

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КРИОЛОГИИ ЗЕМЛИ

УДК 624.138.9:551.345+502.654+574.64:597.447

**КОМПЛЕКСНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ КАРБАМИДНЫХ ПЕН
ДЛЯ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ НАРУШЕНИЙ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

В. Н. Феклистов

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, а/я 1230, Россия

Приводятся результаты применения твердых карбамидных пен для решения трех природоохранных задач: восстановления почвенно-растительного покрова, предупреждения тепловой деградации активного слоя мерзлоты и ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Многочисленные технические и агрофизические свойства карбамидных пен и разработанные нами технологии позволили применять их как комплексное средство для решения вышеупомянутых задач.

Применение твердых карбамидных пен для этих целей осуществлялось нами в течение ряда лет, как в лабораторных, так и в полунатурных полевых условиях. Мы проводили наблюдения на опытных площадках на Гыданском полуострове, которые предохраняли от тепловой деградации с помощью твердой карбамидной пены в течение более чем 10 лет. В условиях полуострова Ямал мы испытывали рекультивирующие свойства этих пен на площадках с нарушенным растительным покровом. Эти же твердые карбамидные пены успешно были применены на ряде объектов различных фирм для сбора разлитой нефти с поверхности воды.

Природоохранные задачи, твердая пена, мерзлота, деградация мерзлоты, растительный покров, фиторекультивация, нефтяное загрязнение водоемов

**COMPLEX APPLICATION OF SOLID CARBAMIDE FOAMS
FOR THE PREVENTION OF MAN-CAUSED EFFECTS ON THE ENVIRONMENT**

V. N. Feklistov

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P. O. box 1230, Russia

Results of application of solid carbamide foams are given for the solution of three nature-protection problems: revegetation, prevention of the thermal degradation of permafrost active layer, and liquidation of oil pollution from water surface.

Numerous technical and agrophysical properties of solid carbamide foams and developed technologies allowed us to apply these foams as complex means for the solution of the above-mentioned problems.

We have used the solid carbamide foams for these purposes during a number of years in the laboratory as well as in field scaled-down environment. We have carried out observations on the Gydanskii peninsula sites, which were protected from a thermal degradation by solid carbamide foams for more than 10 years. In the conditions of the Yamal peninsula the revegetation properties of these foams were tested on sites with disturbed vegetation cover. Solid carbamide foams have been successfully applied by a number of firms for harvesting oil from water surface.

Nature-protection problems, solid foam, permafrost, permafrost degradation, vegetable cover, phytorevegetation, water oil pollution

ВВЕДЕНИЕ

Большинство осваиваемых в настоящее время нефтяных и газовых месторождений России расположено на Севере, в зоне вечной мерзлоты. Хозяйственная деятельность человека по освоению этих районов неизбежно приводит к негативному воздействию на окружающую среду. С учетом характера этой деятельности и природно-климатических условий региона можно выделить три основ-

ных вида техногенных нарушений окружающей среды: 1. Уничтожение почвенно-растительного покрова. 2. Тепловая деградация деятельного слоя мерзлоты. 3. Загрязнение территорий и акваторий нефтепродуктами.

Эти нарушения взаимосвязаны и взаимообусловлены. Действительно, уничтожение растительно-почвенного покрова влечет за собой термо-

эрозионные процессы в верхнем слое мерзлоты. Это приводит к изменению ландшафта и к неустойчивости различных инженерных линейных сооружений, что предопределяет аварийность на магистральных трубопроводах. Аварии на трубопроводах ведут к загрязнению нефтепродуктами окружающей среды и к дополнительному уничтожению растительности и т. д.

Нами сделана попытка найти комплексное технологическое средство для предупреждения и ликвидации перечисленных выше техногенных нарушений в окружающей среде. Наш выбор остановился на твердых пенах, которые получают из карбамидоформальдегидных смол.

Свойства этих пен нами изучались на протяжении многих десятков лет. Проведенные нами лабораторные и полевые испытания показали, что твердые карбамидные пены можно успешно применять для предупреждения трех вышеперечисленных видов техногенных нарушений в окружающей среде.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Сформулированные выше задачи весьма разноплановые, и решение их требует разработки специфических методов и средств. До сих пор не существовало единого подхода к решению этой проблемы.

Нами предложено использование карбамидных пен, так как они обладают следующими многочисленными ценными физико-техническими и агрофизическими свойствами.

1. Могут быть длительно и эффективно использованы для предупреждения растепления нарушенного деятельного слоя вечной мерзлоты.

2. При внесении в нарушенный почвенный слой эти пены оказывают мульчирующее и удобряющее действие на растительный покров, способствуя быстрому и надежному его восстановлению.

3. Эти пены в воздушно-сухом состоянии обладают аномально высокими сорбционными свойствами относительно нефти и нефтепродуктов.

Именно эти свойства карбамидных пен определяют универсальность и комплексность их применения в решении упомянутых задач.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПЕН

Принципиальная возможность использования карбамидных пен в решении поставленных задач основана не только на их соответствующих свойствах, но и на технологических особенностях процесса их производства.

Разработанный нами материал представляет собой механическую систему из пузырьков воздуха, разделенных твердыми полимерными пленками. Первоначально пена получается в жидком виде, но по истечении нескольких минут жидкие пленки превращаются в твердые за счет протека-

Таблица 1. Физико-технические характеристики карбамидной пены

Наименование технической характеристики	Значение
Кратность вспенивания, ед.	8–40
Плотность в воздушно-сухом состоянии, кг/м ³	5–30
Прочность на сжатие при 10 % деформации, МПа	0,005–0,025
Коэффициент теплопроводности в воздушно-сухом состоянии, Вт/(м·К)	0,03–0,04
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1340
Количество открытых пор, не менее %	80
Гигроскопичность (за 24 ч при 98 % относительной влажности воздуха), % вес., не более	10
Водопоглощение (за 24 ч при полном погружении), % вес., не более	100
Показатель горючести	118
Рабочий диапазон температур, °С	–50...+100
pH водной вытяжки	7–5

ния в них химической реакции полимеризации. Технологически карбамидную пену получают с помощью принудительного вспенивания сжатым воздухом водного 30 % раствора карбамидной смолы и последующего ввода в нее слабо концентрированного раствора минеральной кислоты (ортофосфорной или соляной). Основные характеристики твердых карбамидных пен приведены в табл. 1.

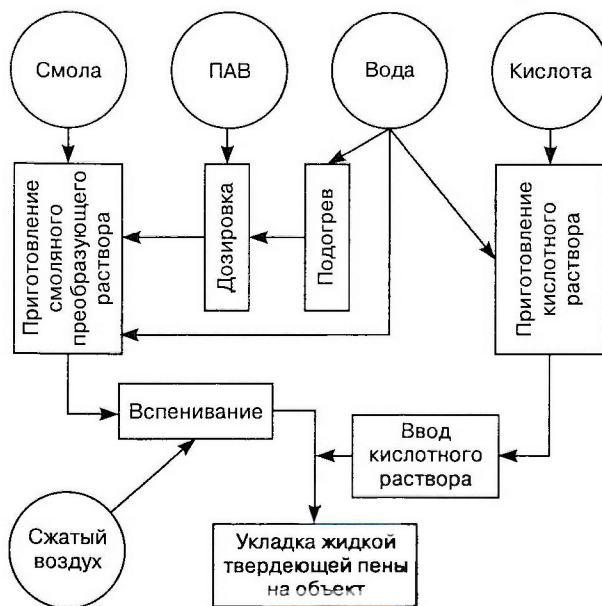


Рис. 1. Технологическая блок-схема получения твердой карбамидной пены.

ПАВ — поверхностно-активное вещество.

Применение твердых пен для всех поставленных задач осуществляется в полевых условиях. Причем устройство и применяемое сырье однотипны, варьируются лишь структурно-механические характеристики применяемой пены и технологические операции, связанные со спецификой осуществляемых работ [Feklistov, Rusakov, 1996; Валеева, Феклистов, 1999; Феклистов и др., 1994]. Технологическая блок-схема получения твердых карбамидных пен приведена на рис. 1.

**ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПЕН
ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ МЕЛИОРАЦИИ ГРУНТОВ**

Проведение в тепловой мелиорации грунтов вызвано потребностями практики. В южных районах Сибири и Дальнего Востока России необходимо защищать грунты от промерзания при их зимней разработке. В северных районах остро стоит задача предупреждения растепления деятельного слоя мерзлоты в связи с исчезновением растительного покрова в результате техногенного воздействия на него.

Использование пен для тепловой мелиорации грунтов основывается на их высоких теплоизолирующих свойствах, технологической легкости получения, дешевизне и экологической безопасности.

Вопросы применения твердых пен для предупреждения промерзания грунтов достаточно полно изложены в ряде работ, например [Ткачевский и др., 1973; Феклистов и др., 1981].

Рассмотрим применение твердых пен для предупреждения летнего протаивания мерзлых грунтов, которое на практике проводилось нами с 1988 г. в условиях Гыданского полуострова на специальном стационаре.

Основная теплофизическая характеристика твердых пен — это низкий коэффициент теплопро-

водности в воздушно-сухом состоянии. Однако при тепловой мелиорации мерзлых грунтов с помощью пен нельзя считать неизменным коэффициент теплопроводности последних. Это связано с тем, что пена при эксплуатации подвергается воздействию окружающей среды: претерпевает увлажнение и сушку, нагрев и охлаждение, замерзание и оттаивание.

Практика использования пен в условиях Крайнего Севера показала, что они могут находиться в сильно увлажненном состоянии при положительных температурах и иметь повышенную льдистость при отрицательных. Нашими длительными полевыми испытаниями на Гыданском полуострове зафиксированы влажности пен до 6000 % вес. Определение влияния воды и льда в пене на ее коэффициент теплопроводности представлено в работе [Feklistov et al., 1996].

Физико-технические свойства карбамидных пен в процессе их эксплуатации в реальных условиях в течение ряда лет показаны в табл. 2, согласно данным работы [Звягин и др., 1993].

Для иллюстрации теплозащитных свойств укрытий из карбамидных пен на рис. 2 приведены

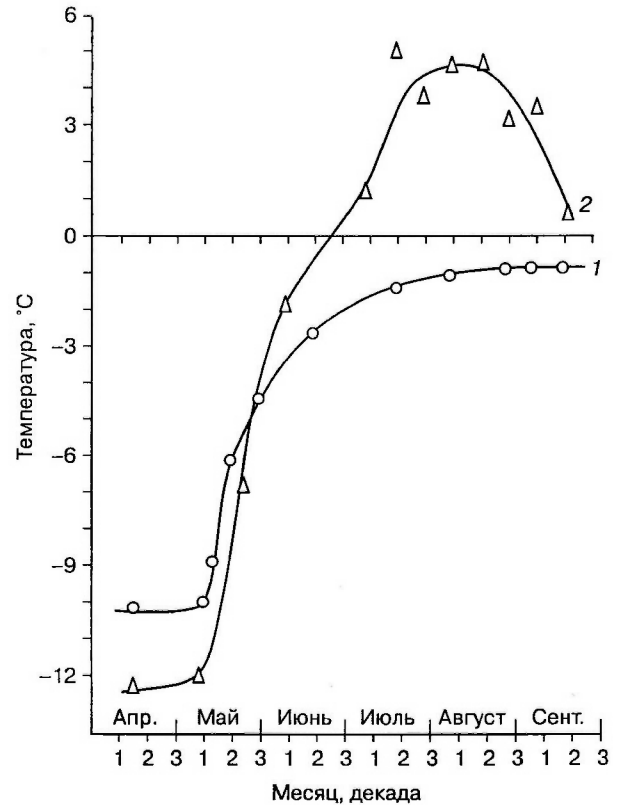


Таблица 2. Изменение свойств карбамидной пены с течением времени в натуральных условиях

Параметр	Продолжительность эксперимента		
	1 год	2 года	3 года
Теплопроводность, Вт/(м·К)			
талая почва	0,05	0,08	0,1
мерзлая	0,40	0,55	1,2
Усадка			
абсолютная, мм	10	20	20
относительная, %	5	15	25
Влажность (льдистость), мас. %			
талая почва	250	300	350
мерзлая	3000	4500	6000
Наличие трещин на поверхности массива пены	Не наблюдаются	Шириной до 1 см, глубиной 5–10 см	Шириной до 2 см, глубиной на всю толщину экраны — 25 см

Рис. 2. Изменение температуры в фиксированном слое грунта на экспериментальных площадках (стационар ВСЕГИНГЕО, Гыданский полуостров, 1989 г.).

1 — непосредственно под слоем пены толщиной 20 см, 2 — под растительным покровом на глубине 15 см.

результаты полевых испытаний. Видно, что температура грунта под растительным покровом повышалась до +5 °С, в то время как под слоем пены оставалась отрицательной в течение всего летнего периода. Полученные результаты позволили сделать вывод, что карбамидные пены являются эффективным средством защиты мерзлых грунтов от растепления в летний период в условиях Крайнего Севера.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА

Растительный покров на Крайнем Севере играет важную регулирующую роль с общеэкологических позиций. Это не только кормовая база для животных, но и регулятор термодинамического равновесия между атмосферой и мерзлотой. Исчезновение растительного покрова смещает это равновесие в сторону разрушения сложившихся природных ландшафтов из-за развития термоэрозионных процессов.

Из-за крайне слабой возобновляемости почвенно-растительного покрова в условиях Арктической тундры процесс его самопроизвольного восстановления крайне затруднителен и продолжителен по времени. В силу этого целесообразно осуществлять искусственную фиторекультивацию нарушенных земель.

В последние годы для улучшения свойств почв и повышения урожайности сельскохозяйственных культур стали часто применять, особенно за рубежом, вспененные материалы, в том числе и карбамидные пены [Михайлина, 1973; Kullman, 1982]. Лидерами в этом являются ФРГ и Великобритания.

Нами сделана попытка использовать карбамидные пены для восстановления растительного покрова на Крайнем Севере. Наш выбор обосновывается целым рядом ценных агрофизических свойств этих пен: они медленно выделяют в почву азот, имеют открыто-пористую структуру (до 90 % открытых пор), обладают высокой влагоудерживающей способностью, биологической инертностью, теплоизолирующей способностью, низкой механической прочностью.

Мульчирующая способность карбамидных пен нами оценивалась по двум показателям: по снижению плотности и по повышению влагоемкости субстрата пена-грунт. Искусственный субстрат пена-грунт готовился путем приготовления механической смеси из измельченной в крошку пены и кварцевого песка.

Исходя из аддитивного сложения компонентов механической смеси, можно рассчитать плотность получаемого субстрата по соотношению:

$$\rho_c = \rho_n C_n + \rho_r(1 - C_n), \quad (1)$$

где ρ_c — плотность субстрата, кг/м³; ρ_n — плотность твердой пены, кг/м³; ρ_r — плотность грунта (песка в нашем случае), кг/м³; C_n — объемная доля пены в субстрате.

Влагоудерживающую способность вычисляли по стандартной методике, при этом конечный вес влажного субстрата определяли сразу после прекращения свободного стока воды из него.

Данные по изменению плотности и влагоудерживающей способности субстрата, в зависимости от объемной доли в нем пены, приведены на рис. 3. Видно, что фактическая плотность субстрата оказывается несколько выше расчетной, очевидно, из-за некоторого смятия измельченных пенных крошек. Данные рисунка показывают существенное влияние пены на повышение влагоудерживающей способности субстрата.

Выявленный ряд положительных агрофизических свойств твердых пен потребовал опытной проверки их фиторекультивирующей способности сначала в лабораторных, а затем и в полевых условиях.

Фиторекультивирующая способность пен оценивалась по двум признакам: а) по стимулирующей способности к восстановлению почвенно-растительного покрова; б) по воздействию пен на окружающую среду.

Наблюдения за растениями (злаками), выращенными на нарушенных почвах и пено-почвенных субстратах в лабораторных и полевых условиях показали, что внесение пены усиливает на 30–35 % рост и развитие корневых систем, образование фитомассы, скорость вегетации, образование

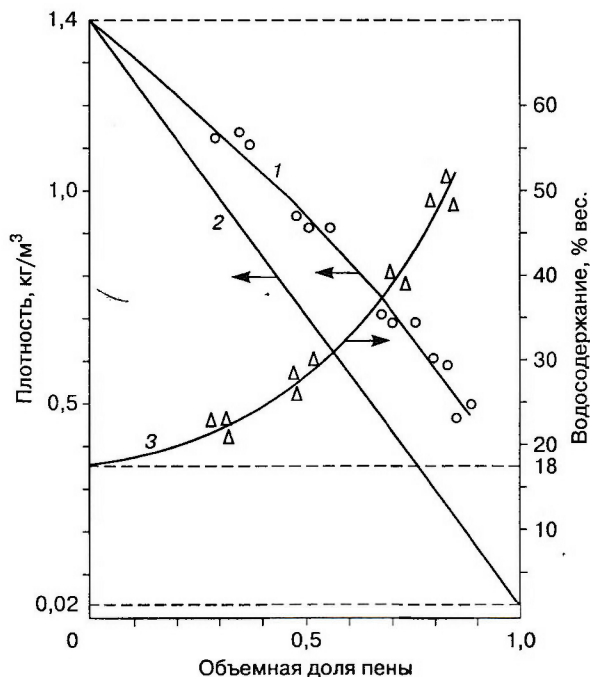


Рис. 3. Изменение плотности и влагосодержания искусственного субстрата „пена-песок“.

1 — плотность субстрата, 2 — его расчетная плотность, 3 — влагосодержание субстрата.

генеративных органов, накопление гумуса в почве, зимостойкость растений [Валева, Феклистов, 1999].

На основании проведенных лабораторных и натуральных испытаний карбамидных пен в качестве фиторекультивирующего средства нарушенных (обесструктуренных) почв сделаны следующие выводы.

— Карбамидные пены не обладают выраженным токсическим действием на биоту.

— Пену перед внесением необходимо измельчать (диаметр частиц до 10 мм) и вносить в поверхностный слой почвы (10–15 см).

— Оптимальное количество пены для внесения составляет 2,0–2,5 кг/м³.

— При использовании пен исключается необходимость внесения удобрений, сохраняется потребность только в соединениях калия.

— Наилучшие результаты в восстановлении нарушенных почв Ямала получены при использовании лисохвоста и овсяницы.

ЛИКВИДАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Актуальность проблемы ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности территорий и акваторий не вызывает сомнений. Наш многолетний опыт изучения твердых карбамидных пен позволил нам установить замечательное их свойство избирательно сорбировать нефтепродукты с поверхности воды с аномально высокими значениями нефтеемкости. Аномально высокие сорбирующие свойства этих пен объясняются их особыми физическими и структурными характеристиками.

Нами установлено, что карбамидная пена в воздушно-сухом состоянии имеет открыто-пористую структуру, так как до 90 % пленок и каналов полимерного каркаса в результате процесса деструкции оказываются разорванными. Причем чем меньше кажущаяся плотность пены, тем более открыто-пористой она становится, и ее сорбционные свойства улучшаются. При этом малый размер пор (порядка 100 мкм) и хорошая смачиваемость полимерного каркаса нефтепродуктами — угол смачивания 25° (для воды угол смачивания — 100°) — объясняют хорошие сорбционные и избирательные свойства данного материала.

Высокие значения сорбционной емкости карбамидных пен достигаются за счет их низкой объемной плотности. Теоретически возможная максимальная сорбционная емкость определяется из условия, что достигается 100 % заполнение нефтью открытого порового пространства пены.

Согласно определению сорбционной емкости, будем иметь:

$$A = G_n / G_p = V_n \rho_n / V_p \rho_p = v_n \rho_n / \rho_p, \quad (2)$$

где G_n и G_p , V_n и V_p , ρ_n и ρ_p — соответственно вес, объем, плотность нефти и пены; v_n — объемная доля сорбированной нефти в пене.

Несложно выразить объемные доли полимерного каркаса v_k и воздуха v_b в объеме пены через плотности составляющих фаз и самой пены:

$$v_k = (\rho_p - \rho_b) / (\rho_k - \rho_b), \quad (3)$$

$$v_b = (\rho_k - \rho_p) / (\rho_k - \rho_b), \quad (4)$$

где ρ_b и ρ_k — плотности воздуха и полимерного каркаса.

Очевидно, что при достижении максимальной сорбционной емкости объем воздуха в сорбенте должен заместиться объемом сорбированной нефти, т. е.:

$$v_n = v_b = 1 - v_k, \quad (5)$$

где v_n — объемная доля нефти в пене, v_b — объемная доля воздуха в пене, v_k — объемная доля полимерного каркаса в пене.

Подставляя (3) в (5), а затем (5) в (2), после несложных преобразований находим теоретически возможное значение максимальной сорбционной емкости пены:

$$A_{\max} = (\rho_k - \rho_p) \rho_n / (\rho_k - \rho_b) \rho_p. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что уже при $\rho_n = 10$ кг/м³ можно получить $A_{\max} = 90$ г/г. Технология получения карбамидных пен позволяет достигнуть значений плотности порядка 5 кг/м³, таким образом, значение сорбционной емкости может быть порядка 180 г/г, что не достижимо ни одним из существующих сорбентов. Кинетика сорбирования нефти карбамидной пеной с поверхности воды приведена на рис. 4.

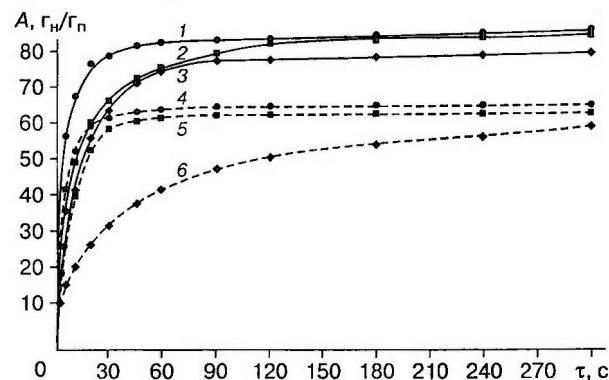


Рис. 4. Кинетика сорбирования нефти твердой карбамидной пеной.

$$\rho_n = 10 \text{ кг/м}^3 \begin{cases} 1 - v_n = 10 \text{ cSt} \\ 2 - v_n = 39,6 \text{ cSt} \\ 3 - v_n = 76,7 \text{ cSt} \end{cases}$$

$$\rho_n = 15 \text{ кг/м}^3 \begin{cases} 4 - v_n = 10 \text{ cSt} \\ 5 - v_n = 39,6 \text{ cSt} \\ 6 - v_n = 76,7 \text{ cSt} \end{cases}$$

где cSt — единица измерения кинематической вязкости жидкостей „сантистокс“.

С помощью карбамидной пены можно собирать с поверхности водоемов нефтяные загрязнения толщиной более 0,1 мм. Расход пены при этом составит 12—18 кг на 1 т разлитой нефти. Учитывая, что пену наносят на пленку разлитой нефти и она избирательно впитывает нефть, а не воду, вымывание формальдегида из пены крайне затруднено. Поэтому при обработке нефтяных загрязнений пеной концентрации по формальдегиду в воде не превышают допустимых. Экологические аспекты применения карбамидных пеносорбентов подробно изложены в нашей работе [Феклистов, Михайлова, 2000].

ВЫВОДЫ

Твердые карбамидные пены создают реальные предпосылки для эффективного и экономически выгодного решения ряда экологических задач при хозяйственном освоении территорий Крайнего Севера.

Твердые карбамидные пены могут быть успешно использованы для восстановления почвенно-растительного покрова, предупреждения тепловой деградации деятельного слоя и ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Литература

Валеева Э.И., Феклистов В.Н. Фиторекультивация нарушенных земель на Крайнем Севере с помощью карбамидных пен // Криосфера Земли, 1999, т. III, № 4, с. 78—83.

Звягин В.В., Мельников В.П., Русаков Н.Л., Феклистов В.Н. К оценке эффективности пенных экранов при тепловой мелиорации криолитозоны // Докл. РАН, 1993, т. 330, № 6, с. 778—781.

Михайлина В.И. Применение полимеров в сельском хозяйстве. М., ВНИИТЭИСХ, 1973, 124 с.

Ткачевский И.Д., Филиппов Г.С., Рябов В.М. Покрытие из быстротвердеющего пенопласта для предохранения грунта от промерзания // Транспортное строительство, 1973, № 9, с. 5—7.

Феклистов В.Н., Канн К.Б., Дружинин С.А. и др. Практика применения пеногенерирующих установок для защиты грунтов от промерзания // Обмен опытом в строительстве. М., ЦНИИИАтоминформ, 1981, № 4—5, с. 145—146.

Феклистов В.Н., Мелиев Б.У., Антипов В.Н., Уфуков П.П. Разработка технологии очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений пенными сорбентами // Трубопроводный транспорт нефти, 1994, № 9, с. 27—29.

Феклистов В.Н., Михайлова Л.В. Экологические аспекты применения пенных сорбентов для очистки акваторий от нефтяных загрязнений // Водные ресурсы, 2000, т. 27, № 5, с. 623—628.

Kullman A. Synthetische Redenverbesserungsmittel. Berlin, VEB deutscher Landwirtschaftsverl, 1982, 177 s.

Feklistov V.N., Rusakov N.L. Application of foam insulation for remediation of degraded permafrost // J. Cold Regions Science and Technology, 1996, No. 24, p. 205—212.

Feklistov V.N., Melnikov V.P., Nesterov A.N. Determination of thermal properties of foam covers used for remediation of degraded permafrost // Thermal Engineering and Sciences for Cold Regions: Proc. of the 5th Intern. Symp. (Ottawa, Canada, May 19—22). 1996, p. 368—372.

Поступила в редакцию
20 сентября 2003 г.