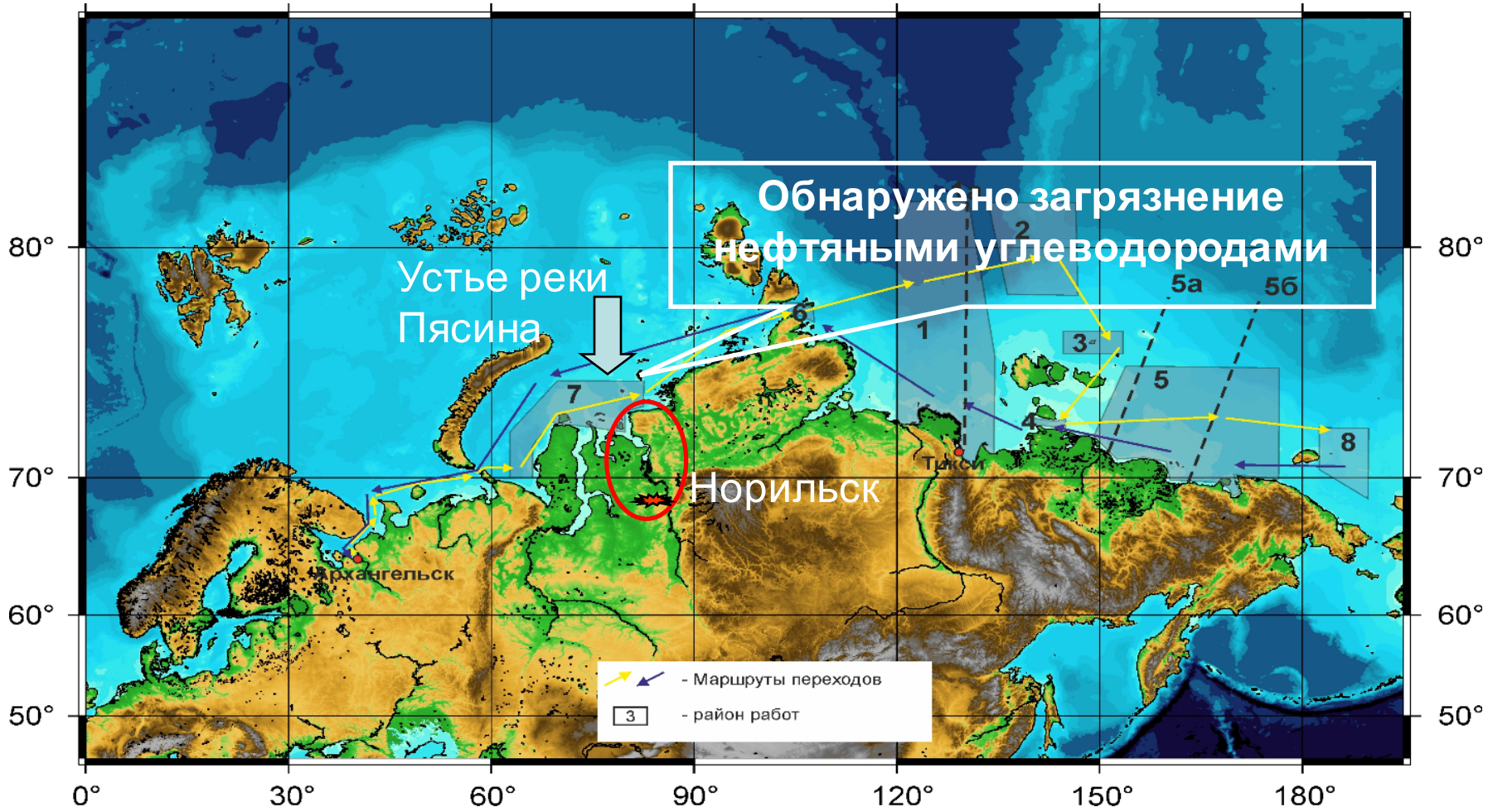
АВАРИЙНЫЙ РАЗЛИВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В НОРИЛЬСКЕ 29.05.2020



fppt.com

ЭКСПЕДИЦИЯ НИС «Академик Мстислав КЕЛДЫШ» (23.09.2020 – 01.11.2020)

Организатор – ТОИ РАН, руководитель – чл.-корр. РАН И.П. Семилетов (при участии химического факультета МГУ)



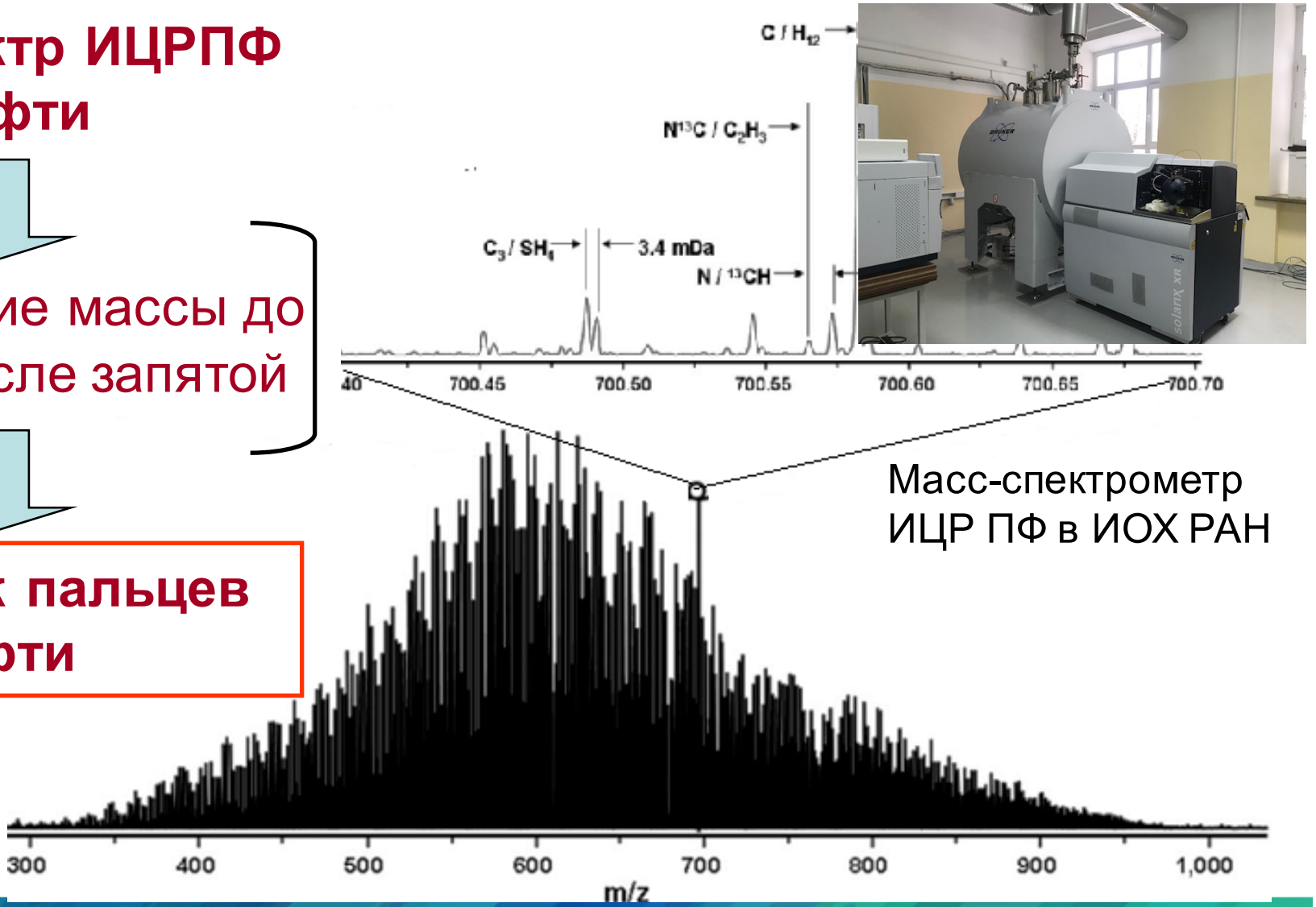
fppt.com

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СУДЬБЫ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ: МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИОННО-ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ (МСИЦР ПФ)

Масс-спектр ИЦРПФ нефти

Определение массы до 6 знака после запятой

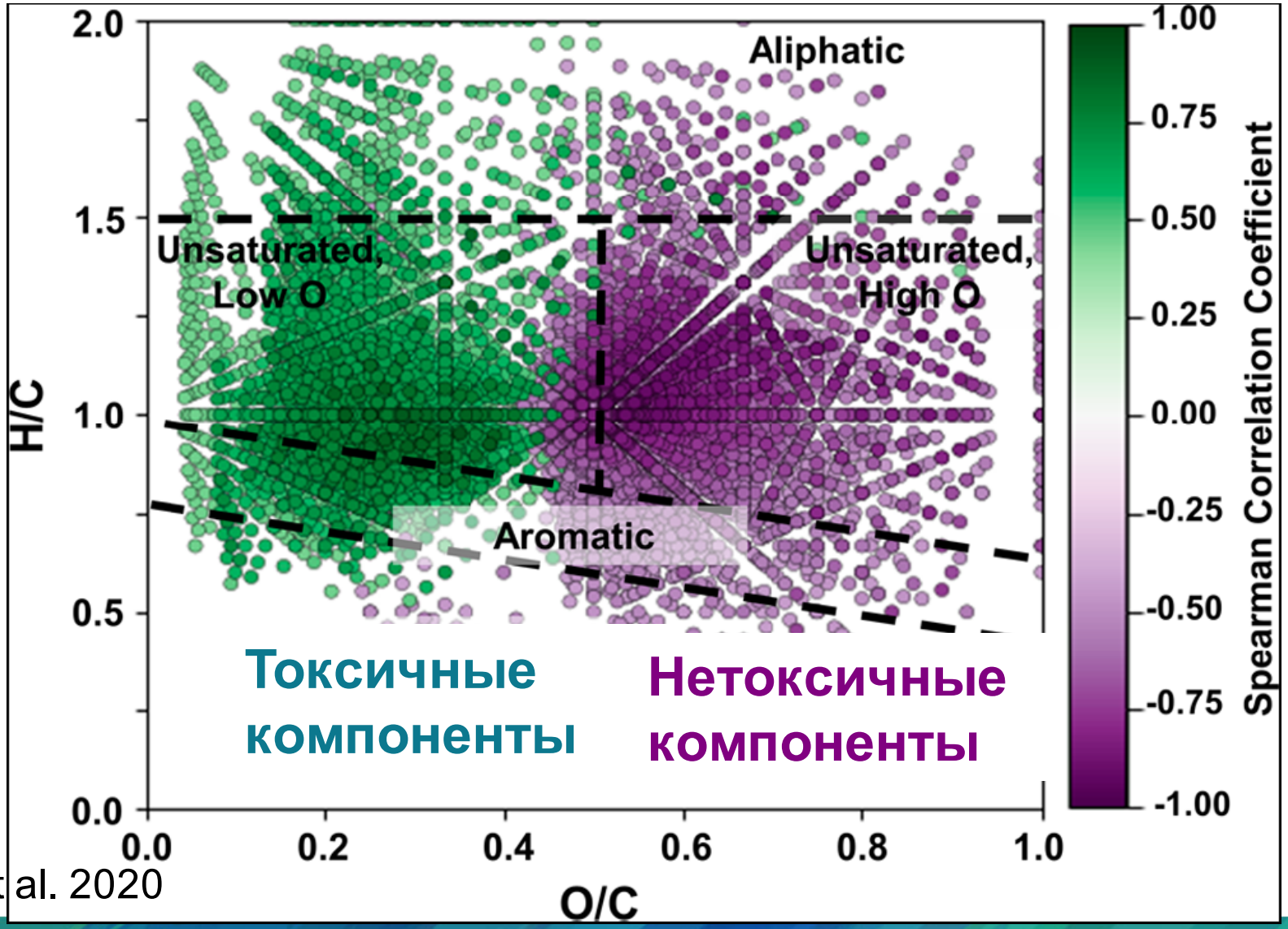
Отпечаток пальцев нефти



Масс-спектрометр ИЦР ПФ в ИОХ РАН

fppt.com

ОЦЕНКА АКТУАЛЬНОЙ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ СОСТАВУ НЕФТИ



Острая токсичность

Zito et al. 2020

fppt.com

Загрязнение нефтяными углеводородами: актуальные и отдаленные последствия

Прямое воздействие – острая токсичность

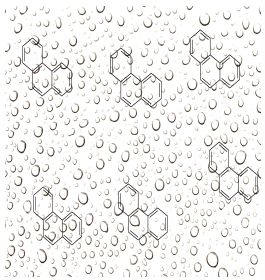
Отдаленные последствия: аккумуляция минорных токсичных компонентов

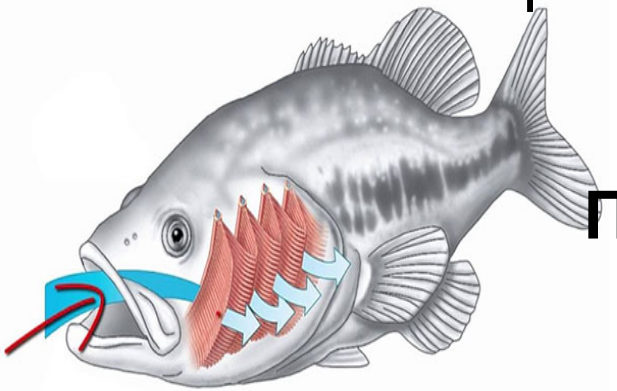
ПАУ: Одна капля на бассейн

fppt.com

Воздействие самых опасных компонентов нефти - полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) - на рыб

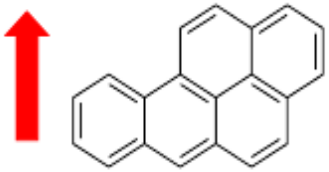
Растворенная и диспергированная нефть: главная мишень - рыба



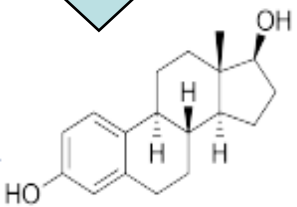


Патологии

Падает фертильная функция



ПАУ > 3 мкг/л



17-b эстрадиол

Рыба мельче и меньше икры

fppt.com

МИГРАЦИЯ ПАУ ПО ТРОФИЧЕСКОЙ ЦЕПИ: ОСНОВНАЯ УГРОЗА ДЛЯ КМНС

ПАУ

Биомониторинг не проводится!

Под угрозой – коренные малочисленные народы Севера

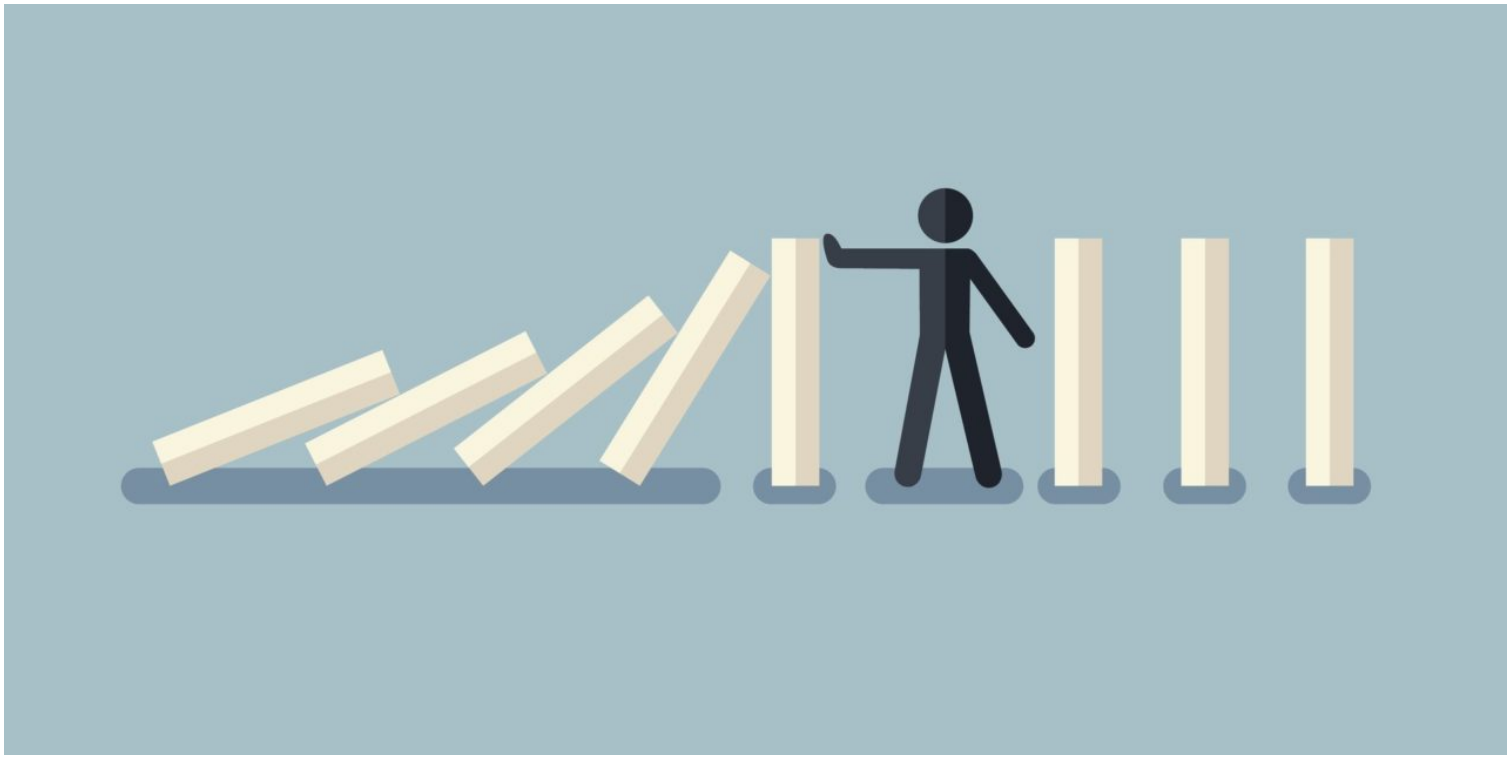
fppt.com

Несоответствие старых сценариев новым реалиям

- Причины большинства катастроф в Арктике - несоответствие старых сценариев ЛАРН новым климатическим реалиям
- Резкое повышение температуры влечет за собой неустойчивость многолетнемерзлых пород. Катастрофы развиваются по эффекту домино
- Необходима разработка новых сценариев и технологий

fppt.com

Необходимость жить и думать по-новому: стратегии выживания (RESILIENCE)



fppt.com

30-летний итог работы Федерального круглого стола США по технологиям рекультивации

СКРИНИНГОВАЯ МАТРИЦА ТЕХНОЛОГИЙ РЕКУЛЬТИВАЦИИ

Rating Codes
- ● Above Average
- ◑ Average
- ○ Below Average
- N/A - "Not Applicable"
- I/D - "Insufficient Data"
- ◇ - Level of Effectiveness highly dependent upon specific contaminant and its application

Цена и эффективность | Тип загрязняющего вещества

Обработка почв	Development Status	Treatment Train	O&M	Capital	System Reliability & Maintainability	Relative Costs	Time	Availability	Nonhalogenated VOC	Halogenated VOC's	Nonhalogenated SVO	Halogenated SVOC's	Fuels	Inorganics	Radionuclides	Explosives
Soil, Sediment, Bedrock, and Sludge																
3.1 In Situ Biological Treatment																
4.1 Bioventing	●	●	●	●	●	●	◑	●	●	◇	●	○	●	○	◇	○
4.2 Enhanced Bioremediation	●	●	○	◑	◑	●	◑	●	●	●	●	◇	●	◇	◇	●
4.3 Phytoremediation	●	●	●	●	○	●	○	◑	◑	◑	◑	◇	◑	◑	○	○
3.2 In Situ Physical/Chemical Treatment																
4.4 Chemical Oxidation	●	●	○	◑	◑	◑	●	●	◑	◑	○	◑	○	◇	○	◑
4.5 Electrokinetic Separation	●	○	○	◑	◑	○	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	●	◑	○
4.6 Fracturing	●	◑	◑	○	◑	◑	◑	●	◑	◑	◑	◑	◑	○	○	○
4.7 Soil Flushing	●	●	○	◑	◑	◑	◑	●	●	●	◑	◑	◑	●	○	○
4.8 Soil Vapor Extraction	●	○	○	◑	●	●	◑	●	●	●	○	○	●	○	○	○
4.9 Solidification/Stabilization	●	●	◑	○	●	●	●	●	○	○	◑	◑	○	●	●	○

In situ физ/хим

https://frtr.gov/matrix2/section3/table3_2.pdf

3.5 Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation)																
4.15 Chemical Extraction	●	○	○	○	◑	◑	◑	●	◑	◑	●	●	◑	●	◑	○
4.16 Chemical Reduction /Oxidation	●	◑	◑	○	●	◑	●	●	◑	◑	◑	◑	◑	●	○	◑
4.17 Dehalogenation	●	◑	○	○	○	○	◑	◑	○	●	○	●	○	○	○	◑
4.18 Separation	●	◑	○	◑	●	◑	●	●	◑	◑	◑	◑	○	◑	○	○
4.19 Soil Washing	●	○	○	○	●	◑	●	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	○
4.20 Solidification/Stabilization	●	●	◑	○	●	●	●	●	○	○	◑	◑	○	●	●	○
3.6 Ex Situ Thermal Treatment (assuming excavation)																
4.21 Hot Gas Decontamination	○	●	○	○	●	●	●	◑	○	○	○	○	○	○	○	○
4.22 Incineration	●	●	○	○	◑	○	●	●	●	●	●	●	●	○	○	●
4.23 Open Burn/Open Detonation	●	●	○	○	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	●
4.24 Pyrolysis	●	●	○	○	○	○	●	●	◑	◑	●	●	◑	○	○	○
4.25 Thermal Desorption	●	●	○	○	◑	◑	●	●	●	●	●	●	●	○	○	●
3.7 Containment																
4.26 Landfill Cap	●	●	◑	○	●	●	○	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	◑
4.27 Landfill Cap Enhancements/Alternatives	●	●	◑	○	●	●	○	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	◑
3.8 Other Treatment																
4.28 Excavation, Retrieval, Off-Site Disposal	●	●	●	●	●	◇	●	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	◑
Ground Water, Surface Water, and Leachate																
3.9 In Situ Biological Treatment																
4.29 Enhanced Bioremediation	●	●	○	◑	◑	●	◇	●	●	◇	●	◇	●	◇	○	◑
4.30 Monitored Natural Attenuation	●	●	○	◑	◑	●	◇	●	●	◑	◑	◑	●	○	○	○
4.31 Phytoremediation	●	●	●	●	○	●	○	◑	◑	◑	◑	◑	◑	◇	○	○
3.10 In Situ Physical/Chemical Treatment																
4.32 Air Sparging	●	●	●	●	●	●	●	●	●	◑	◑	◑	●	○	○	○
4.33 Bioslurping	●	◑	●	●	◑	●	◑	●	◑	◑	●	●	●	◑	○	○
4.34 Chemical Oxidation	●	●	○	◑	◑	◑	●	●	◑	◑	○	◑	○	◇	○	◑
4.35 Directional Wells (enhancement)	●	●	◑	○	◑	◑	◑	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	◑
4.36 Dual Phase Extraction	●	○	○	○	◑	◑	◑	●	●	●	●	●	●	○	○	○
4.37 Thermal Treatment	●	○	○	○	◑	◑	●	●	◑	●	●	●	●	○	○	○
4.38 Hydrofracturing Enhancements	●	◑	●	●	●	◑	◑	●	◑	◑	◑	◑	◑	◑	○	◑
4.39 In-Well Air Stripping	●	◑	◑	○	◑	◑	○	●	◑	◑	◑	○	◑	○	○	○
4.40 Passive/Reactive Treatment Walls	●	●	◑	○	●	◑	○	●	●	●	●	●	◑	◇	○	●
3.11 Ex Situ Biological Treatment																
4.41 Bioreactors	●	●	◑	○	◑	●	◑	●	●	●	●	◇	●	○	○	●
4.42 Constructed Wetlands	●	●	◑	○	◇	◑	◇	○	◑	◑	◑	◇	◑	●	○	●
3.12 Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming pumping)																
4.43 Adsorption/ Absorption	●	●	○	◑	◑	○	○	●	◑	◑	◑	◑	○	●	◇	○
4.44 Advanced Oxidation Processes	●	◑	○	○	◑	◑	○	●	●	●	●	●	●	◇	◇	●
4.45 Air Stripping	●	◑	○	◑	●	●	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○
4.46 Granulated Activated Carbon/Liquid Phase Carbon Adsorption	●	◑	○	◑	●	◑	○	●	●	●	●	●	●	◇	○	◇
4.47 Groundwater Pumping/Pump & Treat	●	◑	○	○	●	○	○	●	◑	◑	◑	◇	◑	◑	○	◑
4.48 Ion Exchange	●	◑	○	○	●	◑	○	●	○	○	○	○	○	●	◑	○
4.49 Precipitation/Coagulation/Flocculation	●	◑	◑	○	●	◑	○	●	○	○	○	○	○	●	◑	○
4.50 Separation	●	◑	○	○	●	○	●	●	●	●	●	●	●	◇	◇	○
4.51 Sprinkler Irrigation	●	●	●	●	●	○	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○
3.13 Containment																

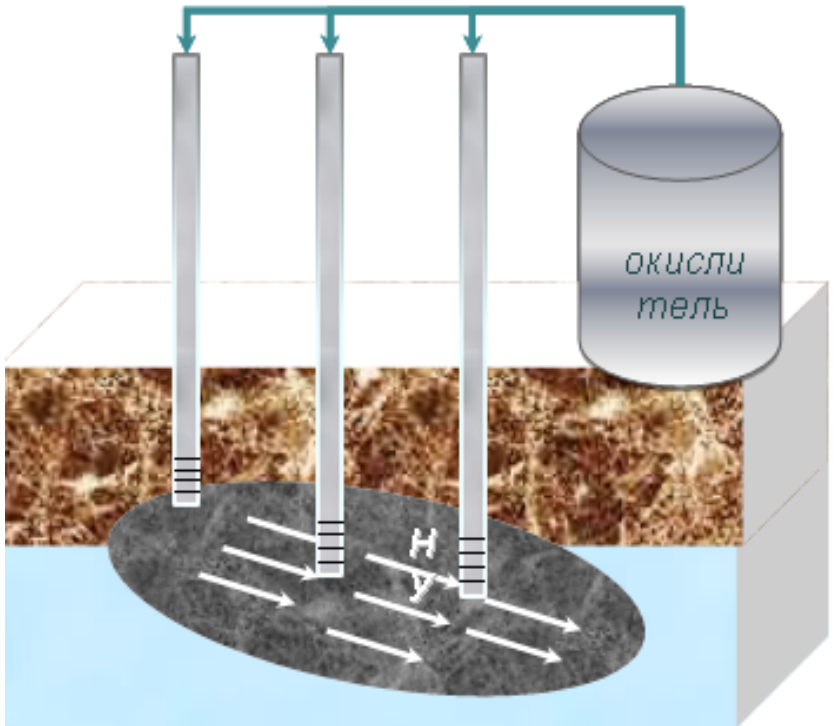
Ex situ
физ/хим

Грунтовые и поверхностные воды

In situ
физ/хим

Ex situ
физ/хим

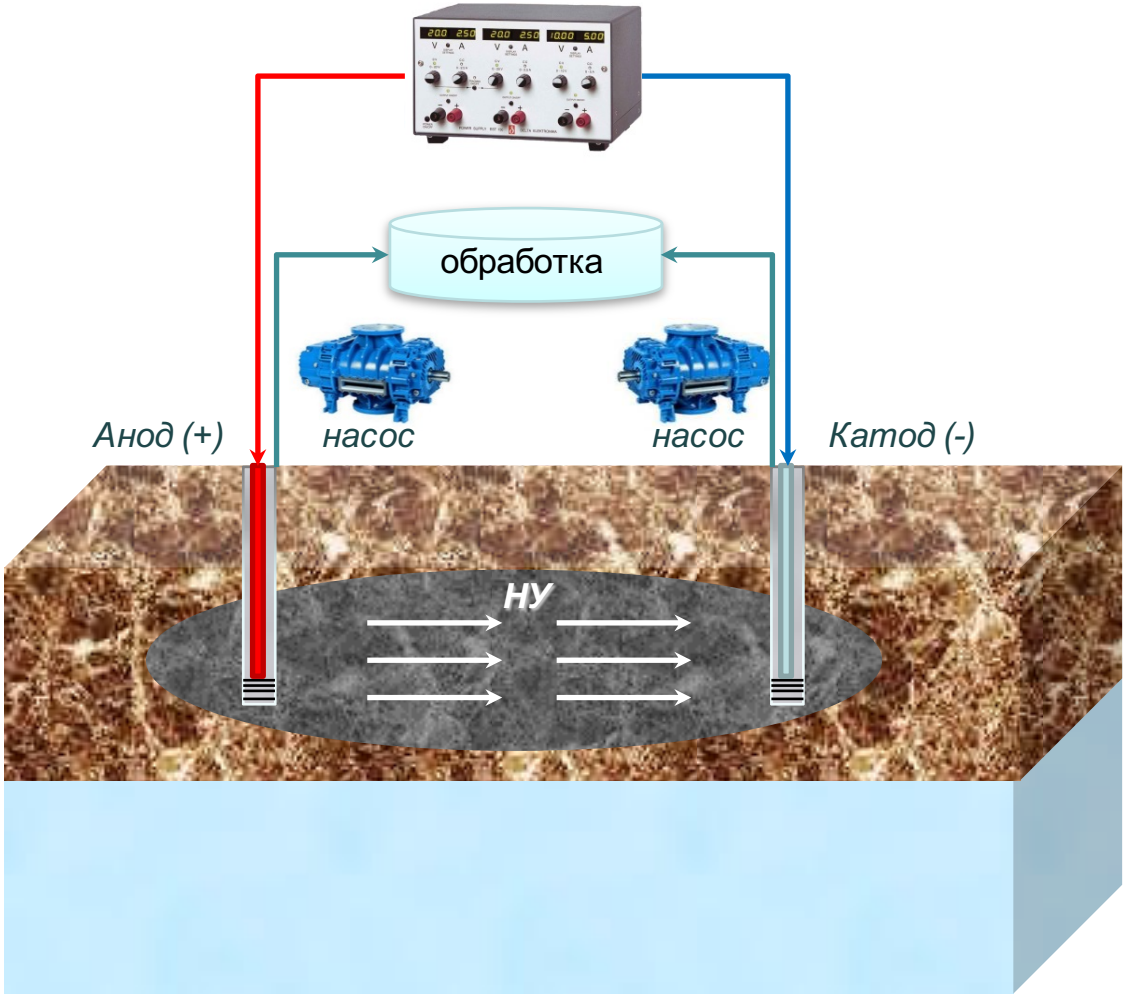
Физико-химические методы: быстрые и эффективные



- Ускоренное окисление
- Электрокинетическое разложение
- Термическая рекультивация
- Вакуумная экстракция
- Промывка
- Экстракция растворителями
- Флотация
- Использование сорбентов

Основной недостаток: жесткое воздействие на загрязненную среду

Электрокинетика: принцип



Механизмы:

- **электроосмос**
- электромиграция
- электрофорез

Вадозная зона (почва)

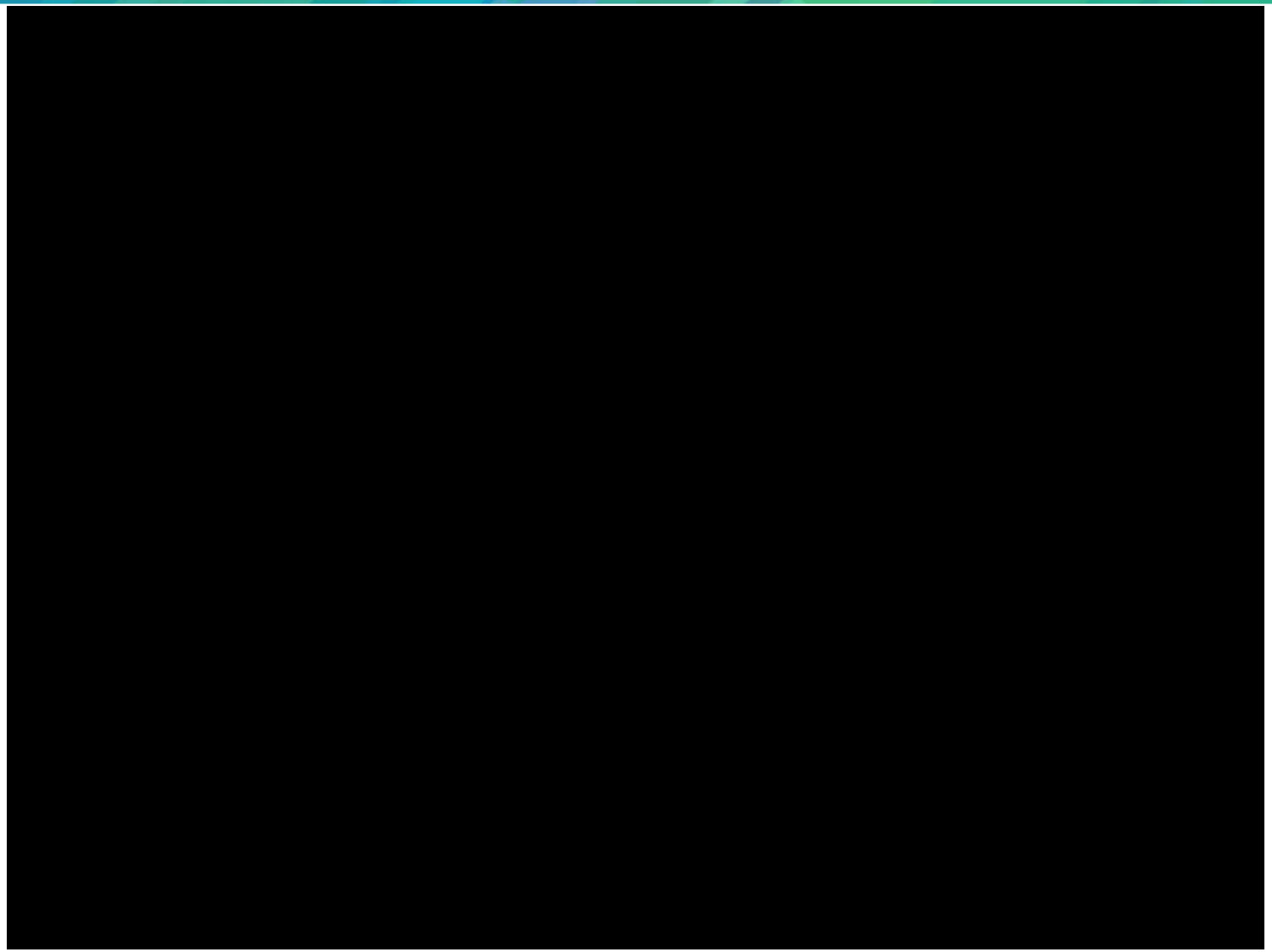
Уровень грунтовых вод

Насыщенная зона (грунтовые воды)

Electrokinetics; ~$117/м^3 (Federal Remediation Technologies Roundtable)

fppt.com

Пример новых щадящих технологий: Электрокинетическое разложение



НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57447—2017

Наилучшие доступные технологии

РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ЗЕМЕЛЬ И ЗЕМЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Критерии отнесения технологии к наилучшей доступной (НДТ):

а) наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу времени, объем производимой продукции (товара), выполняемой работы, оказываемой услуги

б) экономическая эффективность внедрения и эксплуатации;

в) применение ресурсо- и энергосберегающих методов;

г) период внедрения;

д) промышленное внедрение на 2 или более объектах в РФ

fppt.com

Отечественная практика: Этапы рекультивации нефтезагрязненных земель

технический

Ограничение распространения
- Локализация
- Сдерживание
- Сбор с поверхности

Физико-химические методы
- Промывка / дренирование
- Экстракция
- Сорбция
- Термодесорбция

ГОСТ Р 57447—2017

биологический

РЕКУЛЬТИВАЦИЯ СВОДИТСЯ К МЕХАНИЧЕСКОМУ УДАЛЕНИЮ ЗАГРЯЗНЕННОГО СЛОЯ И ЗАСЕВУ СЕМЯНАМИ МНОГОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

fppt.com

Специфика экосистем Арктики

- Низкие температуры
- Высокая уязвимость к биотическим и антропогенным стрессам
- Наличие ледового покрова
- Высокая подверженность почв эрозии
- Короткий вегетационный период

Необходимость применения жизнестойких **экоадаптивных** технологий

Экоадаптивная химия

Экоадаптивная химия – изучение механизмов саморегуляции в природе, направленное на создание химикатов, материалов и технологий, имитирующих природные процессы адаптации к внешним воздействиям (самоочищение, саморегуляция и т.д.)

Irina V. Perminova*

From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology

https://doi.org/10.1515/pac-2018-1110

Pure and Applied Chemistry, 2019, 91(5), 851-864

fppt.com

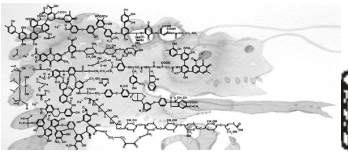
ГУМИНОВЫЕ СИСТЕМЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

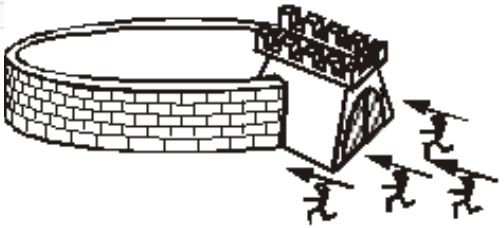
ГУМИНОВОЕ СЫРЬЕ

fppt.com

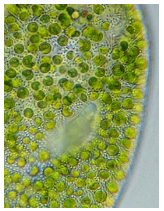
ФУНКЦИИ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ СИСТЕМ

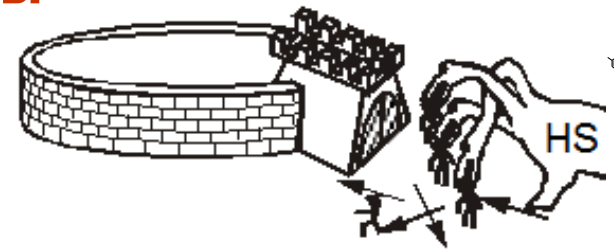
Защита живых организмов – связывание и детоксикация токсикантов

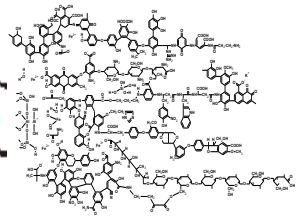


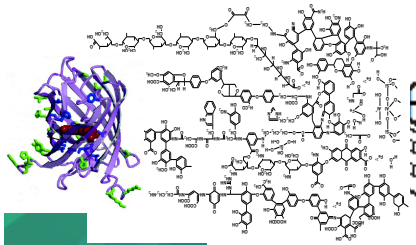


Сорбционные и редокс-активные барьеры



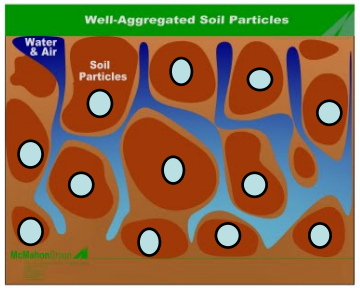




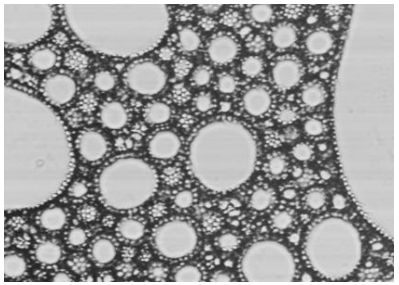


D. Zhilin©

Поддержание плодородия почв



Эмульсии Пикеринга



Формирование органоминеральных наноструктур

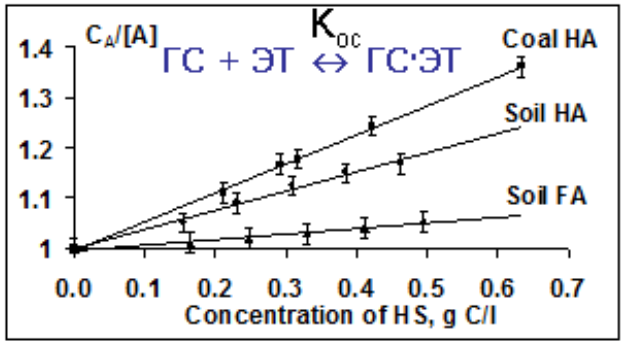
Credit to Humintech LLC

fppt.com

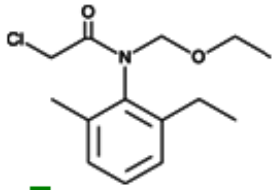
СВЯЗЫВАНИЕ И ДЕКТОКСИКАЦИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Защитные свойства гуминовых систем – взаимодействие с экотоксикантами

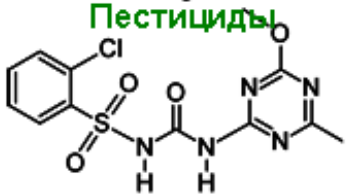
Выборка гуминовых систем из разных сред: почвы, воды, торф, уголь – градиент структуры и свойств



Константы связывания экотоксикантов - K_{OC}

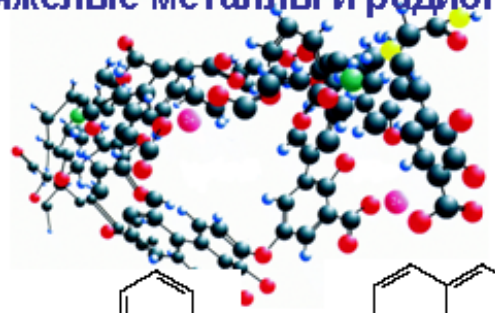


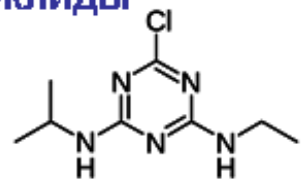
Пестициды



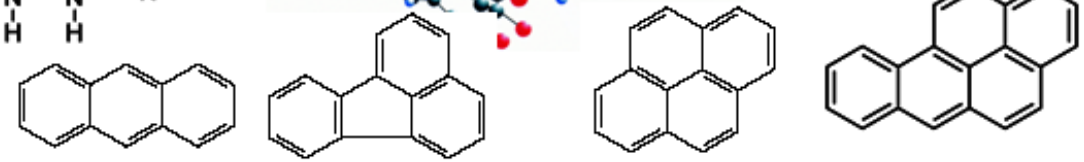
Hg(II), Cu(II), Cr(VI/III), Pu(V), Np(V)

Тяжелые металлы и радионуклиды

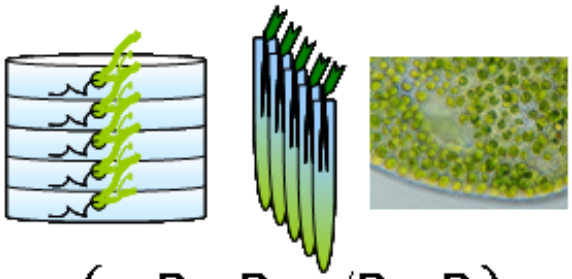




Пестициды

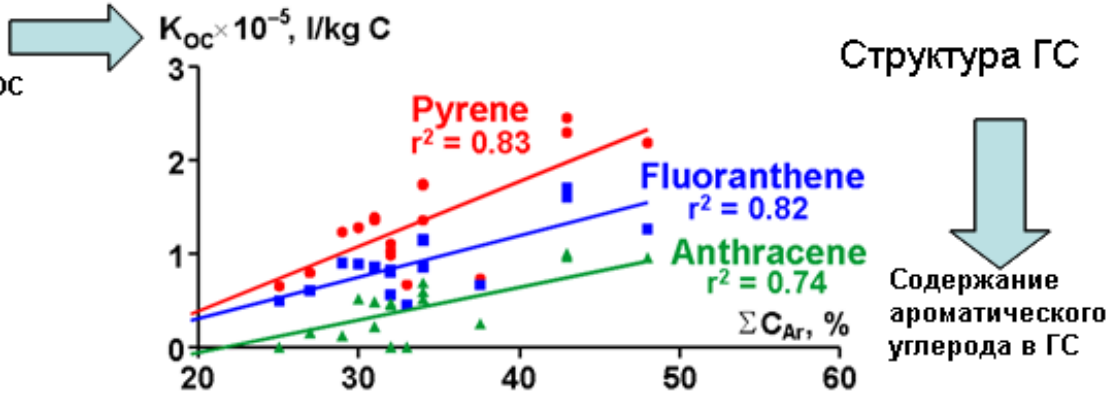


Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)



$$D = \left(1 - \frac{R_d - R_{d+t}}{R_d} \Big/ \frac{R_0 - R_t}{R_0}\right) \cdot 100\%$$

Коэффициент детоксикации D гуминовыми системам

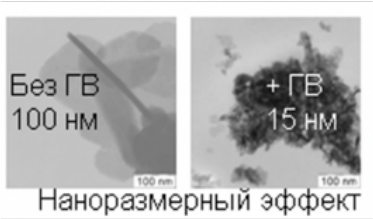


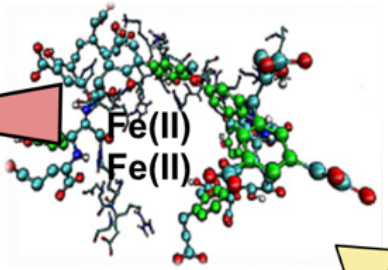
Количественные зависимости «структура-свойство»

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ГУМИНОВЫХ ПРОДУКТОВ ?

ДИЗАЙН ПРИРОДОПОДОБНЫХ ГУМИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

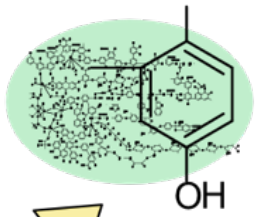
СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ



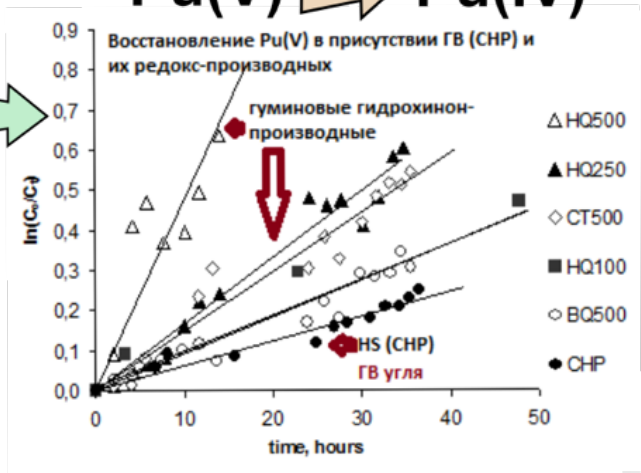


ИММОБИЛИЗАЦИЯ АКТИНИДОВ

Хиноидные производные



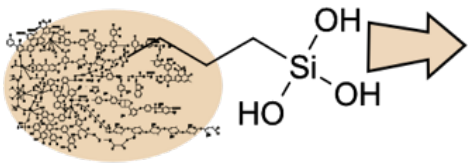
Pu(V) → Pu(IV)

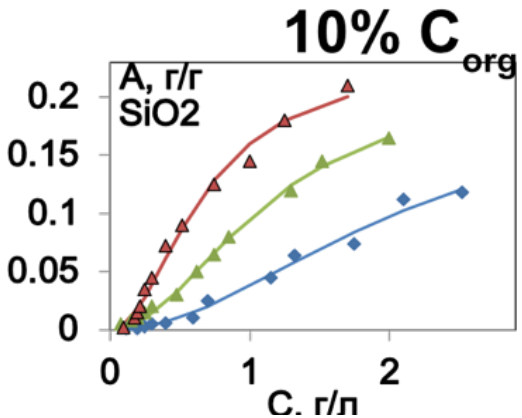


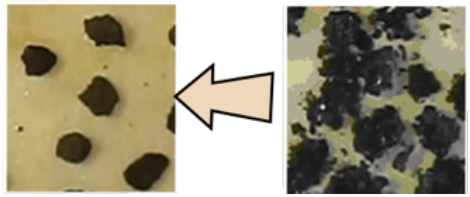
СЫРЬЕ: НЕТОПЛИВНЫЙ БУРЫЙ УГОЛЬ

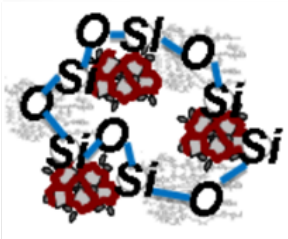
ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Силанольные производные









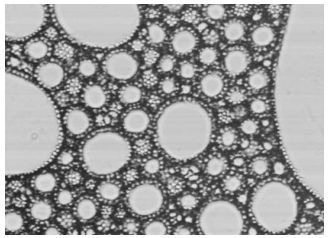
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

СОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ

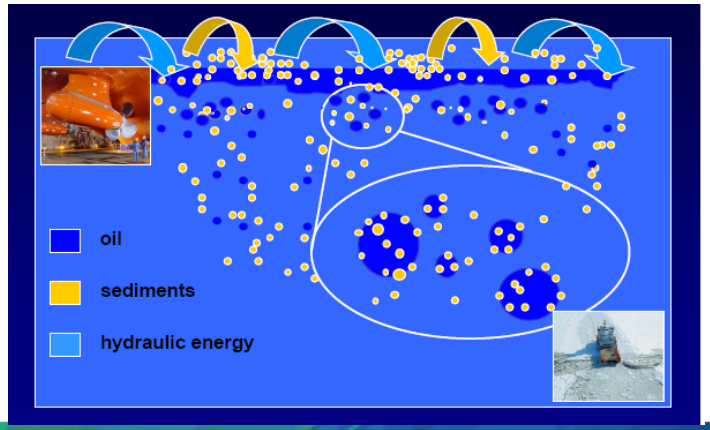
fppt.com

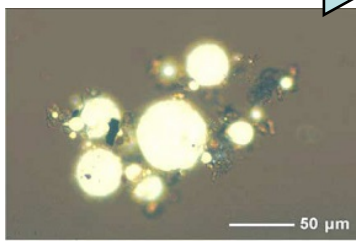
ПРИРОДОПОДОБНЫЕ МЕХАНИЗМЫ: ТВЕРДЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ

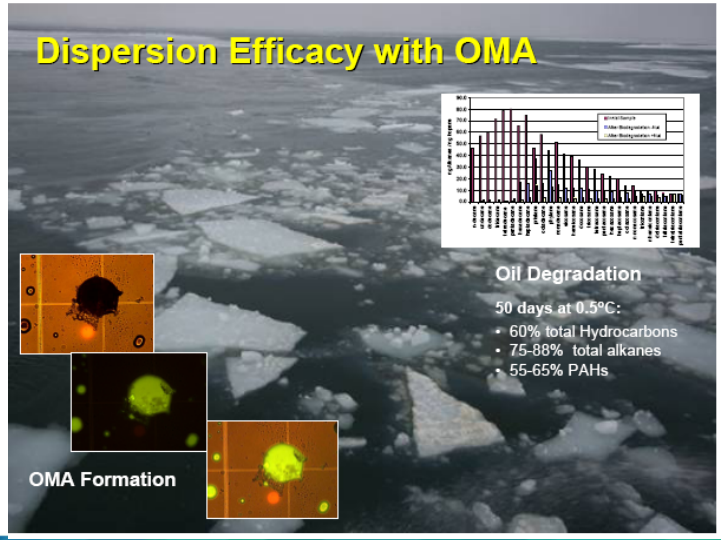
Залив Св. Лаврентия (Kenneth Lee, Канада)



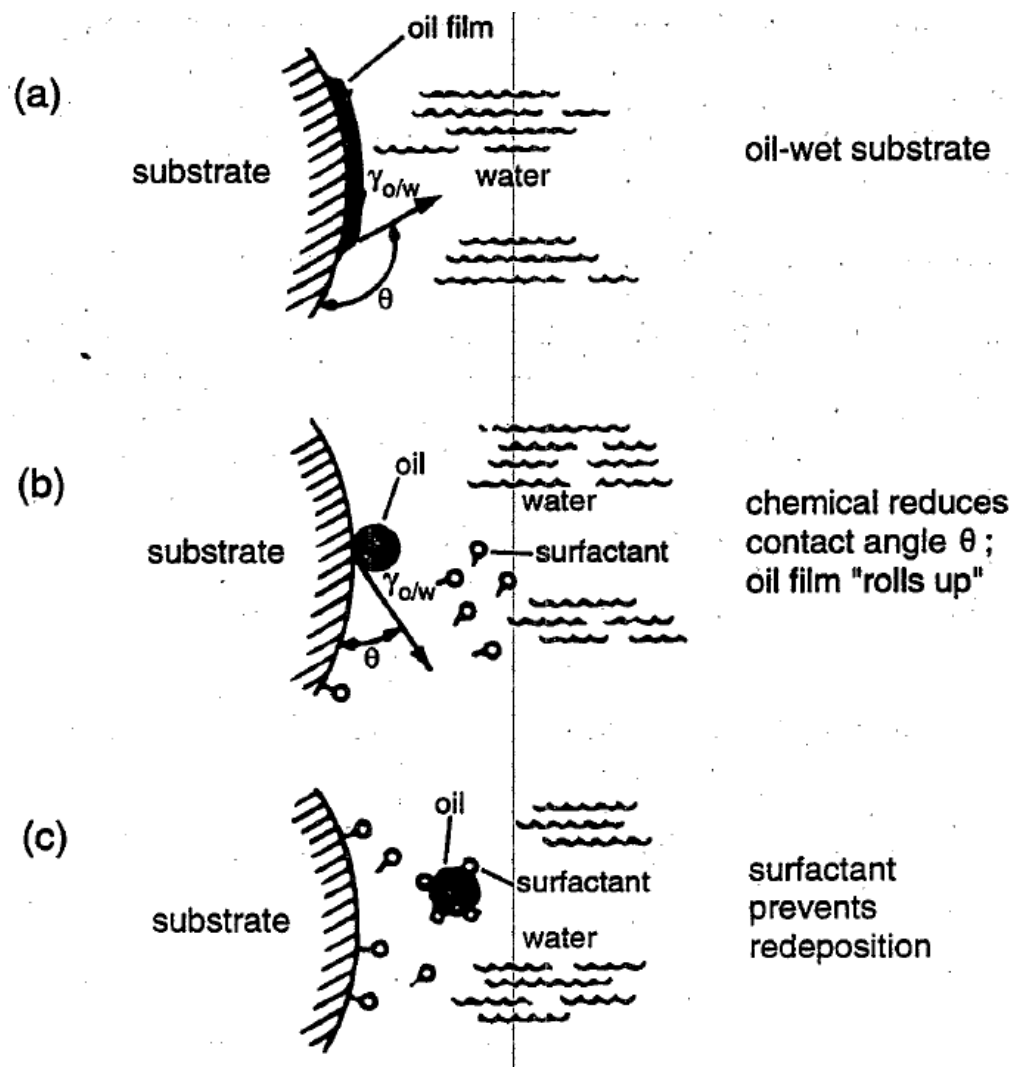
Модель ускоренного формирования нефтеминеральных агрегатов







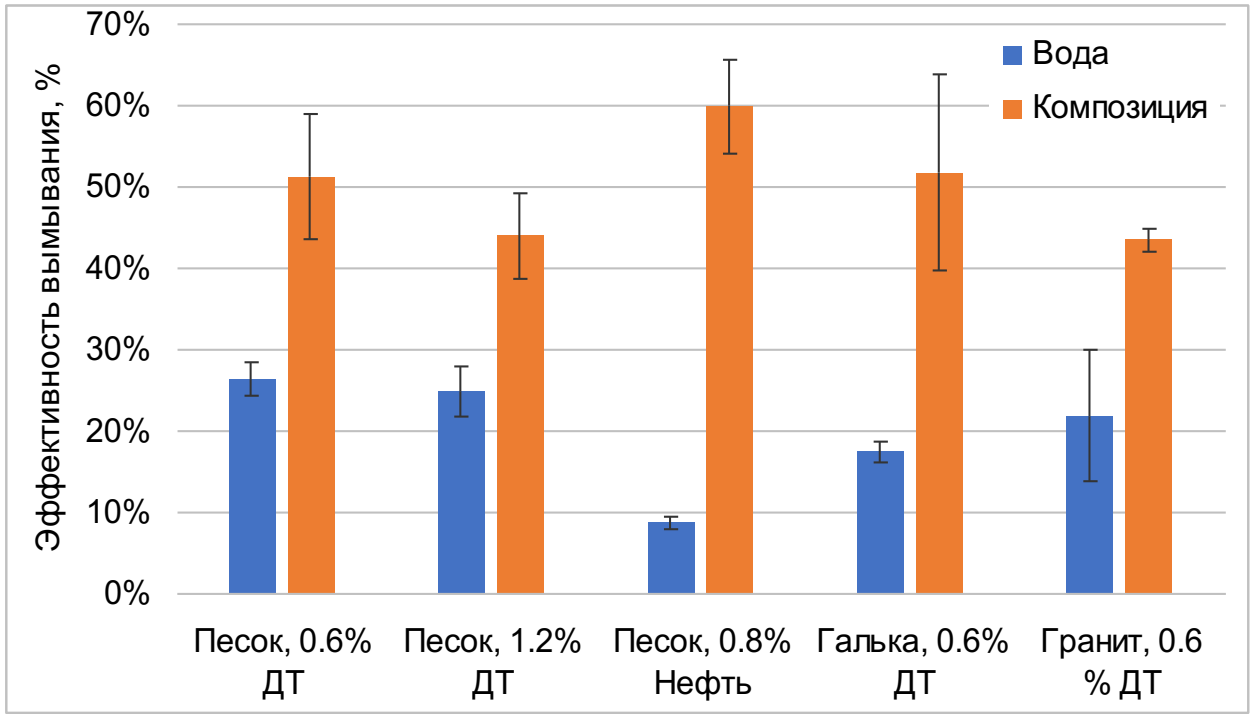
РАЗРАБОТКА ПРОМЫВНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТОВ: ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ



- Принцип действия промывных агентов: пленка на поверхности камней «поджимается» за счет действия ПАВ
- В случае разработанного состава отделяющаяся капля нефтяного углеводорода инкапсулируется в составе гуминово-бентонитной суспензии

fppt.com

ЛАБОРАТОРНЫЕ ТЕСТЫ: КАК ЭТО РАБОТАЕТ

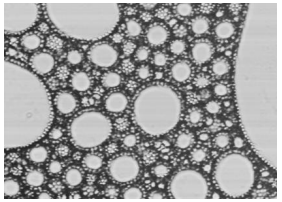


150 тестов выполнено в июле 2020 г, - подобрана оптимальная рецептура для дизельного топлива (ДТ) и легкой нефти

fppt.com

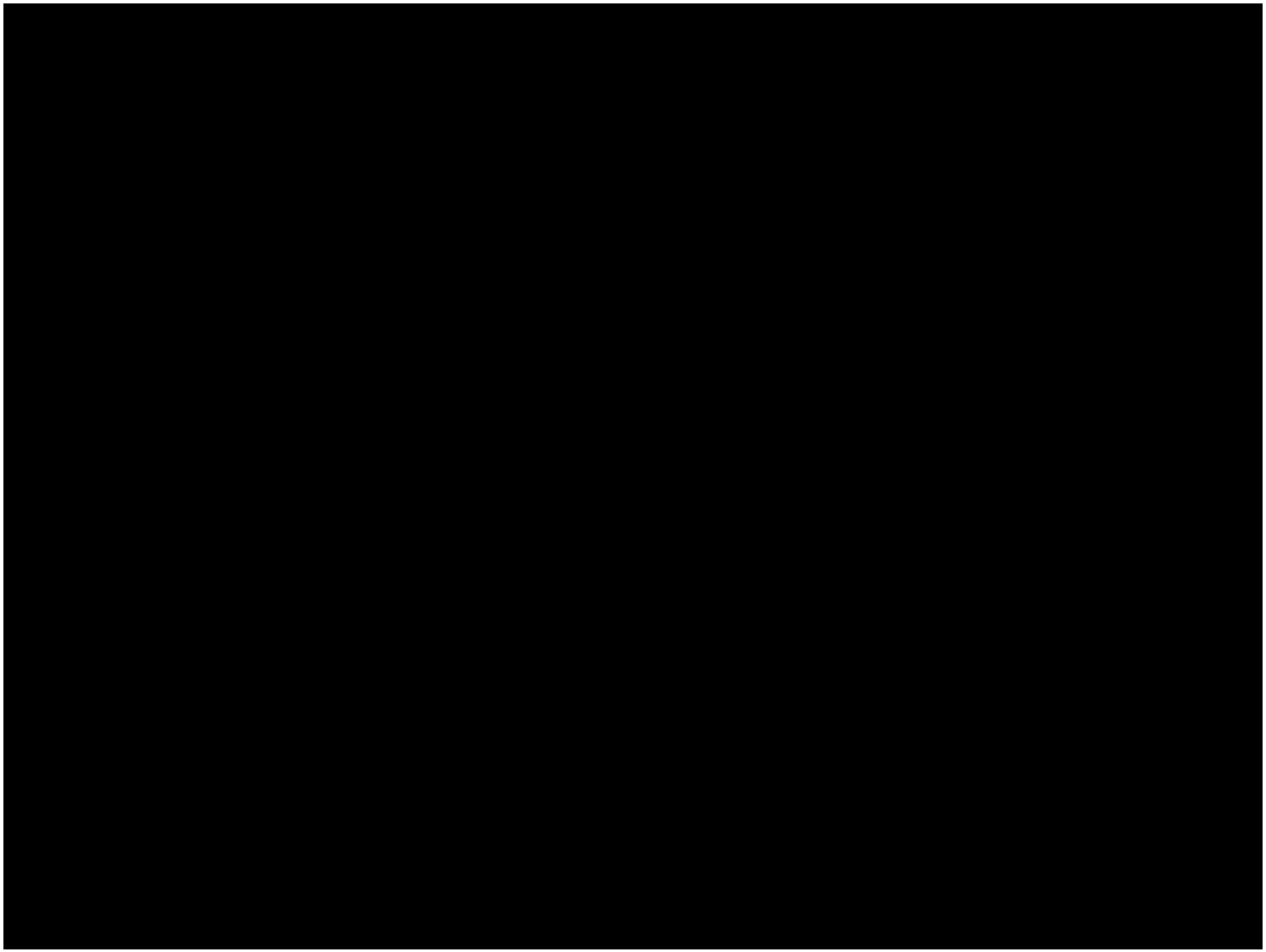
IN SITU ПРОМЫВКА ГУМИНОВО-БЕНТОНИТОВЫМИ СОСТАВАМИ (Опытные испытания, Норильск, 2020)

Инкапсулирование диз. топлива



fppt.com

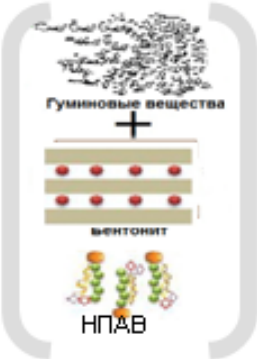
Принцип технологии



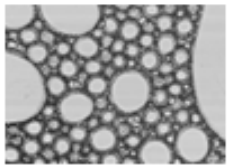
fppt.com

IN SITU ОЧИСТКА ГРУНТОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

Гуминово-бентонитовый промывной агент

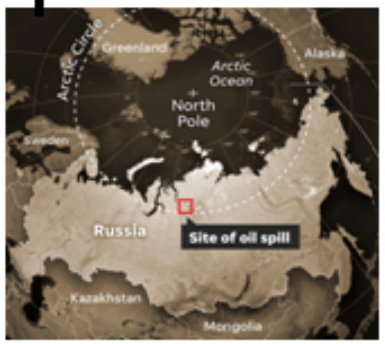


Инкапсулирование дизельного топлива



In situ очистка грунта

+



29.05.2020 – аварийный разлив дизельного топлива в Норильске (АО «НТЭК) – 21000 тонн

НОРНИКЕЛЬ

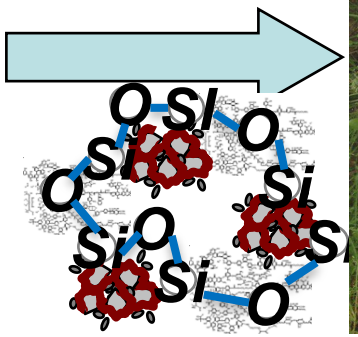
НОРИЛЬСКО-ТАЙМЫРСКАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ

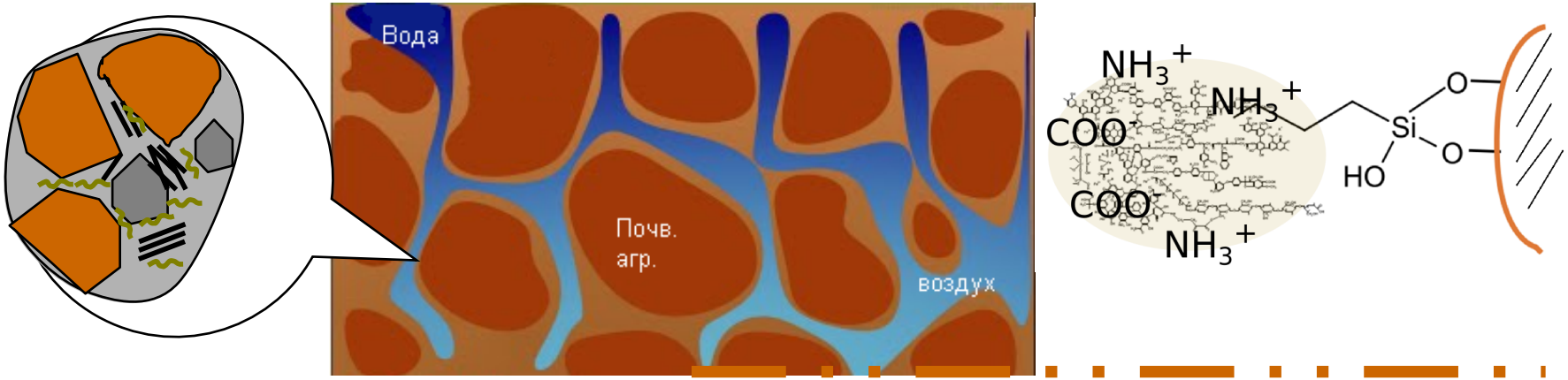
Новая технология in situ очистки грунта «под ключ»

Получила положительное заключение ГЭЭ 03.03.2022

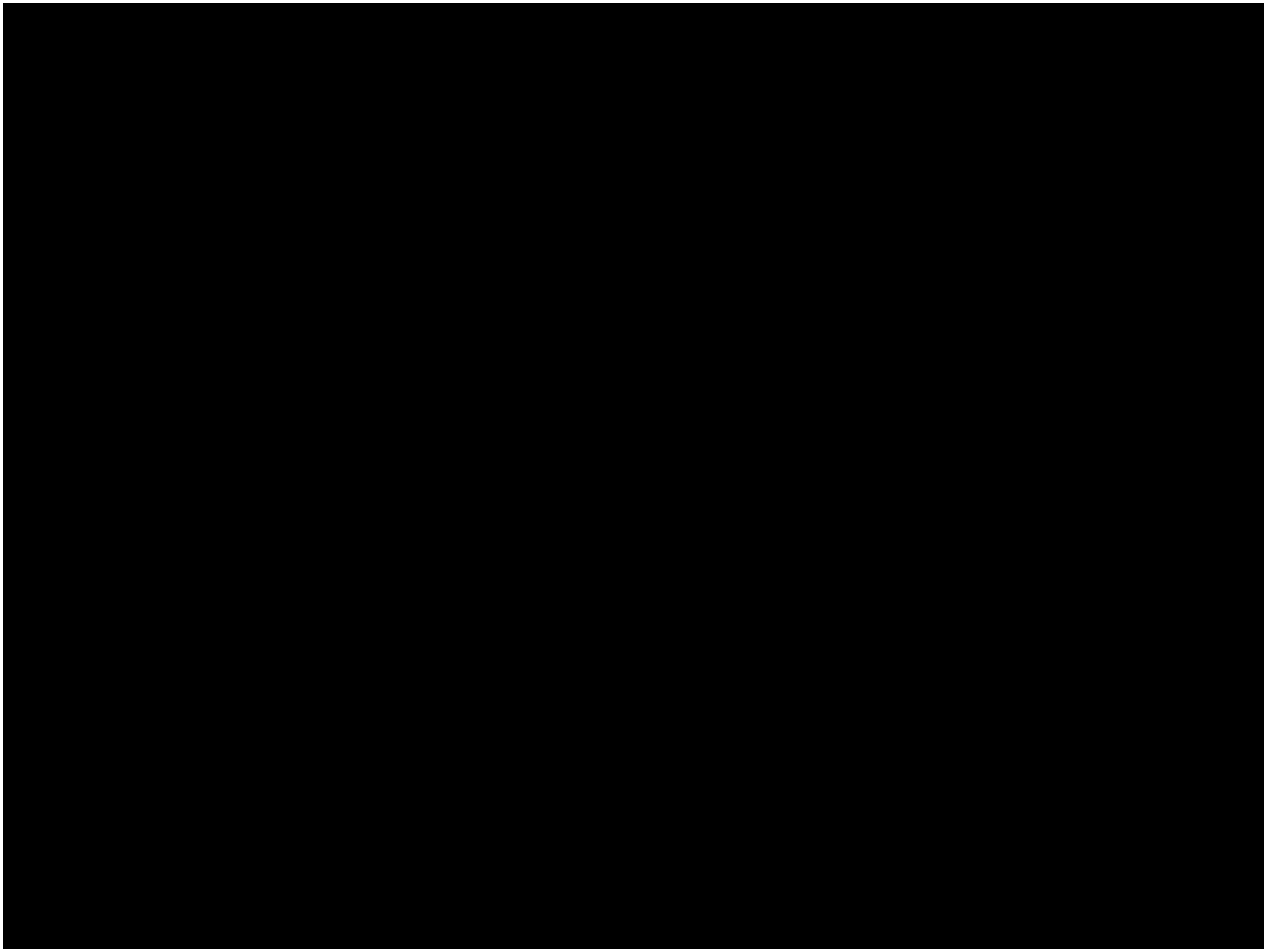
fppt.com

Ускоренное восстановление почв: кремнийгуминовые связующие





Принцип технологии



fppt.com

Создание многопрофильной экоадаптивной технологической платформы

Техническая рекультивация (Физ-хим методы)

Промывные агенты

Твердые диспергенты

Сорбенты

Мелиоранты

Биологическая рекультивация

Ускоренная биорекультивация

Фито-рекультивация

Расширение списка наилучших доступных технологий за счет ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РЕКУЛЬТИВАЦИИ -

СОЗДАНИЕ ЭКОАДАПТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ

fppt.com

НОВАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ: «ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭКОАДАПТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Введение в специализацию «Экологическая химия и экоадаптивные технологии»	**2**	**СПК-1, СПК-2, СПК-5**
Экологическая химия и экоадаптивные технологии	**4**	**СПК-1, СПК-2, СПК-3, СПК-4, СПК-6**
Биологические основы экологической химии	**2**	**СПК-1**
Экологическое нормирование и наилучшие доступные технологии	**2**	**СПК-5**
Анализ данных и методы машинного обучения в химии, материаловедении и экологии	**3**	**СПК-2, СПК-3, СПК-4**
Глобальное изменение климата и устойчивое развитие	**2**	**СПК-2**
Спецпрактикум	**4**	**СПК-1, СПК-2, СПК-3. СПК-4**
Семинар по специализации «Экологическая химия и экоадаптивные технологии»	**5**	**СПК-5, СПК-6**

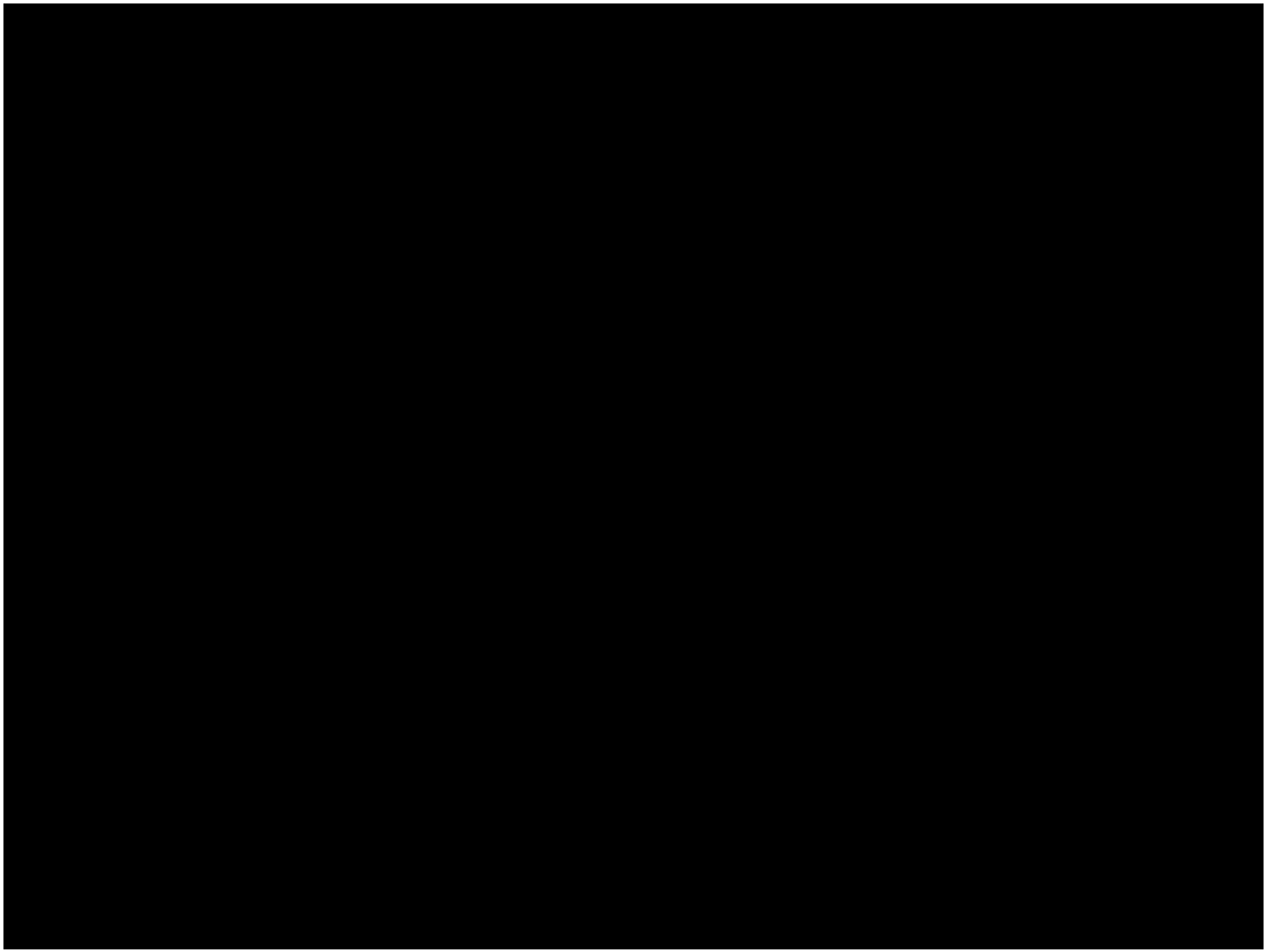
fppt.com

Дисциплины специализации по выбору

Химия гуминовых систем, экоадаптивные материалы и технологии[1]	4 з.е.[1]
Радиохимия окружающей среды и материалы для хранения ядерных отходов[1]	
Коллоидные системы и нанотехнологические решения для охраны окружающей среды[2]	3 з.е.[2]
Материалы для обеспечения безопасности техногенных систем[2]	
Аналитическая химия окружающей среды[3]	3 з.е.[3]
Масс-спектрометрические методы для сложных систем [3]	
Основы биосистем, экобиокатализ, экоадаптивных технологии[1]	3
«Зеленая» химия и промышленная экология[2]	
Обращение с отходами	2
Пестициды и экологические аспекты их применения	

fppt.com

Говорят студенты химфака МГУ



fppt.com

Благодарности

Спасибо за внимание!

fppt.com