

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ САМОСПАСАТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЩЕЛОЧНОГО КОМПОНЕНТА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Денис Александрович Плотников

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
ДНР, Макеевка, Россия, d.a.plotnikov@donnasa.ru

Аннотация. В статье рассматривается важный аспект экологической проблемы накопления промышленных отходов угледобывающей отрасли: шахтных самоспасателей на химически связанном кислороде, представляющие опасность для человека и окружающей среды. Содержащие ценные компоненты данные отходы вместо утилизации (уничтожения) могут быть использованы вторично. Проанализированы качественные показатели химического состава отхода самоспасателей с истекшим сроком годности. Оценена возможная перспектива вторичного применения отхода в качестве щелочного компонента для бетонных смесей. Экспериментально исследованы показатели щелочности и уровня pH деградировавшего отхода после его гашения водой в зависимости от плотности раствора, что необходимо для дальнейших исследований цементно-водных суспензий с щелочными компонентами из данных отходов.

Ключевые слова: экологическая безопасность, вторичное использование отходов, самоспасатели на химически связанном кислороде, утилизация регенеративного продукта, щелочные бетоны

Для цитирования: Плотников Д. А. Оценка перспектив использования отходов самоспасателей в качестве щелочного компонента бетонных смесей // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2024. Выпуск 2024-5(169) Инженерные системы и техногенная безопасность. С. 66–72. doi: 10.71536/vd.2024.5c169.8. edn: fbbyxa.

Original article

ASSESSMENT OF THE PROSPECTS FOR USING SELF-RESCUER WASTE AS AN ALKALINE COMPONENT OF CONCRETE MIXTURES

Denis A. Plotnikov

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
DPR, Makeevka, Russia, d.a.plotnikov@donnasa.ru

Abstract. The article examines an important aspect of the environmental problem of accumulation of industrial waste in the coal mining industry: mine self-rescuers on chemically bound oxygen, which pose a danger to humans and the environment. These wastes containing valuable components can be reused instead of being disposed of (destroyed). The qualitative indicators of the chemical composition of the waste of self-rescuers with an expired shelf life are analyzed. The possible prospects for the secondary use of waste as an alkaline component for concrete mixtures are assessed. The alkalinity and pH levels of degraded waste after its slaking with water were experimentally studied depending on the density of the solution, which is necessary for further studies of cement-water suspensions with alkaline components from these wastes.

Keywords: environmental safety, waste recycling, self-rescuers on chemically bound oxygen, recycling of regenerative product, alkaline concrete



For citation: Plotnikov D. A. Assessment of the prospects for using self-rescuer waste as an alkaline component of concrete mixtures. *Proceeding of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Engineering systems and technological safety*. 2024;5(169):66–72. (In Russ.). doi: 10.71536/vd.2024.5c169.8. edn: fbbyxa.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Экологическая безопасность окружающей среды зависит совокупности факторов, главным фактором является наличие объектов производства и промышленности, являющихся градообразующими для данной территории. Донбасский край широко известен своими угледобывающими предприятиями. Шахты, обогатительные комбинаты и вся объекты угольной отрасли оказывают значительное воздействие на все компоненты окружающей среды, при этом образуя опасные отходы. Для Донецкой Народной Республики проблема накопленных отходов одна из наиболее злободневных. Наибольший экологический ущерб окружающей среде региона оказывают отходы второго и третьего класса опасности. К таким отходам относятся дыхательные аппараты изолирующего типа со связанным кислородсодержащим регенеративным продуктом – самоспасатели на химически связанном кислороде (ХСК).

Использование самоспасателей на ХСК не ограничивается угледобывающей сферой, в своей работе их задействуют подразделения частей МЧС ВГСЧ, пожарные службы, военные, при строительстве и обслуживании подводных объектов. Потенциальный объем отходов ежегодно в Донецкой Народной Республики составляет 30...35 тонн в год, возможный объем образования на всей территории Российской Федерации – 550...600 тонн ежегодно. Срок службы самоспасателей обычно ограничивается пятью-семью годами, по истечению которого их необходимо, согласно закона «Об отходах производства и потребления» РФ в обязательном порядке, деактивировать и обезвреживать – самоспасатели на ХСК не могут быть захоронены на полигонах твердых бытовых отходов. Проблема усугубляется отсутствием операторов по обращению отходами самоспасателей в ДНР – результат неконтролируемое накопление токсичных и отходов в горнодобывающей отрасли и других сферах деятельности.

Стоит отметить тот факт, что регенеративный кислородсодержащий компонент самоспасателей, состоит в основном из калийных, натриевых и кальциевых соединений, представляется ценным, трудоемким и опасным в производстве продуктом. Соответственно, использовать вторично данный отход с точки зрения ресурсосбережения крайне целесообразно. Например, используя способы химического воздействия – щелочные характеристики отхода могли бы быть полезны в качестве ускорителей, пластификаторов, активаторов бетонных смесей.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Вопросам отходов самоспасателей на ХСК и их регенеративным компонентам посвящены работы отечественных ученых – Э. Г. Ильинского, Л. А. Зборщик, Н. Н. Бурего; ученых РФ – В. В. Зеленцовой, О. А. Неверовой и др. [1, 2, 3]. Однако работы данных авторов в основном затрагивают технологические особенности обезвреживания отходов, а вопросы вторичного использования ограничиваются рекомендациями по возможным областям их применения, не приводя конкретных, обоснованных решений и способов.

Направлением, связанным с производством бетонов на базе щелочных компонентов, активно занимался В. Д. Глуховский, также исследованию щелочных цементов и бетонов посвящены материалы [4, 5, 6]. Одними из основных структурообразующих соединений этих цементов являются щелочные компоненты (кальцинированная сода, алюмосиликат кальция, силикат натрия, дисиликат и др.), которые в теории могут быть заменены регенеративным продуктом отходов самоспасателей на ХСК.

ЦЕЛЬ

Исследование возможности вторичного, ресурсосберегающего способа использования отходов самоспасателей на химически связанном кислороде для повышения экологической безопасности промышленного и городского хозяйства региона.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Накопление отходов самоспасателей на ХСК в необорудованных для этих целей местах, в не обезвреженном виде, представляет опасность ввиду его высокой токсичности и пожароопасности для окружающей природной среды и человека. Атмосферная влага при попадании в отход может привести к образованию

высококонтрированной щелочи, которая в дальнейшем попадая окружающую среду нанесет ощутимый ущерб в почве и водным объектам.

Рассмотрим пути негативного воздействия отходов самоспасателей на окружающую среду в случае ненадлежащего обращения (утилизации) с ними, а именно **термическая деструкция или накопление** отработанных самоспасателей в не обезвреженном состоянии.

Активное вещество, реагируя с щелочными химическими веществами отхода, после конденсации атмосферной влаги с кислородсодержащими регенеративными продуктами самоспасателя, может начать процесс разрушения и исчезновения верхних плодородных и подстилающих слоев, приведет к снижению концентрации питательных веществ, нарушит саморегуляцию биогеоценоза почвы на значительных пространствах от территорий накопления рассматриваемых отходов, проникая вглубь грунта окажется в поверхностных водных источниках через подземные водные пласты [7]. «Рабочие вещества» отхода самоспасателя представлены в виде KO_2 (реже K_2O_2 и NaO_2), CaO и хризотил асбеста. Хризотил асбест не представляет собой опасности для окружающей среды, к тому же его содержание в отходе продукте незначительно. KO_2 и CaO являются токсичными соединениями второго класса опасности, образующие при взаимодействии с влагой едкие щелочи. Проникновение высококонцентрированных щелочей в окружающую среду приведет к деградации разрушению верхних горизонтов почвенного слоя, в результате плодородная поверхность быстро теряет свою урожайность. Также, вследствие переноса активных щелочных компонентов на глубину подземных водных пластов вместе с атмосферными осадками с последующим попаданием в поверхностные водоемы может произойти уничтожение водной экосистемы, обитающей в водоемах, и отравлению населения в случае загрязнения хозяйственно-питьевых источников водоснабжения [7].

Применяя термическую деструкцию (сжигание) отходов самоспасателей происходит окисление исходных компонентов аппаратов, вследствие, при утилизации данным способом, в окружающую среду попадают отличные вещества от перечня из которых состоит аппарат и которые воздействуют на почву и водные объекты, в основном это полиароматические углеводороды, соли синильной кислоты, угарный газ, канцерогенная сажа и окислы серы. Активные вещества находящиеся в отходе регенеративного продукта состоят из гранул или порошка смеси KO_2 , CaO , $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Супероксид калия применяется в производстве удобрений, силикат магния в пищевой промышленности и изготовлении керамики, а оксид кальция в качестве вяжущего для известковых бетонов и растворов. Калий является щелочноземельным металлом и при термодеструкции самоспасателей с необезвреженным кислородсодержащим компонентом экзотермическая реакция будет проходить активнее, с большим выделением тепла. Силикат магния, как и оксид кальция является негорючими веществами, поэтому в процессе горения участия не принимает.

В случае захоронения отходов самоспасателей в почву происходит негативное техногенное воздействие, при котором характерно сужение видового разнообразия микроорганизмов и уменьшением почвенных микроэлементов (фосфор, цинк, молибден), что сопровождается: изменением биологического и химического состава почв; уменьшением содержания гумуса; разрушением хлорофилла и нарушением процесса фотосинтеза произрастающих растений; нарушением структурированности и образованием недостаточной пористости почвенных слоев, а в условиях усиленного щелочного воздействия – образования пятнистого засоления, лысых пятен, солончаков с последующим образованием первичных техногенных экотопов [8]. Характеристика негативного влияния на компоненты окружающей природной среды отходов самоспасателей приведены на рисунке 1.

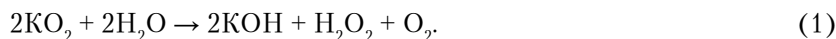
Отметим, что среди компонентов природной среды, на атмосферу отходы самоспасателей оказывают наименьшее негативное воздействие (кроме термической деструкции). Это объясняется тем, что в данном отходе практически отсутствуют элементы подверженные испарению, а активное вещество (щелочное вещество) при контакте с CO_2 выделяет в атмосферу исключительно свободный кислород [9].

Для положительного эффекта от использования щелочных компонентов отходов самоспасателей в качестве ускорителей-пластификаторов цементно-водных суспензий они должны обладать различными физическими, физико-химическими и химическими способы воздействия, как на отдельные компоненты, так и на их композиции, приводящие к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры. Применяя в данном направлении регенеративный продукт отходов самоспасателей на ХСК, в место новых щелочных компонентов, в теории химическим способом воздействия, можно достигнуть нужных показателей ускорения активности и твердения бетонов. Для этого отход регенеративного продукта самоспасателей должен обладать: высокой вяжущей активностью для основных компонентов бетона; достаточной концентрацией раствора щелочи после гашения твердого регенеративного продукта отхода водой; достаточной плотность раствора щелочного компонента для длительного твердения и набора прочности бетонной смеси.



Рисунок 1 – Характеристика негативного влияния на компоненты окружающей природной среды отходов самоспасателей.

Согласно данным производителя самоспасателей на ХСК (ПАО Донецкий завод горноспасательной аппаратуры (DEZEGA)), регенеративный продукт в новых самоспасателях состоит из: надпероксида калия (KO₂) – (84 %); оксида кальция (CaO) – (13 %); асбеста хризотилового (3MgO·2SiO₂·2H₂O) – (3 %) [10]. Таким образом при растворении (гашении) регенеративного продукта водой в бетонную смесь пойдут:

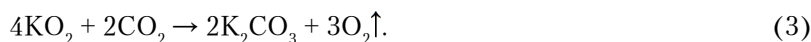


Однако, в процессе эксплуатации самоспасателя неизбежно происходит деградация регенеративного продукта, таким образом после истечения срока годности аппарата (5 лет) фактический химический состав будет отличаться от заявленного производителем [11]. В таблице приведен химический состав регенеративного продукта самоспасателя с истекшим сроком годности (отход).

Таблица – Химический состав регенеративного продукта самоспасателей с истекшим сроком годности (отход)

Отход продукта	Химический состав продукта, % массовые							Прочность продукта, %
	KO ₂	KOH	K ₂ CO ₃	Асбест	CaO	Ca(OH) ₂	Активный O ₂	
ОКЧ-3	64,6	9,5	11,7	2	9,7	2,4	25,9	90,3
ОКЧ-3М	67,1	7,7	11,5	2	10,2	1,5	26,5	91,1

Проанализировав показатели химического состава регенеративного продукта самоспасателей с истекшим сроком годности, можно сделать вывод, что показатели данного отхода изменились в сторону уменьшения надпероксида в отходе (на 17,6 – 22,1 %) и увеличения щелочных компонентов, что теоретически, окажет положительный эффект на показатели ускорения-активации твердения бетонной смеси. Более того, в деградированном отходе после длительной реакции надпероксида калия с атмосферными влагой и диоксидом углерода образуется поташ (K₂CO₃) согласно реакции (3), который повсеместно используют в цементно-водных суспензиях.



Используя отход регенеративного продукта в качестве щелочного компонента для ускорения и пластификации бетонной смеси необходимо учитывать, что компонент должен обладать достаточными показателями

уровня pH и щелочности, для этого экспериментально были определены содержание щелочности – колориметрическим методом при помощи спектрофотометра «КФК-ЗКМ», а также водородный показатель с использованием pH метра «ОНАУС ST-20» (рисунок 2).

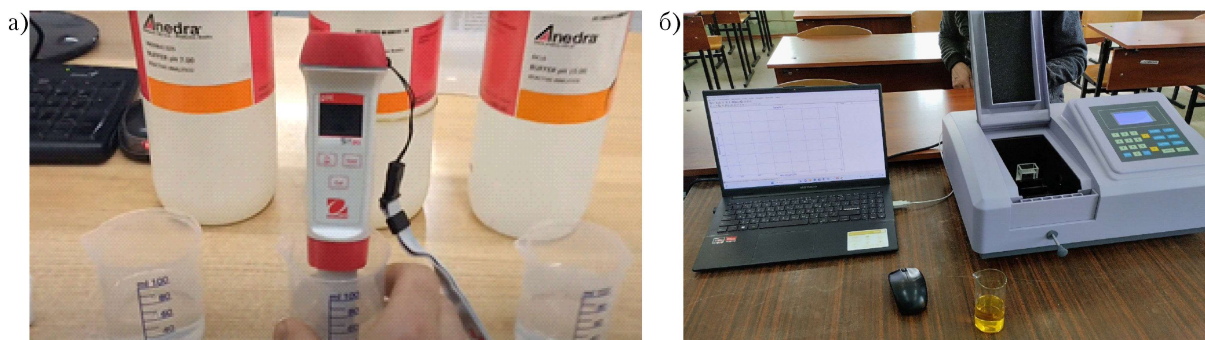


Рисунок 2 – Работа по определению показателей уровня pH и щелочности при гашении отхода регенеративного продукта самоспасателей дистиллированной водой: а) работа pH метра «ОНАУС ST20»; б) работа спектрофотометра КФК-ЗКМ.

Экспериментальная оценка щелочности и уровня pH проводилась путем гашения отхода регенеративного продукта самоспасателей различной степени деградации (старше 5 лет) в дистиллированной с температурой 22...24 °С до достижения раствором плотности 1,1...1,7 г/см³, концентрация отхода регенеративного продукта в растворе находилась в пределах 5...15 г/дм³, после пробы подвергались фотометрическому анализу и оценивался водородный показатель. Результаты приведены на рисунке 3.

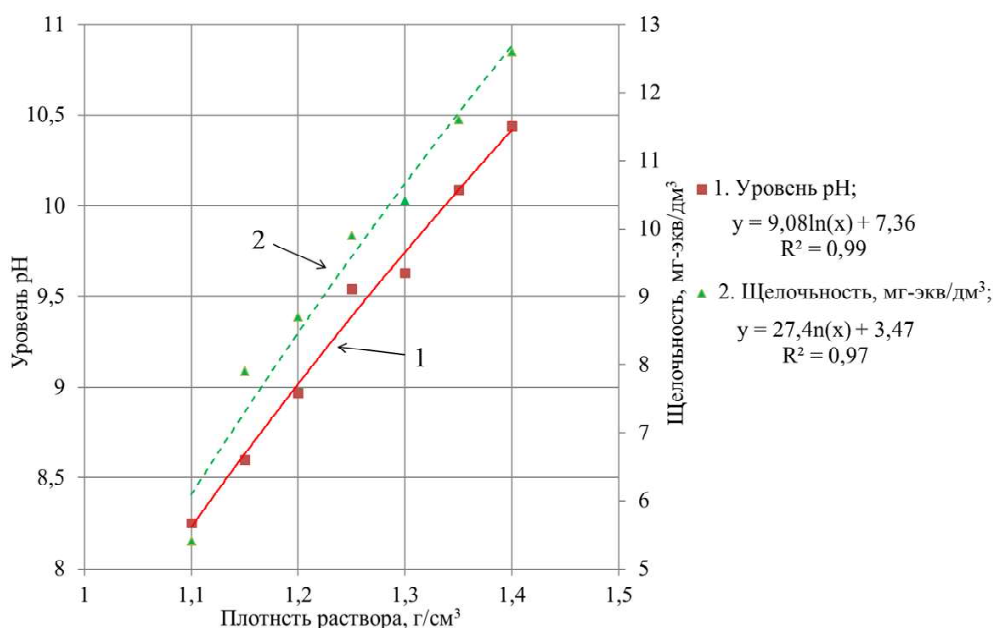


Рисунок 3 – Характер изменения показателей щелочности и уровня pH от плотности раствора из отхода регенеративного продукта.

ВЫВОДЫ

1. Дана характеристика влияния отходов активного вещества самоспасателей на компоненты окружающей природной среды. При ненадлежащем обращении отходы регенеративного продукта самоспасателей причиняют ущерб природной среде, величина которого зависит от места накопления и естественного

состояния территории. Максимальный ущерб причиняется почве, в связи с тем, что образующееся в результате реакции атмосферной влаги с кислородсодержащими составляющими отхода, приведут к нарушению структурированности и образованию недостаточной пористости почвенных слоев, вызывая снижение их урожайности на значительном расстоянии от мест накопления отхода, уничтожая экосистемы данной территории, загрязняя поверхностные и подземные водные горизонты.

2. Проанализированы показатели химического состава регенеративного продукта отходов самоспасателей с истекшим сроком годности, установлено, что содержание надпероксида калия в отходе снизилось (на 17,6 – 22,1 %). Данный результат обусловлен неизбежным контактом отхода с атмосферной влагой и диоксидом углерода, при этом происходит образование щелочных продуктов (едкий калий и поташ), что в целом должно положительно отразиться на «активаторных» свойствах бетонной смеси, подтверждая перспективность вторичного использования отхода в данном направлении.

3. Оценены показатели щелочности и уровня pH при гашении регенеративного продукта отходов самоспасателей водой в зависимости от плотности раствора. Результаты показали, что по вышперечисленным показателям отходы регенеративного продукта сопоставимы с новыми щелочными компонентами повсеместно применяющихся в бетонных смесях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Зборщик, Л. А. Утилизация химического продукта шахтных самоспасателей / Л. А. Зборщик, Р. С. Плетенецкий, В. И. Францев. – Текст : непосредственный // Вестник Академии гражданской защиты. – 2018. – Выпуск 4 (16). – С. 77–82. – ISSN 2617-7048. – eISSN 2617-7056.
2. Зеленцова, В. В. Регенеративный продукт как сырье для калийных удобрений / В. В. Зеленцова. – Текст : непосредственный // Актуальные вопросы современной науки : сборник статей по материалам XII международной научно-практической конференции, Томск, 23 мая 2018 : в 3-х частях : часть 1. – Уфа : издательство Дендра, 2018. – С. 60–64.
3. Высоцкий, С. П. Использование отходов самоспасателей на химически связанном кислороде для снижения карбонатной жесткости шахтной воды / С. П. Высоцкий, Д. А. Плотников, В. В. Мамаев. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – № 7 (239). – С. 172–181.
4. Krivenko, P. Alkaline Cements, Concretes and Structures: 50 Years of Theory and Practice / P. Krivenko. – Текст : непосредственный // International Conference «Alkaline Activated Materials» – Research, Production and Utilization. – Praha : Zeithamlova Milena, Ing., 2007. – P. 313–347.
5. Paulik, Peter. The Effect of Curing Conditions (In Situ vs. Laboratory) on Compressive Strength Development of High Strength Concrete / Peter Paulik. – Текст : электронный // 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: 01.09.2024).
6. Букина, Д. Ю. Щелочные вяжущие и бетоны на основе зол и шлаков ТЭС / Д. Ю. Букина, Н. М. Зайченко. – Текст : электронный // Вестник Донбасской академии строительства и архитектуры. – 2023. – Выпуск 2023-1(159) Современные строительные материалы. – С. 89–97. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_53736429_11572091.pdf (дата обращения: 01.09.2024). – EDN: ALPSCA.
7. Шевченко, Т. В. Технологические особенности обезвреживания адсорбционных компонентов промышленных изолирующих дыхательных аппаратов / Т. В. Шевченко, Л. А. Сенчукова, Е. В. Ульрих. – Текст : непосредственный // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 3. – С. 85–89.
8. New mobile wireless imitator of mine insulating self-rescuer / S. Karpov, A. Glebov, S. Alexeev [et al.]. – Текст : непосредственный // International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management. – 2018. – Volume 315 (1.3). – P. 33–39.
9. Башевая, Т. С. Комплексный анализ проблемы накопления твердых коммунальных отходов / Т. С. Башевая, Н. Н. Белоус. – Текст : электронный // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2023. – Выпуск 2023-5(163) Инженерные системы и техногенная безопасность. – С. 30–36. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_60016997_56166970.pdf (дата обращения: 01.09.2024). – EDN: WOKSSF.
10. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление : [монография] / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева, С. И. Дворецкий [и др.]. – Москва : «Издательство Машиностроение-1», 2007. – 156 с. – Текст : непосредственный.
11. Гудков, С. В. Современное состояние и перспективы развития отечественных шахтных самоспасателей. Часть I. Сравнительный анализ изолирующих самоспасателей со сжатым и химически связанным кислородом / С. В. Гудков, И. А. Смирнов. – Текст : непосредственный // Безопасность труда в промышленности. – 2013. – № 9. – С. 66–70. – ISSN 0409-2961. – eISSN 2658-5537.

Информация об авторе

Плотников Денис Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры техносферной безопасности 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.

Information about the author

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

Статья поступила в редакцию 26.09.2024; одобрена после рецензирования 18.10.2024; принята к публикации 25.10.2024.

The article was submitted 26.09.2024; approved after reviewing 18.10.2024; accepted for publication 25.10.2024.