

УДК 622.867.324:658.567.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ САМОСПАСАТЕЛЕЙ НА ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОМ КИСЛОРОДЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ШАХТНОЙ ВОДЫ

Высоцкий Сергей Павлович¹,
sp.vysotsky@gmail.com

Плотников Денис Александрович¹,
d.a.plotnikov@donnasa.ru

Мамаев Валерий Владимирович²,
respirator@mail.dnmchs.ru

¹ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Украина, 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2.

² Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела,
пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» МЧС ДНР,
Украина, 283048, г. Донецк, ул. Артема, 157.

Актуальность. В угледобывающей промышленности Донбасса существует потребность в использовании большого количества индивидуального аварийно-спасательного оборудования, содержащего регенерирующие продукты. В настоящее время необходимая процедура утилизации этих отходов в регионе не предусмотрена. Таким образом, закономерно, происходит неорганизованное скопление опасного для человека и окружающей среды продукта, содержащего надпероксид калия, к тому же являющегося ценным и дорогостоящим продуктом. Вторая острая экологическая проблема региона – образование большого количества шахтных вод на угледобывающих предприятиях и последующий их сброс в поверхностные водоемы. Одним из этапов очистки шахтной воды для последующего ее применения в хозяйственных циклах является умягчение (удаление соединений жесткости). Для этих целей обычно используются вещества, аналогичные отходам регенеративных продуктов самоспасателей, например, известь и карбонат натрия в отстойниках и осветлителях. Такая схема повторного использования будет выгодным и современным подходом к экологической безопасности региона.

Цель: исследование возможности повторного использования отходов регенеративного продукта непригодных к эксплуатации самоспасателей для дальнейшего их применения в хозяйственно-бытовых нуждах предприятий.

Объект: отходы самоспасателей на кислородсодержащем продукте на основе надпероксида калия, шахтные воды Донбасского региона.

Методы: экспериментальные исследования по очистке шахтной воды отходами регенеративного продукта шахтных самоспасателей на химически связанном кислороде методом реагентного умягчения.

Результаты. Экспериментально установлено, что очистка шахтных вод отходами регенеративного продукта шахтных самоспасателей обеспечивает высокую степень умягчения шахтных вод. Шахтные воды Донбасского региона, обработанные регенерирующим средством, соответствуют требованиям к использованию в хозяйственных целях и при дозе реагента 4 мг-экв/дм³ имеют следующие показатели качества: электропроводность – 2891 мкСм/см; водородный показатель (pH)=8,66; Ж=6,3 мг-экв/дм³; CO₃²⁻=0; HCO₃⁻=6,5 мг-экв/дм³.

Ключевые слова:

Шахтные самоспасатели, утилизация отходов, регенеративный продукт, надпероксид калия, шахтная вода.

Состояние вопроса

Метод, применяемый для оценки процессов, защищающих окружающую среду, наряду с потреблением ресурсов и энергии от наиболее благоприятных до наименее благоприятных действий, называется иерархия отходов [1]. Иерархия отражает продвижение материала или продукта через последовательные этапы управления отходами и представляет последнюю часть жизненного цикла каждого продукта.

Предотвращение образования отходов считается оптимальным вариантом использования, а утилизация (например, путем сжигания) – наихудшим вариантом (рис. 1). Иерархический порядок должен учитывать потребности региона, в котором образовались отходы, а также количественный и качественный состав отходов [1, 2].

Цель иерархии отходов – получение наибольшей практической выгоды из продуктов утилизации и наименьшего количества отходов. Правильное использование иерархии отходов способно дать ряд преимуществ. Например, возможность предупредить выбросы парниковых газов, снизить количество загрязняющих веществ, сберечь ценные ресурсы и инициировать развитие экологических технологий [1, 2].



Рис. 1. Структура иерархии отходов

Fig. 1. Waste hierarchy structure

Важнейшей составляющей концепции жизнеобеспечения в закрытых пространствах являются системы регенерации воздуха по двуокиси углерода и кислороду, которые можно разделить на две принципиально отличающиеся друг от друга группы: регенерационные системы на химически связанном кислороде и системы с применением сжатого кислорода. Супероксиды натрия или калия, сформованные в виде блоков из механических смесей порошков, таблеток или гранул, являются основными источниками химически связанного кислорода. Регенеративные продукты на основе химически связанного кислорода широко используются как средства коллективной и индивидуальной защиты в различных сферах: подземные горные работы, горноспасательные и пожарные спасательные службы, при строительстве и обслуживании подземных коммуникаций, метро, тоннелей, военных объектов, а также в других ситуациях, где возможен риск образования несовместимой для дыхания среды [3]. Продукты химической регенерации предусмотрены для восстановления состава воздуха по диоксиду углерода и кислороду в замкнутых циклах системах жизнеобеспечения.

Самоспасатели используются для защиты органов дыхания на конкретный период времени в случае аварий, чрезвычайных ситуаций, при аварийно-спасательных работах. Система самоспасения подземного персонала в чрезвычайных ситуациях представляет собой совокупность организационных мероприятий и технических средств, предназначенных

обеспечивать безопасность пребывания персонала в несовместимой для дыхания среде до восстановления нормального режима вентиляции или эвакуации из подземных выработок [4].

Самоспасатели с кислородосодержащим продуктом (рис. 2) широко распространены в РФ, Украине, их также используют Германия, Китай, Индия, Индонезия, ЮАР и др. [5]. Изолирующие самоспасатели, работающие на сжатом воздухе, распространены по большей части в США и Австралии, а в странах Европы, Азии и Африки практически не применяются из-за своей высокой стоимости. В угольной промышленности РФ на 2019 г. задействовано 158 угледобывающих предприятий, в том числе 112 разрезов и 53 шахты с общей производительностью 419,2 млн т угля в год. Общая численность персонала всех угледобывающих предприятий за 2018 г. составила 179,1 тыс. человек. В Донбасском регионе шахтные самоспасатели (ШСС) выпускаются единственным производителем – «DEZEGA» (Донецкий завод горноспасательного оборудования) – и в качестве компонента, генерирующего кислород, применяются регенеративные продукты на основе супероксида калия (KO_2), обладающего способностью поглощать из воздуха двуокись углерода и пары влаги и одновременно производить достаточное для дыхания количество кислорода [5, 6]. Состав регенеративного продукта ОКЧ-3: супероксид калия (KO_2) – 85–88 %; оксид кальция (CaO) – 10–15 %; хризотилловый асбест ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 1,5–2 % [6, 7].



Рис. 2. Шахтный самоспасатель ШСС-1П

Fig. 2. Mine self-extractor SSS-1P

Принцип работы ШСС: пусковое устройство срабатывает при вскрытии самоспасателя, в результате чего выделяется кислород и влага, в аппарате значительно повышается температура. До начала реакции в регенеративном патроне в первые секунды после включения пользователь начинает дышать кислородом, заполнившим дыхательный мешок от пускового устройства. Пары воды, тепло и воздушная смесь, выдыхаемая пользователем, реагируют в регенеративном картридже. Вдыхаемая газовая дыхательная

смесь проходит через гофрированную трубку и теплообменник в регенеративный картридж, дыхательная смесь очищается от диоксида углерода, насыщается кислородом и поступает в дыхательный мешок (обратный процесс идет при вдохе). Избыток дыхательной смеси стравливается через предохранительный клапан.

Срок службы самоспасателя, по данным производителя, гарантированно составляет 5 лет, после его окончания аппарат подлежит утилизации или обез-

вреживанию. По данным Министерства по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий в Донецкой Народной Республике (ДНР) необходимость ежегодная утилизация составляет порядка 10 т ШСС, на территории РФ ежегодно образуется более 450 т самоспасателей, утративших потребительские свойства. Однако, несмотря на потребность в обезвреживании такого значительного объема регенеративного продукта, вопросы утилизации отходов самоспасателей с кислородсодержащим веществом остаются нерешенными. Исследования оптимального метода нейтрализации или повторного использования не проводились, более того, использованные аппараты и кислородсодержащий продукт, невзирая на долговременную практику их использования, внесены в Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) как отдельный вид отходов только в 2016 г. [1, 5].

В ФККО указано, что изолирующие самоспасатели с химически связанным кислородом относятся к III классу опасности, согласно Федеральным законам [6, 7] отходы такого класса опасности подлежат утилизации либо обезвреживанию в специализированной организации, имеющей лицензии на сбор, транспортирование, утилизацию и обезвреживание данных отходов.

Для осуществления деятельности по утилизации изолирующих средств индивидуальной защиты органов дыхания специализированные организации должны иметь лицензии Федеральной службой по надзору в сфере природопользования, а также разрешения и технологические регламенты утилизации самоспасателей, согласованные с заводами-изготовителями.

В инструкциях по эксплуатации ШСС производители указывают на необходимость утилизации отработанных и утративших срок годности аппаратов. Требования завода-изготовителя, как правило, ограничиваются необходимостью передачи аппаратов в специализированные организации, имеющие лицензию на их утилизацию (отметим, что в ДНР на 2020 г. такие организации не зарегистрированы). Конкретные методы утилизации или нейтрализации кислородсодержащего регенерата, являющегося токсичным и пожароопасным продуктом, не приводятся. Основной способ утилизации аппаратов на данный момент – разборка ШСС на составляющие части с последующей утилизацией (металлических, пластиковых и резиновых частей) и нейтрализацией кислородсодержащих отходов (регенеративного вещества). Проведенный литературный анализ позволил выявить основные способы обращения с отходами самоспасателей, в табл. 1 отображены их главные проблемы и недостатки.

Таблица 1. Характеристика основных способов обращения с отходами самоспасателей

Table 1. Characteristics of the main methods of disposal of self-rescuers

Наименование способа утилизации самоспасателей Method of disposal of self-rescuers	Сжигание Incineration	Гашение водой с последующим сливом в специальную канализацию Extinguishing with water followed by draining into a special sewer	Нейтрализация путем добавления слабого раствора соляной, серной или азотной кислоты Neutralization by adding a weak solution of hydrochloric, sulfuric or nitric acid	Повторное использование за счет извлечения регенеративного продукта из использованного самоспасателя с последующим применением в новом аппарате Reuse by removing the regenerative product from the used self-rescuer with subsequent use in a new apparatus
Годы применения Years of application	1960–1970	с 1980-х гг. до н.в. from 1980-s till now	с 1990-х гг. до н.в. from 1990-s till now	
Основные недостатки способа Main disadvantages of the method	значительный вред окружающей среде significant harm to the environment	в результате реакции с водой образуется опасная щелочь as a result of reaction with water, dangerous alkali is formed	опасность реакции кислотной утилизации, высокая стоимость Hazard of acid disposal reaction, high cost	низкий процент объема продукта пригоден для повторного использования, остальной дорогостоящий продукт сливается в канализацию после нейтрализации low percentage of product volume is suitable for reuse, the rest of the expensive product is discharged into the sewer after neutralization

При выборе способов утилизации необходимо учитывать, что любые действия с кислородсодержащим веществом представляют значительную опасность в связи с его токсичностью для человека и окружающей среды, а также высокой пожароопасностью и реакционной способностью. Регенеративный продукт способен самовоспламениться, реагировать с влагой из воздуха, превращаясь в опасную концентрированную щелочь с высоким содержанием остаточного кислорода, выделяющегося при растворении или контакте с воздухом. Наиболее распространенные схемы обращения с данными отходами на сегодняшний день:

- повторное использование за счет извлечения регенеративного продукта из самоспасателя с ис-

текшим сроком эксплуатации с последующим применением в новом аппарате, если установлено, что кислородсодержащее вещество не подвергалось воздействию и находится в заводском герметично закрытом брикете [8, 9];

- нейтрализация кислородсодержащего вещества путем обезвреживания кислотным раствором его компонентов реакции. В емкость, наполненную слабым раствором соляной, уксусной, серной или азотной кислоты, после вскрытия брикета пересыпают кислородсодержащий продукт, контролируя pH. По достижении pH 6,5–8,5 раствор сливают в бетонную яму, нерастворимый осадок вывозится на полигон промышленных отходов совместно со строительным мусором.

Опыт работы Сибирского центра утилизации по обезвреживанию самоспасателей показывает, что лишь незначительное количество аппаратов пригодного для повторного использования, около 10 % от всего объема, остальное нужно нейтрализовать. Кислородсодержащее вещество, растворяясь в воде, образует высококонцентрированную щелочь (как правило, гидроксид калия), которая требует большого количества кислоты для нейтрализации, что тре-

бует дополнительных затрат. Кроме того, уничтожаются тонны ценного продукта с высоким содержанием калия.

Супероксид калия – дорогостоящий продукт, который широко используется в таких сферах, как промышленность, городское и сельское хозяйство, охрана окружающей среды и др. Перспективные направления и сферы использования продуктов, содержащих супероксид калия, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Перспективные направления использования продуктов, содержащих супероксид калия
Table 2. Promising areas of application of products based on potassium superoxide

Вещество Substance	Область применения/Application area	Направления применения/Directions of application
Надпероксид калия K ₂ O ₂ Potassium superoxide K ₂ O ₂	Промышленность/Industry	1. Композиции герметических составов. Compositions of hermetic compositions. 2. Отбелка целлюлозосодержащих материалов. Bleaching of cellulose-containing materials. 3. Источник кислорода в металлургии. Oxygen source in metallurgy.
	Сельское хозяйство/Agriculture	1. Ускорение процесса перегнивания. Acceleration of the decay process. 2. Аэрация (оксидация) почвы и воды. Soil and water aeration (oxidation). 3. Ускорение адаптации пересаженных растений. Accelerating the adaptation of transplanted plants.
	Решение военно-прикладных задач Solution of military applications	1. Детоксикация и утилизация токсичных химикатов. Detoxification and disposal of toxic chemicals. 2. Ремедиация загрязнений территорий. Remediation of contaminated areas.
	Охрана окружающей среды Environmental protection	1. Фунгицид для почв (токсинов). Fungicide for soils (toxins). 2. Регулятор pH почвы. Soil pH regulator. 3. Очистка водоемов от ионов металлов. Purification of reservoirs from metal ions. 4. Дезодорирующий агент. Deodorant agent.
	Бытовые нужды Household needs	1. Фармацевтические и косметические препараты. Pharmaceutical and cosmetic preparations. 2. Реагент для очистки воды. Reagent for water purification. 3. Устранение запахов фекальных отходов. Elimination of odors of fecal waste. 4. Препараты для дезинфекции и фунгицидной обработки. Preparations for disinfection and fungicidal treatment.

На ценность кислородсодержащего продукта (супероксида калия) оказывают влияние следующие факторы:

- трудозатраты при производстве;
- высокая опасность и вредность производства;
- дороговизна продукта;
- опасность для человека и окружающей среды;
- обязательная и дорогостоящая утилизация.

Одним из перспективных направлений использования кислородсодержащего продукта отходов самоспасателей в условиях Донбасского региона является применение регенеративного продукта в качестве реагента для очистки и умягчения шахтной воды. Ежедневно шахты откачивают и сбрасывают (после отстаивания) большое количество сточной шахтной воды в водоемы Донбасского региона, данные приведены в табл. 3. Помимо экономических затрат для предприятий (шахт), сточные шахтные воды вносят основной вклад в загрязнение дефицитной воды в поверхностных водоемах региона. Состав шахтных вод

в различных регионах может существенно различаться [10–12].

Очищенная шахтная вода, принимая во внимание дефицит ресурсов пресной воды в Донецкой области, в перспективе может быть применена для восполнения потерь воды в системах коммунального водоснабжения, например, для хозяйственно-бытовых нужд предприятий (шахт). Таким образом, основной целью исследования возможности повторного использования отходов регенеративного продукта самоспасателей является дальнейшее их применение в хозяйственно-бытовых нуждах предприятий.

Методика

Проведены исследования условий удаления из шахтной воды соединений жесткости реагентным методом, а также условия снижения водородного показателя (pH) и показателей электропроводности (κ) воды до нормируемых значений. Обработка шахтной воды проводилась раствором, приготовленным из отходов самоспасателей ШСС-1, содержащих в каче-

стве кислородсодержащего компонента ОКЧ-3 (супероксид калия – 85–88 %), растворенный в дистиллированной воде реагента концентрацией 10 г/дм³. Подготовленный реагент в разных количествах – от 1 до 7 мг-экв/дм³ – постепенно дозировался в пробы шахтной воды, объем шахтной воды с раствором доводил-

ся до 50 мл. Перед исследованием образцы обработанной воды отфильтровывались обеззоленными фильтрами ФМ – 125 мм «синяя лента». Показатели электропроводности измерялись при помощи кондуктометра «Ohaus» ST10C-B, водородный показатель (pH) – с использованием прибора DLS-986.

Таблица 3. Сброс сточных шахтных вод и их компонентный состав

Table 3. Mine waste water discharge and their component composition

Наименование предприятия (шахты) Name of the enterprise (mine)	Количество сбрасываемой воды, м ³ /сутки Discharged water amount, m ³ /day	Содержание в сточных водах, мг/дм ³ Content in wastewater, mg/dm ³				
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Сухой остаток Dry residue	Окисляемость Oxidizability
Лидиевка/Lidievka	1050	370	1488	205	2979	6,4
Запореваляная/Zaprevalnaya	1200	420	2028	–	4428	7,2
Красногвардейская Krasnogvardeyskaya	10000	790	2540	–	6970	142,0
Калининская/Kalininskaya	2750	2750	2200	446	9212	2,1
Бутовка Донецкая Butovka Donetsk	3050	5057	2452	390	13127	22,9
Кировская/Kirovskaya	6850	3062	7206	666	18474	37,7
Центр. Заводская Tsentralno Zavodskaya	10450	2926	8464	1057	22154	–
Засядько/Zasyadko	7400	7770	6216	1184	24938	65,9
Челюскинцев/Chelyuskintsev	11250	9675	24986	8161	45641	79,9
Октябрьская/Oktyabrskaya	17550	8038	17900	2950	53900	230,0
Трудовская/Trudovskaya	11540	9500	20344	3226	62885	72,3

Обсуждение экспериментальных данных

Результаты экспериментальных исследований показателей уровня pH и электропроводности после обработки шахтной воды раствором на основе регенеративного продукта ОКЧ-3 приведены на рис. 3. Снижение электропроводности происходит вследствие осаждения карбоната кальция и гидроксида

магния при добавлении раствора реагента, а последующее ее повышение обусловлено избытком карбонат-ионов после достижения эквивалентности. Исследования поведения карбоната кальция в щелочных и кислых средах, а также при различных механических и физических воздействиях встречаются в работах [13–19].

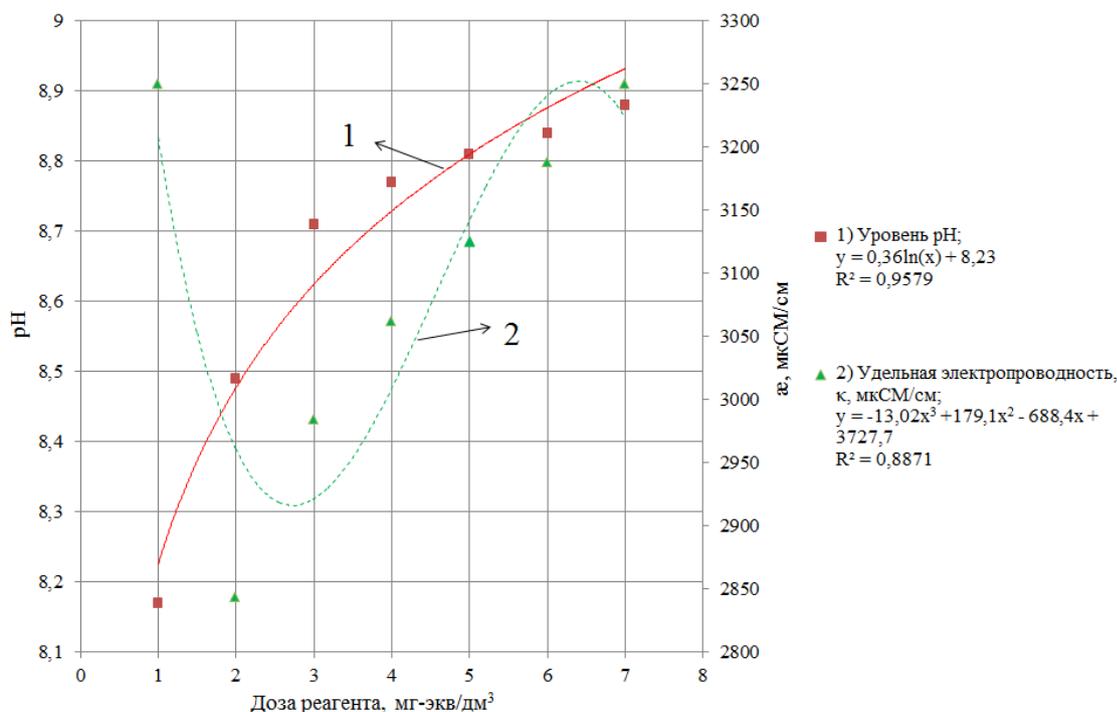


Рис. 3. Показатели электропроводности и pH обработанной шахтной воды раствором из отхода регенеративного продукта

Fig. 3. Indicators of electrical conductivity and pH of the treated mine water with a solution from the waste of the regenerative product

Показатели общей жесткости и щелочности шахтной воды, обработанной раствором на основе отхода кислородсодержащего продукта, приведенные на рис. 4, 5, показывают, что скорость осаждения ионов при обработке шахтной воды раствором реагента достаточно

медленная, на полный цикл осаждения уходит примерно 24 ч. Пропорционально количеству раствора реагента снижается содержание гидрокарбонат-ионов и ионов жесткости, при этом концентрация карбонат-ионов в обработанной шахтной воде увеличивается.

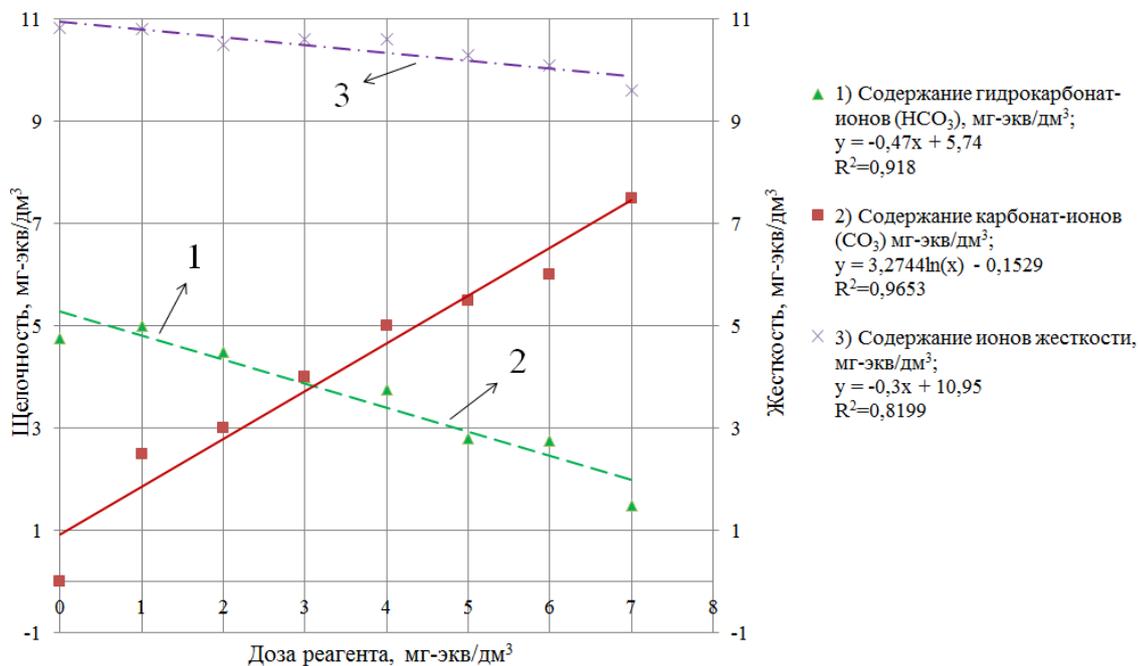


Рис. 4. Показатели общей жесткости и щелочности обработанной шахтной воды раствором из отхода регенеративного продукта ($t=2$ ч)

Fig. 4. Indicators of the total hardness and alkalinity of the treated mine water with a solution from the waste of the regenerative product ($t=2$ h)

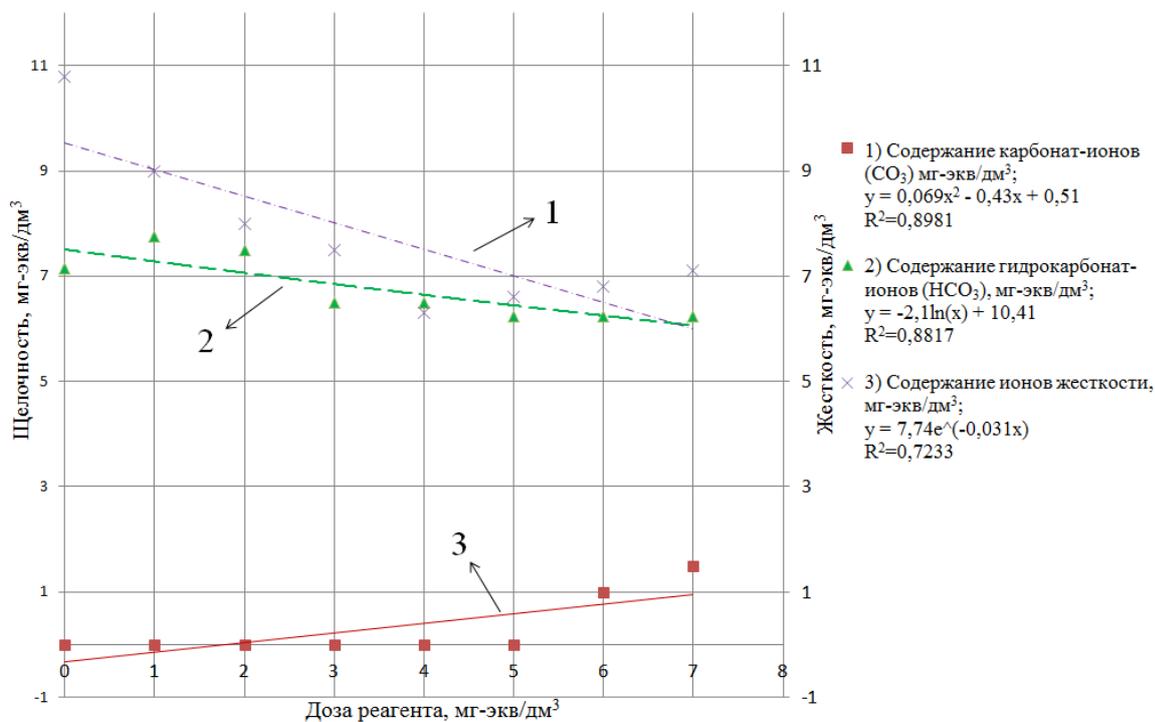
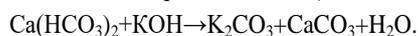


Рис. 5. Показатели общей жесткости и щелочности обработанной шахтной воды раствором из отхода регенеративного продукта ($t=24$ ч)

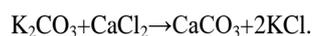
Fig. 5. Indicators of the total hardness and alkalinity of the treated mine water with a solution from the waste of the regenerative product ($t=24$ h)

Представленные на рис. 5 данные отображают уменьшение степени образования карбонат-ионов в шахтной воде, обработанной регенеративным раствором, которая выдерживалась более 24 ч. Вероятно, это связано с наличием в шахтной воде значительного количества двуокси углерода, который со временем удаляется из воды в результате естественной дегазации. Особенности поведения диоксида углерода, а также полного и частичного их удаления из подземных вод рассмотрено в литературных источниках [20, 21].

Высокие показатели снижения карбонатной жесткости шахтной воды при обработке регенеративным раствором объясняются тем, что на первом этапе очистки гидроксид калия (KOH), образующийся в результате растворения ОКЧ-3 в дистиллированной воде (раздел Методика), вступая в реакцию с гидрокарбонатом кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, формирует новые соединения, такие как карбонат калия (K_2CO_3):



Образовавшийся в результате реакции карбонат калия дополнительно осаждает соли хлорида калия (CaCl_2), таким образом увеличивая показатели умягчения шахтной воды:



Аналогично должно происходить снижение магниевой жесткости за счет реакции гидроксида калия с ионами магния.

Проведенные исследования показали, что шахтная вода Донбасского региона, типичными представителями которой являются шахты им. М.И. Калинина, им. А.Ф. Засядько, Челюскинцев и т.д., умягченная отходами регенеративных продуктов самоспасателей пригодна для использования в хозяйственно-бытовых целях, после ее подготовки. Обычно для очистки воду обрабатывают аналогичным по действующим свойствам гидроксиду калия более доступным раствором едкого натра (гидроксид натрия). Процессы и результаты исследования по осаждению солей жесткости (карбоната кальция) подробно описаны в литературных источниках [22–26]. Оценивая экономический эффект от результата умягчения воды с применением отхода ОКЧ-3, необходимо учитывать следующие факторы. По известным причинам реагенты для очистки воды ввозятся из РФ, стоимость едкого натра в Донецке составляет примерно 32000 р. за тонну. Показатель

жесткости исследуемой воды для коммунальных нужд после осветления и обеззараживания составляет примерно 13 г-экв/т. Обработывая воду аналогичным по свойствам и применяющимся повсеместно едким натром, при удельном расходе 1,0 г-экв/г-экв затраты на него составят 37 г-экв/т, или 2,04 кг/т умягченной воды. Следовательно, на реагенты для умягчения воды при ее потреблении 2,59 тыс. м³ в год потребуется затратить $2,59 \times 10^5 \times 3,2 \times 10^{-3} \cdot 2,04 = 406$ тыс. р. в год для предприятия. Итоговая экономия для предприятия с учетом стоимости потребляемой воды, а также платы за стоки может составить порядка 815 тыс. р. в год. Очистка шахтной воды отходом ШСС по полученным данным позволяет снизить жесткость воды до нормативного значения – не более 7 г-экв/т, соответственно, сэкономить на стоимости реагентов и утилизировать отход III класса опасности. Также необходимо учитывать последующее сокращение потребления дефицитной для региона воды из канала Северский Донец-Донбасс, в перспективе получится сэкономить $2,59 \times 10^5 \times 12,72 = 3,29$ млн р. в год.

Выводы

1. В угледобывающей промышленности Донбасса (ДНР) ежегодно накапливается большое количество отходов индивидуального аварийно-спасательного оборудования (самоспасателей), представляющих как высокую опасность (III класс опасности), так и материальную ценность как реагент, который может быть использован для умягчения воды.
2. Установлено, что очистка шахтных вод отходами регенеративного продукта шахтных самоспасателей обеспечивает высокую степень умягчения шахтных вод.
3. Экспериментально установлено, что шахтные воды Донбасского региона, обработанные регенерирующим средством, соответствуют требованиям к использованию в хозяйственных целях и при дозе реагента 4 мг-экв/дм³ имеют следующие показатели качества: электропроводность – 2891 мкСм/см; водородный показатель (рН)=8,66; Ж=6,3 мг-экв/дм³; $\text{CO}_3^{2-}=0$; $\text{HCO}_3^- = 6,5$ мг-экв/дм³.
4. Повторное использование кислородсодержащего продукта отходов самоспасателей для предприятия в качестве реагента для очистки шахтной воды может приносить экономическую выгоду около 815 тыс. р. в год.
4. Nemtsev A.V., Westmoreland E.M. Actual issues on using of insulating industrial self-rescuers. Self-rescuers on chemically bound oxygen // Labor Safety in Industry. – 2013. – V. 2. – P. 62–66.
5. Гудков С.В., Милосердов А.В. Средства защиты органов дыхания подземного персонала угольных шахт – современное состояние и перспективы развития с учетом мирового опыта // Системы и технологии жизнеобеспечения, индикации, химической разведки и защиты человека от негативного воздействия факторов химической природы: Материалы Международной научно-практической конференции. – Тамбов, 2013. – С. 118–119.
6. Федеральный закон Российской Федерации от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ (с изменениями на 26 июля 2019 года) «Об отходах производства и потребления». – М.: Кремль, 1998. – 11 с.
7. Федеральный закон Российской Федерации от 4 мая 2011 г. № 99-ФЗ (с изменениями на 31 июля 2020 года) «О лицензи-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guidelines for National Waste Management Strategies: moving from challenges to opportunities // Docslide. 2014. URL: https://cwm.unitar.org/national-profiles/publications/cw/wm/UNEP_UNITAR_NWMS_English.pdf. (дата обращения 30.11.2020).
2. Hoornweg D., Bhada-Tata P., Kennedy C. Environment: waste production must peak this century // Nature. – 2013. – V. 502. – P. 7473. DOI: 10.1038/502615a
3. Плотников Д.А. Анализ проблемы образования отходов шахтных самоспасателей на химически связанном кислороде в условиях ДНР // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Инженерные системы и техногенная безопасность. – 2019. – Вып. 139. – № 5. – С. 26–31.

- ровании отдельных видов деятельности» – М.: Кремль, 2011. – 62 с.
8. Зеленцова В.В., Неверова О.А. Утилизация регенеративного калийсодержащего продукта шахтных самоспасателей // Сборник статей по материалам VIII международной научно-практической конференции. – Томск, 2017. – С. 13–18.
 9. Improving self-rescue equipment // Docslide. 2015. URL: <https://www.diva-portale.org/smash/get/diva2:850140/FULLTEXT01.pdf>. (дата обращения 02.12.2020).
 10. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar Mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina / J. Murray, A. Kirschbaum, B. Dold, E.M. Guimaraes, E.P. Miner // Minerals. – 2014. – V. 4 (2). – P. 477–502.
 11. Environmental geochemistry and quality assessment of mine water of Jharia coalfield, India / A.K. Singh, M.K. Mahato, B. Neogi, B.K. Tewary, A. Sinha // Environmental Earth Sciences. – 2012. – V. 65 (1). – P. 49–65.
 12. Multivariate statistical analysis of water chemistry in evaluating groundwater geochemical evolution and aquifer connectivity near a large coal mine, Anhui, China / J. Qian, L. Wang, L. Ma, Y.H. Lu, W. Zhao, Y. Zhang // Environmental Earth Sciences. – 2016. – V. 75 (9). – № 747.
 13. 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. – V. 12 (1). – P. 192–204. URL: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1215055> (дата обращения 03.12.2020).
 14. Mechanistic study of the synergetic inhibiting effects of Zn²⁺, Cu²⁺ and Mg²⁺ ions on calcium carbonate precipitation / S. Benslimane, K.-E. Bouhidel, A. Ferfache, S. Farhi // Water Research. – 2020. – V. 186. – № 116323.
 15. Effect of silica nanoparticles to prevent calcium carbonate scaling using an in situ turbidimetre / W.N. Al Nasser, U.V. Shah, K. Nikiforou, P. Petrou, J.Y.Y. Heng // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – V. 110. – P. 98–107.
 16. Influence of alternating electromagnetic field and ultrasonic on calcium carbonate crystallization in the presence of magnesium ions / Y. Han, C. Zhang, L. Wu, Q. Zhang, L. Zhu, R. Zhao // Journal of Crystal Growth. – 2018. – V. 499. – P. 67–76.
 17. Scale inhibition properties of metallic cations on CaCO₃ formation using fast controlled precipitation and a scaling quartz microbalance / M. Gritli, H. Cheap-Charpentier, O. Horner, H. Perrot, Y.B. Amor // Desalination and Water Treatment. – 2019. – V. 167. – P. 113–121.
 18. The use of the cavitation effect in the mitigation of CaCO₃ Deposits / D. Heath, B. Širok, M. Hocevar, B. Pecnik // Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering. – 2013. – V. 59 (4). – P. 203–215.
 19. Kiaei Z., Haghtalab A. Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO₃ scaling in a bulk water process // Desalination. – 2014. – V. 338. – P. 84–92. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.027
 20. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: a review of the carbonate crystallization and polymorphism / R. Chang, S. Kim, S. Lee, S. Choi, M. Kim, Y. Park // Frontiers in Energy Research. – 2017. – V. 5. – № 17.
 21. Solving the carbon-dioxide buoyancy challenge: the design and field testing of a dissolved CO₂ injection system / B. Sigfusson, S.R. Gislason, J.M. Matter, et al. // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2015. – V. 37. – P. 213–219.
 22. Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale / S. Muryanto, A. Bayuseno, H. Ma'mun, M. Usamah, Jotho // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 9. – P. 69–76. URL: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.009> (дата обращения 04.12.2020).
 23. Formation and inhibition of calcium carbonate crystals under cathodic polarization conditions / K. Sheng, H. Ge, X. Huang, Y. Zhang, Y. Song, F. Ge, Y. Zhao, X. Meng // Crystals. – 2020. – V. 10 (4). – № 275.
 24. Calcium carbonate scale formation in copper pipes on laminar flow / S. Raharjo, A. Bayuseno, J. Jamari, S. Muryanto // Chemical Engineering & Food Technology. – 2016. – V. 58. – № 01029. URL: <https://doi.org/10.1051/mateconf/20165801029> (дата обращения 02.12.2020).
 25. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling / M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pécoul, H. Perrot, J. Lédon, H. Cheap-Charpentier, O. Horner // Desalination. – 2015. – V. 58. – P. 47–55.
 26. Calcium carbonate fouling on double-pipe heat exchanger with different heat exchanging surfaces / K.H. Teng, S.N. Kazi, A. Amiri, A.F. Habali, M.A. Bakar, B.T. Chew, A. Al-Shamma'a, A. Shaw, K.H. Solangi, G. Khan // Powder Technology. – 2017. – V. 315. – P. 216–226.

Поступила 16.06.2021 г.

Информация об авторах

Высоцкий С.П., доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры.

Плотников Д.А., ассистент кафедры техносферной безопасности Донбасской национальной академии строительства и архитектуры.

Мамаев В.В., доктор технических наук, профессор Государственного научно-исследовательского института горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты «Респиратор» МЧС ДНР.

UDC 622.867.324:658.567.1

USE OF SELF-RESCUE WASTE ON CHEMICALLY BOND OXYGEN TO REDUCE THE CARBONATE HARDNESS OF MINING WATER

Sergey P. Vysotskii¹,
sp.vysotsky@gmail.com

Denis A. Plotnikov¹,
d.a.plotnikov@donnasa.ru

Valery V. Mamaev²,
respirator@mail.dnmchs.ru

¹ Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,
2, Derzhavin street, Makiivka, 286123, Ukraine.

² «Respirator» State Scientific Research Institute of Mine-rescue Work, Fire Safety and Civil Protection of the MChS DPR,
157, Artema street, Donetsk, 283048, Ukraine.

The relevance of the research. In the coal mining industry of the Donbass region, there is a need to use large quantities of personal rescue equipment, which contain regenerative products. At present time, the necessary procedure for this waste disposal is not provided in this region. Thus, naturally, there is an unorganized accumulation of a product containing potassium superoxide that is dangerous for humans and the environment. The above mentioned product is also valuable and expensive. The second acute environmental problem of the region is the formation of a large amount of mine water at coal mining enterprises and their subsequent discharge into surface water bodies. One of the stages of mine water purification for its subsequent use in economic cycles is softening (reduction of total hardness). For these purposes, substances similar to the waste of regenerative products of self-rescuers, for example, lime and sodium carbonate in settlers and clarifiers, are commonly used. Such a reuse scheme would be a profitable and modern approach to the environmental safety of the region.

The main aim of the research is to study the possibility of re-using the waste of a regenerative product of unsuitable self-rescuers for their further use in the household needs of enterprises.

Object: waste from chemically bound oxygen self-rescuers based on potassium superoxide, mine waters of the Donbass region.

Methods: experimental research on the softening of mine water by waste of mine self-rescuers regenerative product on chemically bound oxygen by the reagent method.

Results. It has been experimentally determined that the treatment of mine water with waste of the regenerative product of mine self-rescuers provides a high degree of mine water softening. Mine waters of Donbass region treated with a regenerative product meet the requirements for use in household purposes and have the following quality indicators: specific conductivity – 2891 $\mu\text{S}/\text{cm}$; pH=8,66; hardness=6,3 mg-eq/dm³; CO₃²⁻=0; HCO₃⁻=6,5 mEq/dm³, with a reagent dose of 4 mg-eq/dm³.

Key words:

Mine self-rescuers, waste disposal, regenerative product, potassium superoxide, mine water.

REFERENCES

- Guidelines for National Waste Management Strategies: Moving from Challenges to Opportunities. *Docslide*. 2014. Available at: https://cwm.unitar.org/national-profiles/publications/cw/wm/UNEP_UNITAR_NWMS_English.pdf. (accessed 30 November 2020).
- Hoornweg D., Bhada-Tata P., Kennedy C. Environment: waste production must peak this century. *Nature*, 2013, vol. 502, 7473. DOI: 10.1038/502615a
- Plotnikov D.A. Analysis of the problem of waste formation of mine self-rescuers on chemically bound oxygen in the conditions of DPR. *Bulletin of the Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture*, 2019, vol. 5 (139), pp. 26–31. In Rus.
- Nemtsev A.V., Westmoreland E.M. Actual issues on using of insulating industrial self-rescuers. Self-rescuers on chemically bound oxygen. *Labor Safety in Industry*, 2013, vol. 2, pp. 62–66.
- Gudkov S.V., Miloserdov A.V. Sredstva zashchity organov dykhaniya podzemnogo personala ugolnykh shakht – sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya s uchetom mirovogo opyta [Respiratory protection equipment for underground personnel of coal mines – current state and development prospects taking into account world experience]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Sistemy i tekhnologii zhizneobespecheniya, indikatsii, khimicheskoy razvedki i zashchity cheloveka ot negativnogo vozdeystviya faktorov khimicheskoy prirody* [Materials of the International Scientific and Practical Conference. Systems and Technologies of Life Support, Indication, Chemical Intelligence and Human Protection from the Negative Impact of Chemical Factors]. Tambov, Tambov State Technical University, 2013. pp. 118–119.
- Federalny zakon Rossiyskoy Federatsii ot 24 iyunya 1998 g. № 89-FZ (s izmeneniyami na 26 iyulya 2019 goda) «Ob ot-khodakh proizvodstva i potrebleniya»* [Federal Law of the Russian Federation of June 24, 1998 No. 89-FZ (as amended on July 26, 2019) «On production and consumption waste»]. (1998, June 24). Moscow, Kremlin Publ., 1998. 11 p.
- Federalny zakon Rossiyskoy Federatsii ot 4 maya 2011 g. № 99-FZ (s izmeneniyami na 31 iyulya 2020 goda) «O litsenzirovanii otdelnykh vidov deyatelnosti»* [Federal Law of the Russian Federation of May 4, 2011 No. 99-FZ (as amended on July 31, 2020) «On licensing certain types of activities»]. Moscow, Kremlin Publ., 2011. 62 p.
- Zelentsova V.V., Neverova O.A. Utilizatsiya regenerativnogo kaliysoderzhashchego produkta shakhtnykh samospasateley [Utilization of the regenerative potassium-containing product of mine self-rescuers]. *Sbornik statey po materialam VIII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Collection of articles based on the materials of the VIII international scientific and practical conference]. Tomsk, 2017. P. 1. pp. 13–18.
- Improving self-rescue equipment. *Docslide*. 2015. Available at: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:850140/FULLTEXT01.pdf> (accessed 2 December 2020).
- Murray J., Kirschbaum A., Dold B., Guimaraes E.M., Miner E.P. Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid

- mine drainage formation at the Pan de Azúcar Mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals*, 2014, vol. 4 (2), pp. 477–502.
11. Singh A.K., Mahato M.K., Neogi B., Tewary B.K., Sinha A. Environmental geochemistry and quality assessment of mine water of Jharia coalfield, India. *Environmental Earth Sciences*, 2012, vol. 65 (1), pp. 49–65.
 12. Qian J., Wang L., Ma L., Lu Y.H., Zhao W., Zhang Y. Multivariate statistical analysis of water chemistry in evaluating groundwater geochemical evolution and aquifer connectivity near a large coal mine, Anhui, China. *Environmental Earth Sciences*, 2016, vol. 75 (9), no. 747.
 13. Mangestiyono W., Muryanto S., Jamari J., Bayuseno A.P. Mitigation of CaCO₃ scale formation in pipes under influence of vibration and additives. *Rasayan J. Chem.*, 2019, vol. 12, vol. 1, pp. 192–204. Available at: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1215055> (accessed 3 December 2020).
 14. Benslimane S., Bouhidel K.-E., Ferfache A., Farhi S. Mechanistic study of the synergetic inhibiting effects of Zn²⁺, Cu²⁺ and Mg²⁺ ions on calcium carbonate precipitation. *Water Research*, 2020, vol. 186, no. 116323.
 15. Al Nasser W.N., Shah U.V., Nikiforou K., Petrou P., Heng J.Y.Y. Effect of silica nanoparticles to prevent calcium carbonate scaling using an in situ turbidimeter. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, vol. 110, pp. 98–107.
 16. Han Y., Zhang C., Wu L., Zhang Q., Zhu L., Zhao R. Influence of alternating electromagnetic field and ultrasonic on calcium carbonate crystallization in the presence of magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, 2018, vol. 499, pp. 67–76.
 17. Gritli M., Cheap-Charpentier H., Horner O., Perrot H., Amor Y.B. Scale inhibition properties of metallic cations on CaCO₃ formation using fast controlled precipitation and a scaling quartz microbalance. *Desalination and Water Treatment*, 2019, vol. 167, pp. 113–121.
 18. Heath D., Širok B., Hocevar M., Pecnik B. The use of the cavitation effect in the mitigation of CaCO₃ Deposits. *Strojniski Vestnik/Journal of Mechanical Engineering*, 2013, vol. 59 (4), pp. 203–215.
 19. Kiae, Z., Haghtalab A. Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO₃ scaling in a bulk water process. *Desalination*, 2014, vol. 338, pp. 84–92. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.027
 20. Chang R., Kim S., Lee S., Choi S., Kim M., Park Y. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism. *Frontiers in Energy Research*, 2017, vol. 5, no. 17.
 21. Sigfusson B., Gislason S.R., Matter J.M. Solving the carbon-dioxide buoyancy challenge: the design and field testing of a dissolved CO₂ injection system. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, vol. 37, pp. 213–219.
 22. Muryanto S., Bayuseno A., Ma'mun H., Usamah M., Jotho. Calcium carbonate scale formation in pipes: effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 9, pp. 69–76. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.009> (accessed 4 December 2020).
 23. Sheng K., Ge H., Huang X., Zhang Y., Song Y., Ge F., Zhao Y., Meng X. Formation and Inhibition of Calcium Carbonate Crystals under Cathodic Polarization Conditions. *Crystals*, 2020, vol. 10 (4), no. 275.
 24. Raharjo S., Bayuseno A., J. Jamari, Muryanto S. Calcium carbonate scale formation in copper pipes on laminar flow. *Chemical Engineering & Food Technology*, 2016, vol. 58, no. 01029. Available at: <https://doi.org/10.1051/mateconf/20165801029> (accessed 2 December 2020).
 25. Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pécoul N., Perrot H., Lédion J., Cheap-Charpentier H., Horner O. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. *Desalination*, 2015, vol. 58, pp. 47–55.
 26. Teng K.H., Kazi S.N., Amiri A., Habali A.F., Bakar M.A., Chew B.T., Al-Shamma'a A., Shaw A., Solangi K.H., Khan G. Calcium carbonate fouling on double-pipe heat exchanger with different heat exchanging surfaces. *Powder Technology*, 2017, vol. 315, pp. 216–226.

Received: 16 June 2021.

Information about the authors

Sergey P. Vysotskii, Dr. Sc., professor, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture.

Denis A. Plotnikov, assistant, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture.

Valery V. Mamayev, Dr. Sc., professor, «Respirator» State Scientific Research Institute of Mine-rescue Work, Fire Safety and Civil Protection of the MChS DPR.