

Д. А. Плотников

ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», г. Макеевка

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ШАХТНЫХ САМОСПАСАТЕЛЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ШАХТНОЙ ВОДЫ

Рассматривается проблема образования отходов шахтных самоспасателей на химически связанном кислороде, содержащих надпероксид калия. Скопление данных отходов (III класса опасности) является высокоопасным и токсичным для человека и окружающей среды. Проведен анализ и дана характеристика существующих способов утилизации регенеративного продукта, определены их достоинства и недостатки. Исследована возможность использования регенеративного продукта ОКЧ-3 для умягчения шахтной воды. Приведены показатели минерализации, общей жесткости и щелочности шахтной воды (шахт им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина) после обработки регенеративным продуктом ОКЧ-3 отходов самоспасателей.

Ключевые слова: шахтный самоспасатель, утилизация отходов, регенеративный продукт, надпероксид калия, шахтная вода

Постановка проблемы

Основной частью комплексной системы жизнеобеспечения в закрытых пространствах являются системы регенерации воздуха по содержанию кислорода и диоксида углерода, которые можно разделить на две группы, принципиально отличающиеся друг от друга: регенерационные системы с применением сжатого кислорода и кислорода, полученного химическим путем. В качестве источников химически связанного кислорода, как правило, применяются надпероксиды калия или натрия, сформованные в виде гранул, таблеток или блоков из механических смесей порошков. Регенеративные продукты на химически связанном кислороде (ХСК) широко применяются в качестве средств индивидуальной и коллективной защиты в непригодной для дыхания среде в различных областях: угледобыча, флот, авиация, космос, пожарные, горные службы спасения и т. д. [1]. Средства химической регенерации воздуха предназначены для восстановления его состава по содержанию кислорода и диоксида углерода в системах жизнеобеспечения замкнутого цикла.

Широкое направление использования регенеративного продукта – в качестве средства с химически связанным кислородом для шахтных самоспасателей (ШСС) таких как «1РVM KS», «ШСС-1», «СИ-30» и др. (рисунок 1). Они используются для защиты органов дыхания и зрения на определенный период времени в случае чрезвычайной ситуации: при эвакуации подземного персонала время работы составляет 30–60 мин, при неподвижном ожидании помощи – до 180 мин. Система самоспасения подземного персонала шахт в аварийных ситуациях представляет собой совокупность технических средств и организационных мероприятий, направленных на обеспечение безопасных условий при выходе подземного персонала из выработок с непригодной для дыхания средой, или пребывание в них до восстановления нормального режима проветривания [1].

Цель

Целью работы является использование утилизации отходов самоспасателей для приготовления подпиточной воды для хозяйственных нужд.

Изложение основного материала исследования

Самоспасатели на ХСК получили широкое распространение не только в странах СНГ, их так же используют в США, Германии, ЮАР, Перу и других странах [2]. В Донецкой обла-

сти ШСС производится одним предприятием – ООО «Интеркод» (Донецкий завод горноспасательной аппаратуры). В качестве вещества, регенерирующего кислород, в основном используются кислородсодержащие продукты на основе надпероксида калия (KO_2), поскольку он обладает способностью удалять из воздуха CO_2 и пары воды, а также одновременно генерировать большое количество кислорода [3]. Состав кислородсодержащего продукта ОКЧ-3: надпероксид калия (KO_2) – не менее 85 %; известь (CaO) – 11–15 %; асбест хризотилловый [$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot \text{OH}$] – 1,5–2,5 %» [3].



Рисунок 1 – Самоспасатель изолирующий ШСС-1

Гарантийный срок службы ШСС составляет 5 лет, по истечении которого его необходимо утилизировать либо обезвредить. По данным Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» в ДНР существует потребность в утилизации порядка 10 тонн ШСС ежегодно. Несмотря на потребность утилизации такого количества кислородсодержащего продукта ОКЧ-3, утилизации отходов ШСС в настоящее время не применяется [1]. Исследования по поиску оптимального способа утилизации или обезвреживания не проводилось, кроме того отработанные самоспасатели и регенеративный продукт, несмотря на многолетнюю практику их применения, внесены в Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) в качестве отдельных видов отходов только в 2016 г. [4].

В настоящее время производители ШСС регламентируют необходимость утилизации отработавших свой срок и использованных ШСС в инструкциях по эксплуатации. Регламентируется необходимость передачи их в специализированные организации, имеющие лицензию и аккредитацию завода-изготовителя (в ДНР на 2020 г. такие организации отсутствуют). Отсутствуют способы утилизации, либо обезвреживания регенеративного продукта, который является высокоопасным веществом. На сегодняшний день основным способом утилизации ШСС является разборка на составные части с последующей утилизацией или обезвреживанием вторичных отходов (регенеративного продукта, металлических, резиновых, пластиковых и тканевых частей). Анализ литературных источников по вопросам утилизации самоспасателей позволил выделить основные способы, выявить их проблемы и недостатки, которые отображены в таблице 1 [5].

При выборе методов обезвреживания следует учитывать, что любые действия с регенеративным продуктом представляют большую опасность вследствие его высокой реакционной способности и токсичности для человека и окружающей среды. Он способен самовоспламениться, впитывать воду из воздуха и превращаться в высококонцентрированную калийную щелочь, содержащую большое количество остаточного кислорода и углекислого газа, которые выделяются при взаимодействии с воздухом или при растворении. В настоящее время наиболее распространены следующие схемы утилизации:

– повторное использование регенеративного продукта, если установлено, что средство защиты не подвергалось использованию и находится в неповрежденной герметичной заводской упаковке [6];

– обезвреживание регенеративного продукта путем нейтрализации его токсичных компонентов в растворе кислоты. Регенеративный продукт аккуратно засыпают в емкость, наполненную слабым водным раствором кислоты, контролируя уровень pH. По достижении уровня pH 6,5–8,5 сливают в промышленную канализацию, которая выходит на очистные сооружения кислых стоков. Обезвреживание проводят слабыми растворами соляной, уксусной, серной или азотной кислотами.

Таблица 1 – Перспективные направления применения препаратов на основе надпероксида калия

Вещество	Область применения	Направления применения
Надпероксид калия KO ₂	Промышленность	1. Композиции герметических составов. 2. Отбелка целлюлозосодержащих материалов. 3. Источник кислорода в металлургии. 4. Щелочной агент при обесцвечивании
	Сельское хозяйство	1. Ускорение процесса перегнивания. 2. Аэрация (оксидация) почвы. 3. Улучшение прорастания корней. 4. Ускорение адаптации пересаженных растений
	Решение военно-прикладных задач	1. Детоксикация и утилизация токсичных химикатов. 2. Ремедиация загрязнений территорий
	Охрана окружающей среды	1. Фунгицид для почв (токсинов). 2. Регулятор pH почвы. 3. Аэрация почвы и воды. 4. Очистка водоемов от ионов металлов. 5. Дезодорирующий агент
	Бытовые нужды	1. Фармацевтические и косметические препараты. 2. Реагент для очистки воды. 3. Устранение запахов фекальных отходов. 4. Препараты для дезинфекции и фунгицидной обработки

Опыт ООО «Сибирский центр утилизации» показывает, что для повторного использования пригодно только 10 % от всего объема самоспасателей, а 90 % подлежит обезвреживанию [6]. Поскольку в воде регенеративный продукт растворяется с выделением гидроксида калия, высокие концентрации его требуют большого количества кислоты для нейтрализации и обеспечения возможности слива на локальные очистные сооружения кислой канализации нейтрализованного раствора. При этом в канализацию сливаются тонны ценного продукта с высоким содержанием калия.

Основные причины, составляющие ценность регенеративного продукта ОКЧ-3 (надпероксида калия):

- высокая трудоемкость производства нового продукта;
- повышенная опасность и вредность при производстве продукта;
- высокая стоимость продукта;
- опасность для окружающей среды, необходимость в обязательной и дорогостоящей утилизации отработанного продукта.

Шахтные воды в Донбасском регионе вносят основной вклад в загрязнение поверхностных водоемов. Учитывая ограниченность ресурсов пресной воды в указанном регионе,

рассмотрены возможности использования шахтных вод для восполнения потерь воды в системах коммунального водоснабжения шахт им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина. Исследованы условия удаления из шахтной воды соединений жесткости, снижения показателей удельной электропроводности воды и показателей уровня pH до нормируемых значений. Количество отложений карбоната кальция является экспоненциальной функцией разности pH и отрицательного логарифма произведения концентраций. Индукционный период кристаллизации карбоната кальция является показательной функцией отношения произведения растворимости и произведения концентраций, а также зависит от экспоненциальной функции величины обратной абсолютной температуры [7].

Кислородсодержащий продукт ОКЧ-3 отходов самоспасателей не менее чем на 85 % состоит из надпероксида калия (KO_2), который может использоваться для очистки шахтных вод от соединений карбонатной жесткости в виде щелочи (KOH).

Проведены исследования по изменению показателей качества воды на снижение жесткости, по измерению общей щелочности, удельной электропроводности и уровня pH в шахтных водах шахт им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина. Обработка шахтных вод проводилась раствором концентрацией 100 мг/дм^3 , приготовленным из отходов ОКЧ-3 (KO_2 – 85 %). Раствор реагента в различных количествах (0; 0,1; 0,2; 0,3 ... 1,4 мл) постепенно добавлялся в пробы шахтной воды, объем воды с раствором доводился до 50 мл. Перед исследованием образцы отфильтровывались обеззоленными фильтрами марки ФММ-D 12,5 см зеленая лента. Удельная электропроводность и уровень pH измерялись с использованием прибора DLS-986.

В ходе исследований было выявлено, что по основным показателям, в том числе и общая жесткость, электропроводность/минерализация и уровень pH, состав вод на шахтах им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина практически идентичен. Данный факт так же находит подтверждение в сравнении результатов лабораторных исследований по отбору проб и анализу промышленных стоков, предоставленных шахтами. Поэтому приведенные в данной статье показатели обработки шахтных вод справедливы для обеих шахт.

Показатели удельной электропроводности (æ) и уровня pH шахтной воды после обработки через 0,5 часа приведены на рисунке 2 и через 8 часов – на рисунке 3.

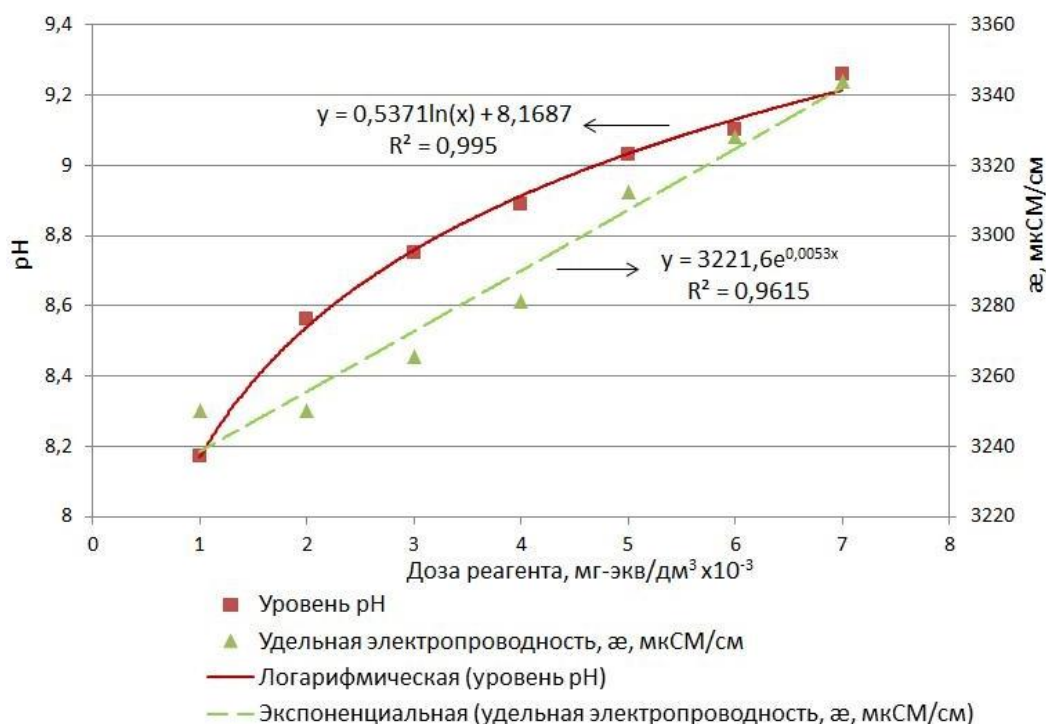


Рисунок 2 – Показатели удельной электропроводности после обработки шахтной воды регенеративным раствором ($t = 0,5 \text{ ч}$)

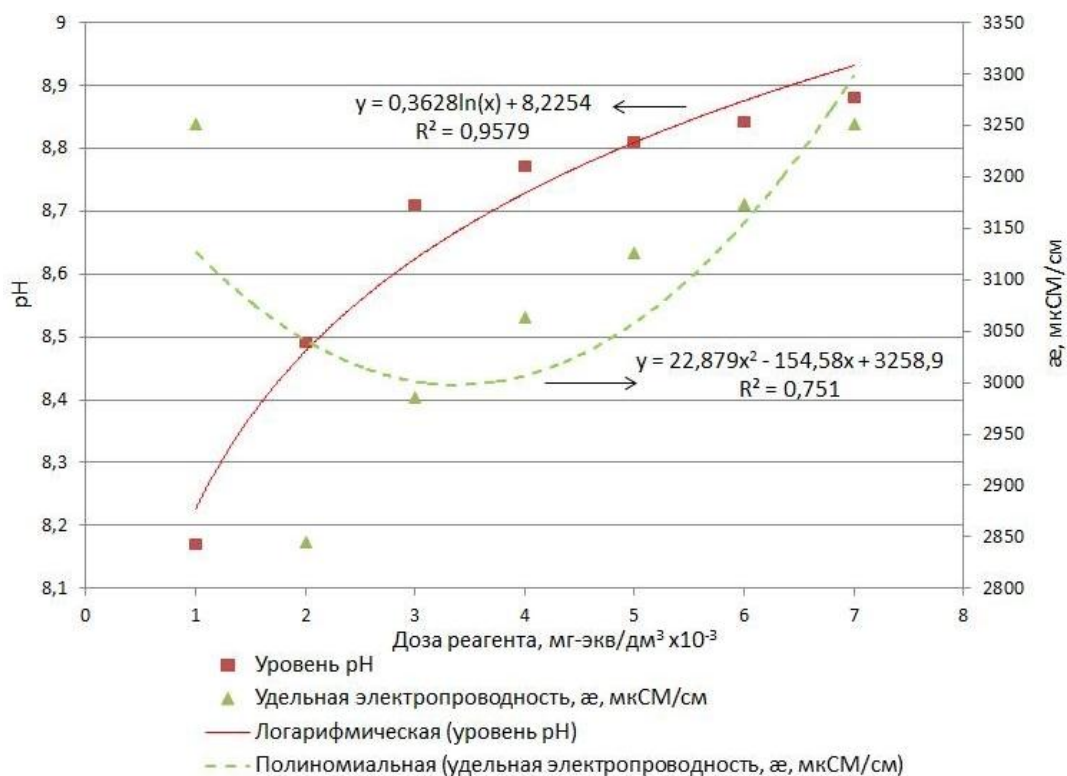


Рисунок 3 – Показатели удельной электропроводности после обработки шахтной воды регенеративным раствором ($t = 8$ ч)

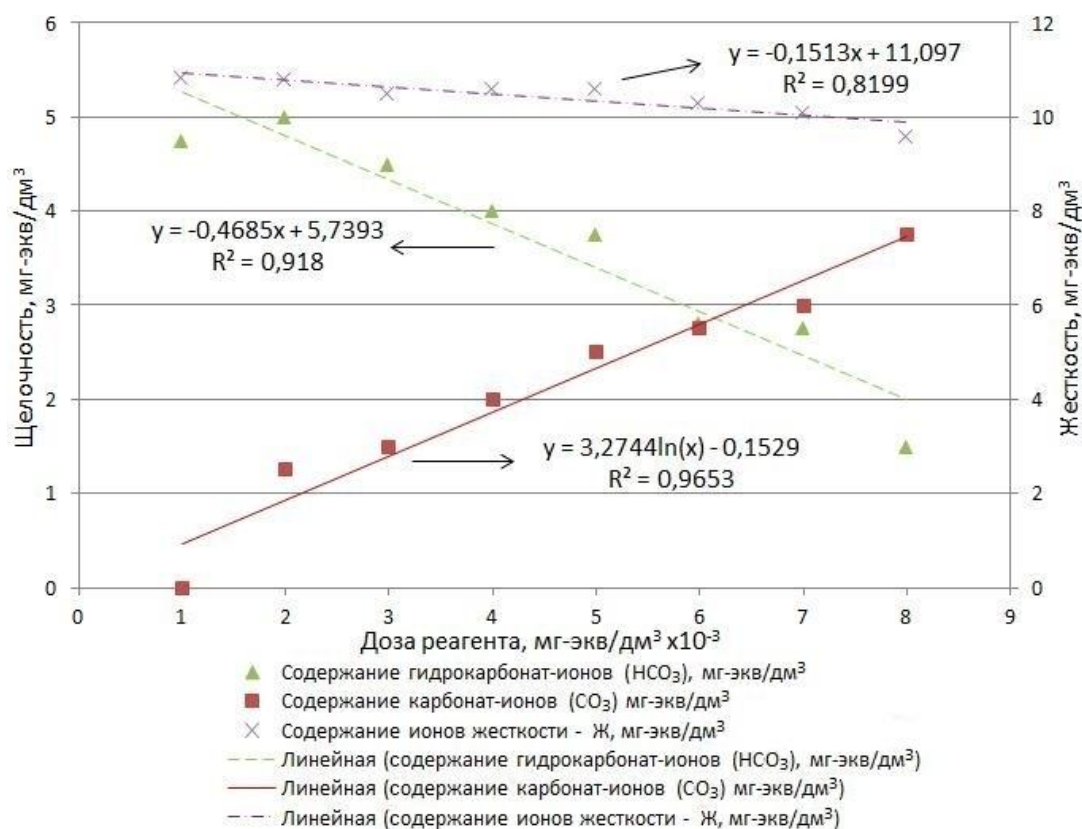


Рисунок 4 – Показатели щелочности и жесткости после обработки шахтной воды регенеративным раствором ($t = 2$ ч)

Снижение удельной электропроводимости (рисунок 3) обусловлено выпадением карбоната кальция в осадок при добавлении реагента, а последующее повышение электропроводимости обусловлено появлением избытка карбонат-ионов после достижения эквивалентности.

Показатели общей щелочности и общей жесткости шахтной воды через 2 часа после обработки приведены на рисунке 4 и через 24 часа – на рисунке 5.

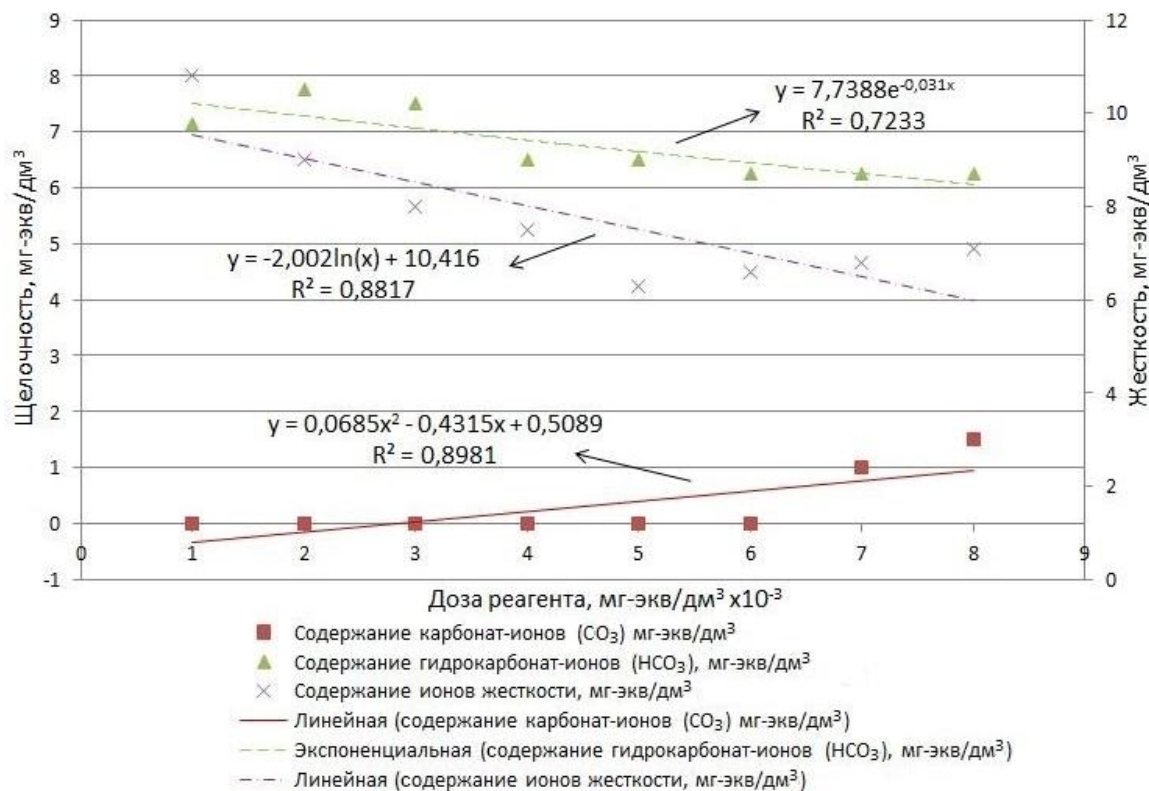


Рисунок 5 – Показатели щелочности и жесткости после обработки шахтной воды регенеративным раствором ($t = 24$ ч)

Приведенные на рисунках 4 и 5 данные показывают, что обработанная реагентом вода имеет достаточно медленную скорость осаждения ионов. Полный цикл осаждения занимает около суток. Пропорционально дозе реагента идет снижение гидрокарбонат-ионов и ионов жесткости, при этом содержание карбонат-ионов повышается.

Данные, приведенные на рисунке 5, показывают, что в обработанной шахтной воде, которая выдерживалась около суток, увеличение содержания карбонат-ионов происходит в меньшей степени. Вероятной причиной этого может быть содержание в шахтной воде углекислого газа, который удаляется из воды в процессе естественной дегазации.

Проведенные исследования показали, что данная вода после ее подготовки пригодна для использования в хозяйственно-бытовых целях. Обычно для умягчения воды используют ее обработку в натрий-катионитных фильтрах. Для регенерации фильтров, после их истощения, используют раствор поваренной соли (хлорид натрия). Для оценки экономических показателей процесса умягчения воды с использованием отхода необходимо учитывать следующее. По известным причинам указанный реагент транспортируется из РФ и стоимость поваренной соли в Донецке составляет около 1 650 руб. за тонну. Жесткость исследуемой воды для хозяйственно-бытовых целей после осветления и обеззараживания составляет 12 г-экв/т. При умягчении воды в натрий-катионитных фильтрах расход поваренной соли при удельном расходе 3 г-экв/г-экв составляет 36 г-экв/т или 2,09 кг/т обработанной воды. Соответственно, затраты на реагенты будут составлять $2,38 \times 10^5 \times 2,09 \times 10^{-3} \times 1,65 = 821$ тыс. руб. в год для предприятия. Обработка шахтной воды регенеративным продуктом отходов самоспасателей обеспечивает снижение жесткости воды до нормы – менее 7 г-экв/т, что позволяет эконо-

мить расходы на реагенты и утилизировать продукт III класса опасности. Кроме того, сокращается потребление дефицитной воды из канала Северский Донец-Донбасс, экономия может составить $12,72 \times 2,38 \times 10^5 = 3,03$ млн руб. в год.

Суммарные затраты потребления воды для хозяйственно-бытовых нужд (душевые, стирка верхней одежды рабочих, мытье полов и стен) шахты им. А. Ф. Засядько составляют 237,8 тыс. м³/год. Стоимость 1 м³ водопроводной воды на март 2020 г. для предприятия составляет 12,72 руб. Следовательно, в год шахта им. А. Ф. Засядько расходует 3 024,8 тыс. руб., при этом в стоимость воды не входит плата за стоки, которая составляет 13,67 руб. за 1 м³, в сумме затраты шахты на водопотребление для хозяйственно-бытовых нужд составляют 6 275,5 тыс. руб. в год. При этом шахта ежедневно откачивает и сбрасывает в р. Кальмиус около 0,9 тыс. тонн шахтной воды после отстаивания.

Выводы

1. В ДНР ежегодно собирается около 10 тонн отходов самоспасателей, представляющих одновременно как высокую опасность (III класс опасности), так и материальную ценность как химический продукт, который может быть использован для обработки воды.

2. Исследована возможность использования регенеративного продукта отходов самоспасателей для умягчения шахтной воды.

3. Обработанная регенеративным продуктом шахтная вода на шахтах им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина удовлетворяет требованиям для использования в хозяйственно-бытовых целях и имеет следующие показатели качества: рН = 8,66; удельная электропроводимость – 2 891 мкСм/см; НСО₃ = 6,5 мг-экв/дм³; СО₃⁻² = 0; Ж = 6,3 мг-экв/дм³, при дозе реагента 2 мг-экв/дм³.

4. Экономия для предприятия от использования регенеративного продукта отходов шахтных самоспасателей для умягчения шахтной воды может составить около 821 тыс. руб. в год.

Список литературы

1. Плотников, Д. А. Анализ проблемы образования отходов шахтных самоспасателей на химически связанном кислороде в условиях ДНР / Д. А. Плотников // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Серия: Инженерные системы и техногенная безопасность. – 2019. – Вып. 2019-5(139). – С. 26–31.
2. Bamford, O. An Assessment on Asbestos Contamination of Soil, Surface and Ground Water as Well as Airborne Concentrations of Asbestos Fibres at the Asbestos Waste Dump of Eskom Komati Power Station. Asbestos Test Report – Ergosaf Environmental & Occupational Health Services, A Division of LexisNexis (Pty) Ltd / O. Bamford, T. Hopkins, M. van Zyl. – May 2017. – 211 p. – PROJECT NO: 12347AC.
3. Ильинский, Э. Г. Повторное использование регенеративного продукта изолирующих самоспасателей / Э. Г. Ильинский, Н. Н. Бурего, Л. А. Зборщик // Горноспасательное дело. – 2010. – № 47. – С. 152–159.
4. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления : Федеральный закон № 89–ФЗ от 24 июня 1998 г. (с изменениями на 26 июля 2019 года). – Москва : Кремль, 1998. – 11 с.
5. Nemtsev, A. V. Actual Issues on Using of Insulating Industrial Self-rescuers. Self-rescuers on Chemically Bound Oxygen / A. V. Nemtsev, E. M. Westmoreland // Labor Safety in Industry. – 2013. – № 2. – P. 62–66.
6. Зеленцова, В. В. Утилизация регенеративного калийсодержащего продукта шахтных самоспасателей / В. В. Зеленцова, О. А. Неверова // Актуальные вопросы современной науки : сборник статей по материалам VIII международной научно-практической конференции. В 4-х частях. – 2017. – С. 13–18.
7. Высоцкий, С. П. Кристаллизация карбоната кальция в оборотных системах водопользования / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Вода: Химия и Экология. – 2016. – № 1. – С. 69–76.

Д. А. Плотников

ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка
Использование отходов шахтных самоспасателей для снижения карбонатной жесткости шахтной воды

В угледобывающей отрасли Донбасского региона существует необходимость использования в больших количествах индивидуальных средств спасения, которые содержат регенеративные продукты. На данное время

в условиях ДНР не предусмотрена необходимая процедура утилизации данных отходов. Таким образом происходит неорганизованное скопление опасного для человека и окружающей среды продукта содержащего надпероксид калия.

Гарантийный срок службы шахтных самоспасателей составляет 5 лет, по истечении которого его необходимо утилизировать либо обезвредить. По данным Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты НИИГД «Респиратор» в ДНР существует потребность в утилизации порядка 10 тонн шахтных самоспасателей ежегодно. Несмотря на необходимость утилизации такого количества кислородсодержащего продукта, вопросы утилизации отходов шахтных самоспасателей остаются не решенными.

Надпероксид калия является ценным продуктом и имеет широкий спектр применения в таких областях, как промышленность, городское и сельское хозяйство и других, несмотря на: высокую трудоемкость при производстве продукта; повышенную опасность и вредность при производстве продукта; высокую стоимость продукта; сложность и дороговизну поставки регенеративного продукта в ДНР; опасность для окружающей среды, необходимость в обязательной и дорогостоящей утилизации отработанного продукта.

В статье освещены проведенные практические исследования по использованию регенеративного продукта для умягчения шахтных вод шахт им. А. Ф. Засядько и им. М. И. Калинина. Приведены показатели минерализации, общей жесткости и щелочности шахтной воды после обработки регенеративным продуктом ОКЧ-3 отходов самоспасателей. Определен возможный экономический эффект в результате повторного применения кислородсодержащего продукта ОКЧ-3 вместо аналогично использующегося в данных целях едкого натра.

ШАХТНЫЙ САМОСПАСАТЕЛЬ, УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ПРОДУКТ, НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ, ШАХТНАЯ ВОДА

D. A. Plotnikov

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka
Waste Use of Mine Self-rescuers to Reduce Carbonate Hardness of Mine Water

In the coal mining industry of the Donbass region, there is a need to use large amounts of individual rescue equipment that contain regenerative products. At present, in the conditions of the DPR the necessary procedure of the waste recovery is not provided. Thus, an unorganized accumulation of the product containing potassium superoxide, hazardous to humans and the environment, occurs.

The guaranteed service life of the mine self-rescuers is 5 years; after which they must be recovered or neutralized. According to the State Research Institute of Mine Rescue, Fire Safety and Civil Protection of the Respirator State Research Institute for Mine Rescue Works, in the DPR there is a need to recover about 10 tons of mine self-rescuers annually. Despite the need to recover such an amount of oxygen-containing product, the issues of waste recycling of mine self-rescuers remain unresolved.

Potassium superoxide is a valuable product and has a wide range of applications in such areas as: industry, municipal services, agriculture, etc. The main factors making up the value of a regenerative product (potassium superoxide) are: high labor intensity in the output of products; increased danger and harmfulness in the output of products; product high cost; the complexity and high prices of supplying a regenerative product to the DPR; environmental hazard, the need in mandatory and costly recovery of the waste product.

This article deals with conducted practical studies on the use of a regenerative product for softening mine water in mines named after A. F. Zasyadko and M. I. Kalinin. Indicators of mineralization, total hardness and alkalinity of mine water after treatment of the self-rescuer waste with the regenerative product ОКЧ-3 are given. The possible economic effect as a result of the repeated use of the oxygen-containing product ОКЧ-3 instead of caustic soda, which is similarly used for these purposes is determined.

MINE SELF-RESCUER, WASTE RECOVERY, REGENERATIVE PRODUCT, POTASSIUM SUPEROXIDE, MINE WATER

Сведения об авторе:

Д. А. Плотников

SPIN-код: 7111-2362

Телефон: +38 (071) 403-53-70

Эл. почта: denypl90@gmail.com

Статья поступила 07.05.2020

© Д. А. Плотников, 2020

Рецензент: С. П. Высоцкий, д-р техн. наук, проф., ГОУВПО «ДонНАСА»