

Строитель Донбасса. 2024. Выпуск 4-2024. С. 60 -65. ISSN 2617–1848 (print)
The Builder of Donbass. 2024. Issue 4-2024. P. 60 -65. ISSN 2617–1848 (print)

Научная статья
УДК 622.867.324:658.567.1
doi: 10.71536/sd.2024.4c29.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ШАХТНЫХ САМОСПАСАТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ УДОБРЕНИЙ

Денис Александрович Плотников¹; Валерий Владимирович Мамаев²

¹ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ДНР, Макеевка, Россия.

²ФГКУ «НИИ «Респиратор» МЧС РОССИИ», ДНР, Донецк, Россия

¹d.a.plotnikov@donnasa.ru, ²niigd@mail.ru

Аннотация. Представлено исследование возможностей вторичного использования регенеративного продукта шахтных самоспасателей, содержащего надпероксиды калия и натрия, в качестве источника калийных удобрений. Работа посвящена разработке технологий утилизации токсичных отходов 3 класса опасности, накопление которых обостряет экологическую ситуацию в промышленно развитых регионах, таких как Донбасс. Проведенные лабораторные эксперименты подтверждают возможность трансформации регенеративного продукта в соединения калия (гидроксид, карбонат), характеризующиеся высоким содержанием калия (до 85 %) и пригодностью для применения в сельском хозяйстве. Рассмотрены методы формирования удобрений в форме брикетов с пролонгированным сроком растворения, обеспечивающих устойчивое высвобождение питательных веществ в почву. Несмотря на полученные результаты, выявлены ограничения, связанные с необходимостью дополнительных исследований влияния остаточных компонентов на биосферу и экономической оценки промышленной масштабируемости предложенной технологии. Статья адресует актуальные проблемы утилизации опасных отходов и предлагает потенциально экологически устойчивый подход.

Ключевые слова: экологическая безопасность, вторичное использование отходов, самоспасатели на химически связанном кислороде, утилизация регенеративного продукта, калийные удобрения, удобрения из отходов

Original article

USING MINE SELF-RESCUER WASTE AS A RAW MATERIAL FOR FERTILIZERS

Denis A. Plotnikov¹; Valeriy V. Mamaev²

¹Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Makeevka, Russia

²Research Institute "Respirator" of the Ministry of Emergency Situations of Russia, DPR, Donetsk, Russia

¹d.a.plotnikov@donnasa.ru, ²niigd@mail.ru

Abstract. The article presents a research of the possibilities of secondary use of the regenerative product of mine self-rescuers containing potassium and sodium superoxides as a source of potassium fertilizers. Scientific work is devoted to the development of technologies for the disposal of toxic waste of hazard class 3. The accumulation of it aggravates the environmental situation in industrially developed regions such as Donbass. The laboratory experiments confirm the possibility of transforming the regenerative product into potassium compounds (hydroxide, carbonate), characterized by a high potassium content (up to 85 %) and suitability for use in agriculture. Methods for forming fertilizers in the form of briquettes with a prolonged dissolution period, ensuring a stable release of nutrients into the soil, are considered here. Despite the obtained results, limitations are identified related to the need for additional studies of the effect of residual components on the biosphere and an economic assessment of the industrial scalability of the proposed technology. The article addresses current problems of hazardous waste disposal and offers a potentially environmentally sustainable approach.

Keywords: environmental safety, waste recycling, self-rescuers on chemically bound oxygen, regenerative product disposal, potassium fertilizers, fertilizers from waste

© Плотников Д. А., Мамаев В. В., 2024



Плотников
Денис Александрович



Мамаев
Валерий Владимирович

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Экологическая обстановка в Донбасском регионе как никогда сложная. Согласно докладу Государственного комитета по экологической политике и природным ресурсам при Главе Донецкой Народной Республики от 28.10.2024 г., основные проблемы можно выделить следующим образом:

- загрязнение воды и почвы. В следствии боевых действий и разрушений промышленной инфраструктуры в Донбассе произошло серьёзное загрязнение компонентов окружающей среды тяжёлыми металлами, химическими веществами и токсичными выбросами рек и подземных вод и грунтов, на которых раньше велось сельское хозяйство;

- риск от накопления опасных производственных отходов. В регионе расположено множество промышленных объектов, включая шахты и химические заводы, где накоплены токсичные вещества, такие как аммиак, ртуть, свинец и тяжелые металлы. Отсутствие надлежащего контроля за хранилищами отходов, повреждения или недоступность их обслуживания, что повышает риск их утечки в окружающую среду;

- нерегулируемые выбросы и загрязнение воздуха. В регионе наблюдается высокая концентрация выбросов от горнодобывающих и металлургических предприятий, которые продолжают работать, несмотря на сложности конфликта. Взрывы на складах с боеприпасами и военная деятельность также добавляют токсичные вещества в атмосферу, ухудшая качество воздуха;

- пожары в лесах и сокращение биоразнообразия. В результате боевых действий были повреждены лесные массивы, что привело к вспышкам пожаров и уничтожению местообитаний для флоры и фауны. Более 150 тыс. гектаров леса пострадали в ходе конфликта, включая территории заповедников, что угрожает существованию редких видов растений и животных.

Данные экологические проблемы требуют срочных мер по их устранению, особенно в условиях, когда конфликт создаёт дополнительные риски для здоровья населения и экосистемы региона.

Отходы производства и потребления Донбасса являются одной из самых злободневных экологических проблем в регионе [1, 2]. Донецкая Народная Республика изобилует угольными шахтами, заводами и химическими предприятиями, чья деятельность привела к образованию большого количества

отходов, включая токсичные и опасные. Одними из таких отходов производства являются шахтные самоспасатели с химически связанным кислородом, которые относятся к отходам 3 класса опасности, являются токсичными и пожароопасными, при этом накапливаются на горнодобывающих предприятиях Донбасса ввиду нарушения производственных цепей. Согласно инструкции по эксплуатации данные аппараты имеют срок службы 5-7 лет, по истечении которого они подлежат обязательной переработке. Отходы самоспасателей состоят из множества компонентов, таких как сталь, пластик, поливинилхлорид, резина, стекло, ткань, и кислородсодержащий регенеративный продукт, который представляет наибольший интерес и ценность. Количество данных отходов в нашем регионе составляет около 35-40 тонн ежегодно, по всей России до 500 тонн. Состоящие в основном из надпероксидов калия и натрия, оксида кальция, отходы регенеративного продукта самоспасателей имеют высокий потенциал быть использованными вторично [3].

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Исследованию по обращению с отходами самоспасателей, в том числе вторичному использованию посвящены работы ученых Донбасса и России [3, 4]. В основном данные работы содержат теоретические сведения о перспективных технологиях и способах утилизации самоспасателей с истекшим сроком эксплуатации, и рекомендательных характер касаются перспектив вторичного использования данных отходов. Анализ вышеуказанных работ показал, что при обращении с регенеративным продуктом из отходов самоспасателей известны способы его обезвреживания, приводящие к устранению или уменьшению негативного воздействия отходов на биоценоз и снижение его токсичности по «классу опасности». Это:

- сжигание аппаратов на породном отвале в предварительно подготовленной выемке с последующим закапыванием,

- разбор самоспасателя на составные части, содержащее регенеративного патрона гасят водой, образовавшуюся щелочь КОН разбавляют большим количеством воды до безопасной концентрации и сливают в городскую канализацию.

Недостатком перечисленных способов утилизации кислородсодержащего продукта является неполное использование отходов без получения практической выгоды из продуктов утилизации [4].

Планируемые аналитические и экспериментальные исследования направлены на определение иного способа утилизации регенеративного продукта и изучение особенностей вторичного использования отходов самоспасателей с практической выгодой.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно и проверено в практических условиях, что регенеративный продукт, извлеченный из самоспасателей, полностью отработанных по прямому

назначению (т.е. надпероксид калия выдал весь кислород в процессе химической реакции поглощения диоксида углерода и влаги выдыхаемого человеком воздуха, перешел в форму безопасной соли – карбоната калия), может использоваться в качестве калийного удобрения под названием «поташ» [5]. Такой продукт имеет вид довольно плотной жесткой массы с наличием раковин и монолитных кусков, в основном серого цвета и с различным оттенком от голубого до черного цвета, в зависимости от присутствия в нем микроэлементов: меди, магния, железа и др. как природных примесей. Перед употреблением в качестве удобрения такую массу продукта следует измельчить и применять россыпью на почве.

Ион калия K^+ при регенерации газовой дыхательной смеси в самоспасателе претерпевает следующие изменения: надпероксид калия → гидроксид калия → карбонат калия, но исходное количество иона калия при этом остается на первоначальном уровне [6].

В калийных удобрениях промышленного производства содержание калия находится в пределах 11-70 % (по надпероксиду калия) в зависимости от вида минерального сырья и технологических особенностей изготовления.

Поэтому, в связи с высоким содержанием элемента калия в регенеративном продукте из шахтных самоспасателей, а также в связи с образованием при растворении в воде промежуточного продукта не менее ценного соединения – гидроксида калия, который самостоятельно имеет широкое применение в различных сферах, утилизация регенеративного продукта с пользой требует другого способа решения, нежели необоснованный слив в канализацию щелочных растворов. Это касается регенеративного продукта неотработанного по кислороду в самоспасателе или частично отработанного, т.е. с наличием гранул надпероксида калия или натрия, имеющих ярко желтый цвет – цвет исходного продукта.

Таким образом, утилизация регенеративного продукта из самоспасателей, непригодных для эксплуатации, может, при разработке технологии гашения его водой, получать технический гидроксид калия как самостоятельное вещество, так и являться исходным компонентом для получения солей, являющихся минеральными удобрениями: хлорид калия, нитрат калия, сульфат калия, карбонат калия.

Химическая активность регенеративного продукта к воде и образование при этом гидроксида калия высокой концентрации была использована нами для получения образцов минеральных удобрений.

С целью пролонгации периода растворения удобрений из регенеративного продукта из самоспасателей, а также из-за отсутствия в лабораторной базе гранулятора, принято решение о разработке новой формы удобрения в виде брикетов, изготавливаемых методом прессования, предназначенных для размещения в почве (втыкания) под плодовыми деревьями. Для этого были разработаны эскизы на пресс-форму и изготовлено по ним приспособление для формирования брикета из гранул регенеративного продукта. Приспособление работает совместно с прессом ПБ-500 и представлено на рис. 1.

Апробация приспособления подтвердила его широкие возможности в плане прессования образцов брикетов как с помощью зажатия в слесарных тисках (давление приблизительно 20 кгс/см^2), так и на прессе под давлением 100 и 200 кгс/см^2 .

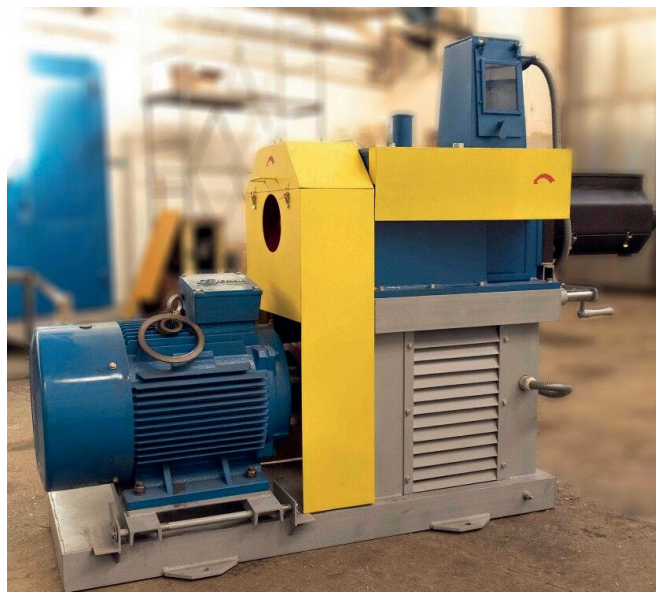


Рис. 1 – Формирование брикетов из регенеративного продукта отхода самоспасателей

Вначале для прессования был применен отработанный по кислороду регенеративный продукт (белого и серого цвета) из отхода самоспасателя, испытанного на динамической установке в режиме средней тяжести (вентиляция $35 \text{ дм}^3/\text{мин}$) в течение 70 мин. Этот продукт в основном состоял из карбонатов калия и кальция и представлял собой хорошо скомпонованную влажную массу.

Часть продукта массой 150 г была загружена в приспособление и отпрессована под давлением 20 кгс/см^2 . На рис. 2 представлены первые пробные полученные нами образцы, которые не отличались прочностью, легко разламывались, а после сушки при температуре 80°C разбухли – была нарушена форма из-за интенсивного выхода влаги. Вид брикетов удобрений после сушки представлен на рис 3.

С использованием этой же шихты (массы) отработанного продукта, но слегка подсушенной на воздухе, были изготовлены в приспособлении на гидравлическом прессе под давлением 100 и 200 кгс/см^2 экспериментальные образцы брикетов, которые име-



Рис. 2 – Внешний вид первых пробных образцов брикетов удобрения из отходов самоспасателей

ли правильную форму, на вид – плотные и твердые, массой 70-100 г и высотой 35-40 мм. Внешний вид таких брикетов изображен на рис 3.



Рис. 3 – Вид брикетов удобрений после сушки (вид сверху)

Исследования частично отработанного в самоспасателе кислородсодержащего продукта, т.е. с присутствием гранул надпероксида калия желтого цвета (рис. 4), были связаны с обязательным переводом остатков надпероксида калия в гидроксид калия и карбонат калия.



Рис. 4 – Внешний вид брикетов удобрения – карбоната калия, отпрессованных на прессе

В результате реакции продукта с водой в растворе образуется калийная щелочь. Количество воды, необходимое для образования гидроксида калия, зависит от степени отработки регенеративного продукта в самоспасателе. Обычно степень отработки составляет 50 %, т.е. расчетное количество воды на 0,5 кг продукта может составить 70-100 мл, но практически может быть вдвое больше из-за способности гидроксида калия образовывать кристаллогидраты: $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; масса продукта при этом становится бело-серого цвета, характерного для отработанного по кислороду продукта.

Для получения однородной консистенции массы требовалось интенсивное перемешивание и раздавливание гранул.

Проведенные эксперименты показали, что в случае растворения регенеративного продукта в дистиллированной воде образуется калийная щелочь – гидроксид калия – со следующей характеристикой (таблица 1).

Таблица 1.

Характеристика растворов калийной щелочи после растворения отхода регенеративного продукта различной степени деградации

Наименование показателя	Результат испытания		
	образца № 1	образца № 2	образца № 3
Навеска продукта, г	90	90	90
Внешний вид раствора	Мутный	Мутный	Мутный
Объем дистиллированной воды, мл	200	200	200
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,275	1,290	1,253
Суммарная массовая доля щелочных компонентов в расчете на гидроксид калия, %	28,8	30,2	26,8

Мутность растворам придают компоненты продукта: нерастворимая соль кальция – карбонат кальция и хризотилловый асбест – природный волокнистый материал группы серпентинов, являющийся армирующим регенеративный продукт материалом.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о целесообразности утилизации частично отработанного по кислороду регенеративного продукта с получением гидроксида калия, который может быть использован как сырье для получения различных востребованных промышленных продуктов (таблица 1) [6, 7], в том числе и в сельскохозяйственном производстве.

Взаимодействие образованного гидроксида калия с разбавленными растворами кислот – соляной, серной, азотной (химические реакции нейтрализации) – заканчивается образованием соответствующих солей: хлорида, сульфата, нитрата калия, которые являются основными компонентами минеральных калийных удобрений.

Объем необходимой кислоты (объем разбавленных водой кислот) определялся по степени отработки регенеративного продукта – по наличию и количеству желтых гранул надпероксида калия (визуально) и методом анализа экспериментальных проб [8, 9]. Вид отхода регенеративного продукта (с вкраплениями гранул надпероксида калия), обработанного раствором соляной кислоты, представлен на рис. 5.



Рис. 5 – Вид отхода регенеративного продукта, обработанного раствором соляной кислоты

Выполнен значительный объем лабораторных исследований, прежде чем был получен оптимальный вариант количества разбавленных кислот: от 20 до 40 мл.

После окончания химических реакций, остывания массы продукта и ее частичного сгущения пресс-форма приспособления высотой 35 мм заполнялась навеской в 90-100 г продукта и подвергалась прессованию под давлением 200 кгс/см² на гидравлическом прессе. Брикетки выходили из матрицы пресс-формы под некоторым усилием, не рассыпались и не крошились, твердые и плотные. Внешний вид лабораторных образцов калийных удобрений представлен на рис. 6.

Проверена гигроскопичность полученных образцов удобрений из карбоната калия, хлората калия, сульфата калия, нитрат калия. Образцы были помещены одновременно в разные сосуды с объемом воды 200 мл и посуточно наблюдали за растворением. Все образцы обладали пролонгированным действием к влаге – постепенной растворимостью до 15 суток, что является положительным качеством удобрения.

Проведенные экспериментальные (лабораторные) исследования подтвердили особенности химического состава компонентов регенеративного продукта из отходов самоспасателей, а именно: способность продукта на основе надпероксида калия не только регенерировать газозвушную смесь в изолирующем дыхательном аппарате (респираторе, самоспасателе) [10, 11], а и служить сырьем для полу-

чения гидроксида калия, а затем и калийных удобрений пролонгированного действия, т.е. удобрений с регулируемой растворимостью питательных веществ.

Для этого требуется проведение дополнительных широких исследований с изучением механизмов химических реакций, разработки в промышленном масштабе технологии производства гидроксида калия и калийных удобрений из вторичного сырья – кислородсодержащего продукта из отходов самоспасателей, непригодных для эксплуатации, лабораторных и полевых испытаний и др.

ВЫВОДЫ

Исследована и установлена возможность вторичного использования регенеративного продукта из отходов самоспасателей с химически связанным кислородом, непригодных для эксплуатации, а именно:

- выполнены исследования по применению регенеративного продукта из самоспасателей, непригодных для эксплуатации, в производстве минеральных калийных удобрений как источника элемента калия. В калийных удобрениях промышленного производства содержание калия находится в пределах 11-70 % (по надпероксиду калия) в зависимости от вида минерального сырья и технологических особенностей изготовления;

- установлено, что связи с высоким содержанием элемента калия в регенеративном продукте (не менее 85 %), а также в связи с образованием при его

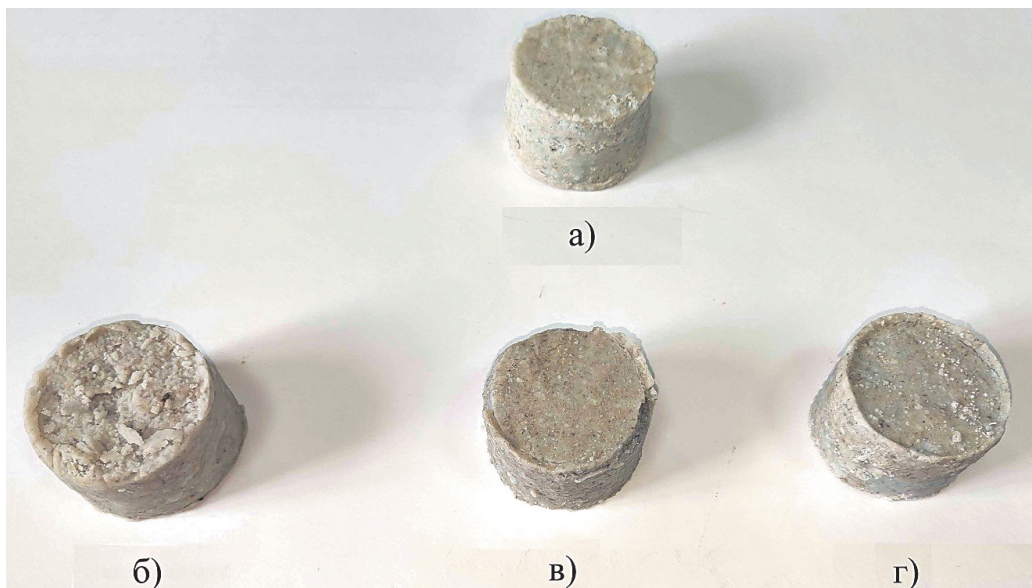


Рис. 6. Внешний вид лабораторных образцов калийных удобрений

- а) карбонат калия K_2CO_3 ,
- б) хлорат калия KCl
- в) сульфат калия K_2SO_4 ,
- г) нитрат калия KNO_3

растворении в воде промежуточного ценного продукта – гидроксида и карбоната калия, имеет самостоятельное широкое применение в различных сферах и является исходным компонентом для получения калийных удобрений;

– экспериментально подтверждена способность деградировавшего продукта отхода самоспасателей служить сырьем для получения гидроксида и карбоната калия, а затем и калийных удобрений пролонгированного действия, т.е. удобрений с регулируемой растворимостью питательных веществ.

Список литературы:

1. Башевая, Т. С. Анализ подходов к решению проблемы твердых коммунальных отходов / Т. С. Башевая // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры «Инженерные системы и техногенная безопасность». – Макеевка: ДонНАСА, 2022. – Вып. 2022 - 5 (157). – С. 30-36. – https://elibrary.ru/download/elibrary_49952478_18479745.pdf (дата обращения 06.11.2024). – EDN: KBCCHP.
2. Paulik, Peter. The Effect of Curing Conditions (In Situ vs. Laboratory) on Compressive Strength Development of High Strength Concrete / Peter Paulik // Procedia Engineering. – 2013. – № 34 (156). – P. 113–119. – URL: https://www.researchgate.net/publication/259167998_The_Effect_of_Curing_Conditions_In_Situ_vs_Laboratory_on_Compressive_Strength_Development_of_High_Strength_Concrete (дата обращения 11.10.2024).
3. Высоцкий, С. П. Использование отходов самоспасателей на химически связанном кислороде для снижения карбонатной жесткости шахтной воды – Текст : непосредственный / С. П. Высоцкий, Д. А. Плотников, В. В. Мамаев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. № 7 (239). – С. 172-181.
4. Зборщик, Л. А. Утилизация химического продукта шахтных самоспасателей – Текст : непосредственный / Л. А. Зборщик, Р. С. Плетенецкий, В. И. Францев // «Вестник Академии гражданской защиты» Научный журнал Выпуск 4 (16), 2018. – С. 77-82.
5. Зеленцова, В. В. Регенеративный продукт как сырье для калийных удобрений [Текст] / В. В. Зеленцова // «Актуальные вопросы современной науки». Сборник статей по материалам XII международной научно-практической конференции (23 мая 2018, г. Томск). В 3-х ч. Ч.1 / - Уфа: Изд. Дендра, 2018. – С. 60-64.
6. Mangestiyono, W. Mitigation of CaCO₃ scale formation in pipes under influence of vibration and additives / W. Mangestiyono, S. Muryanto, J. Jamari, A.P. Bayuseno // Rasayan J. Chem. – 2019. – Issue 1. – Vol. 12. – P. 192-204. URL: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1215055> (дата обращения 07.11.2024).
7. Башевая, Т. С. Определение величины эмиссии загрязняющих веществ и установление опасного расстояния для строящихся объектов с различными конструктивными особенностями / Т. С. Башевая, А. А. Шейх. – Текст : непосредственный // Строитель Донбасса. – 2020. – Выпуск 2-2020. – С. 20-26. – ISSN 2617-1848.

8. Environmental aspects of water supply sources / N. G. Nasonkina, E. A. Feskova, L. N. Bogak [et al.]. – Text: direct // The Donbas Constructor. – 2021. – No. 4(17). – P. 24-29.
9. Шевченко, Т. В. Технологические особенности обезвреживания адсорбционных компонентов промышленных изолирующих дыхательных аппаратов [Текст] / Т. В. Шевченко, Л. А. Сенчукова, Е. В. Ульрих // Фундаментальные исследования, 2017. – № 3. – С. – 85-89.
10. Karpov, S. New mobile wireless imitator of mine insulating self-rescuer / S. Karpov, A. Glebov, S. Alexeev, A. Arkhipov, A. Siukhin // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. – 2018. – V. 315 (1.3). – P. 33–39.
11. Gudkov, S.V., Smirnov, I.A. Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya otechestvennykh shakhtnykh samospasateley. Chast' 1. Sravnitel'nyy analiz izoliruyushchikh samospasateley so szhatym i khimicheski svyazannym kislorodom [Current state and prospects of development of the domestic mine self-rescuers. Part 1. Comparative analysis of self-contained self-rescuers, compressed oxygen and chemical oxygen types]. Bezopasnost' truda v prom-sti – Occupational safety in the industry, 2013, no. 9, pp. 66 – 70.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Плотников Денис Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техносферная безопасность» Донбасской национальной академии строительства и архитектуры, ДНР, Макеевка, Россия. Научные интересы: поиск оптимальных методов и средств противопожарной защиты строительных конструкций, систем обеспечения пожарной безопасности строительных объектов, ресурсосбережение, использование отходов угледобычи.

Мамаев Валерий Владимирович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный инженер ФГКУ «НИИ «Респиратор» МЧС РОССИИ», ДНР, Донецк, Россия. Научные интересы: разработка, усовершенствование и оценка эффективности средств пожаробезопасности материалов и оборудования для угольных шахт.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Plotnikov Denis A. - Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Department of "Technospheric Safety", Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Makeevka, Russia. Scientific interests: searching for optimal methods and means of fire protection of building structures, fire safety systems for construction sites, resource conservation, and utilization of coal mining waste.

Mamaev Valeriy V. - D. Sc. (Eng.), Professor, senior research fellow, chief engineer at the State Institution "Research Institute "Respirator" of the EMERCOM of Russia", DPR, Donetsk, Russia. Scientific interests: development, improvement, and evaluation of the effectiveness of fire safety means for materials and equipment for coal mines.

Статья поступила в редакцию 31.10.2024; одобрена после рецензирования 15.11.2024; принята к публикации 22.11.2024.

The article was submitted 31.10.2024; approved after reviewing 15.11.2024; accepted for publication 22.11.2024.