МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДНЦ РАН

УДК 620.97; 66:620.21; 621.482

Рег.№ НИОКР 01201360104
Рег.№ ИКРБС 0204-2018-0005

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора
д-р техн.наук
_____Д.К.Джаватов
«___»_____2019 г.

# О Т Ч Е Т
# О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

в рамках государственного задания «Фундаментальные научные исследования в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы»;
направление 19 «Фундаментальные проблемы современной электротехники, импульсной и возобновляемой энергетики»

по теме:

«Создание комбинированных энергетических экологически безопасных технологий с получением ценных неорганических материалов, высококалорийных топлив и продуктов жизнеобеспечения (чистая вода) при комплексном использовании геотермальных ресурсов».

(промежуточный)

Научный руководитель:

кандидат хим. наук Г.А.Рабаданов.

Махачкала 2019

Махачкала – 2019

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

| | |
|---|---|
| Руководитель темы:<br>кандидат хим. наук | Рабаданов Г.А. |
| Руководитель раздела темы:<br>гл. научн. сотрудник, доктор хим. наук | Рамазанов А. Ш.<br>(раздел 1) |
| Исполнители:<br>зам. директора по научной работе ИПГ ДНЦ РАН, кандидат хим. наук | Рамазанов О.М.<br>(раздел 2.1) |
| вед. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН,<br>кандидат хим. наук | Свешникова Д.А.<br>(раздел 1.2) |
| вед. научн. сотрудник КОВИЭ | Ахмедов Г.Я.<br>(раздел 2.2) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН<br>доктор тех.наук | Абдулмуталимова Т.О.<br>(раздел 2.2.1) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН<br>кандидат хим. наук. | Апандиев Р. Б.<br>(раздел 2.2.2) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН<br>кандидат хим. наук. | Атаев Д. Р.<br>(раздел 1.1. 1.) |
| научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН | Камалутдинова И.А.<br>(раздел 2.2.2) |
| ст. лаборант ИПГ ДНЦ РАН | Гаджимурадов Р.А.<br>(раздел 2.2.2) |

РЕФЕРАТ

Отчет 30 с., 10 рис,6табл., 55 источников.

СОРБЕНТ, ПИТЬЕВАЯ ВОДА, ОЦЕНКА РИСКА, БИОМОНИТОРИНГ, , ГЕОТЕРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ, КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ ТЕПЛОВОГО, ХИМИЧЕСКОГО, ВОДОРЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА, ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ И НЕТРАДИЦИОННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ, ЦЕННЫЕ МИКРОКОМПОНЕНТЫ (ЛИТИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, БОР), НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ТЕПЛО, ЭКОЛОГИЯ, КАЧЕСТВО ВОДЫ, УТИЛИЗАЦИЯ, ТОКСИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ (МЫШЬЯК).

Цель работы – развитие технологий комплексного освоения энергетического, водоресурсного и сырьевого потенциала геотермальных вод различной минерализации; оптимизация способов концентрирования и извлечения ионов лития, рубидия с использованием осадительных и сорбционных методов, в том числе на основе углеродных материалов с наноструктурными свойствами; исследование состава наиболее перспективных месторождений низкопотенциальных вод для реализации технологий энергоснабжения и водоснабжения децентрализованного потребителя на основе теплонасосных систем (ТНС) и очистки подземных питьевых вод от токсичных мышьяк содержащих соединений; оценка вероятностного образования карбонатных отложений на теплообменных поверхностях оборудования ТНС, функционирующего с использованием низкопотенциальных вод (НПВ).

Проведены исследования по разработке способа селективного сорбционного извлечения лития из слабых и крепких природных рассолов. Упрощено аппаратурное оформление процесса сорбционного извлечения лития из гидроминерального сырья. Сокращена продолжительность полного цикла процесса извлечения лития из рассола за счет упрощения процесса получения концентрированного раствора LiCl. Получен высокочистый карбонат лития без использования процесса обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата, не содержащий примеси кальция и магния.

Изучен процесс десорбции адсорбированных из геотермальных вод на активных углях ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что трилон Б может быть использован для десорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов с поляризованных АУ.

Проведен биомониторинг (БМЧ) воздействия на здоровье человека артезианских вод Северного Дагестана с повышенными концентрациями мышьяка, используемых для питьевого водоснабжения населения.

Изучено влияние гидродинамических параметров раствора ГТВ на кальций-углекислотное равновесие. Установлено, что при неизменном значении коэффициента теплоотдачи в первом контуре температура стенки с увеличением числа Рейнольдса во втором контуре меняется в сторону повышения температуры жидкости. Эта методика позволяет эксплуатировать оборудование геотермальных теплообменных систем в режиме без карбонатных отложений, а также удалить ранее образованные отложения.

Результаты свидетельствуют об актуальности темы исследования по развитию научных основ комплексного освоения подземного гидротермального сырья и

перспективах решения этой важнейшей народно-хозяйственной проблемы.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционной спектроскопии метод анализа ионов металлов в природных водах.

БЭТ – метод математического описания физической адсорбции, предложенный Брунауэром, Эмметом и Тейлором и основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции.

ГТВ – геотермальные воды

ГТУ – геотермальная установка

ИПГ ДНЦ РАН – Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

ЛАК – литий-алюминиевый концентрат

МВ(S) - микроволновое излучение в гегагерцевом (S) диапазоне

РАН – Российская академия наук

ТН – тепловой насос

УМ – углеродные материалы

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

БМЧ - биомониторинг

## СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|---|
| Введение…… | 6 |
| 1. Общие сведения об объекте исследования ……. | 7 |
| 2. Основная часть …… | 8 |
| 2.1. Развитие технологических способов концентрирования и извлечения редких щелочных металлов из высокоминерализованных геотермальных вод …… | 8 |
| 2.1.1. Разработка технологии получения карбоната лития из литий содержащих водных концентратов полученных переработкой литий-алюминиевого концентрата (ЛАК)…… | 8 |
| 2.1.2. Изучение процесса десорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбированных из геотермальных вод при различных условиях | 11 |
| 2.2. Исследование проблем современной возобновляемой энергетики в процессе освоения артезианских водных ресурсов …….. | 16 |
| 2.2.1. Использование метода биомониторинга (БМЧ) для изучения воздействия на здоровье человека артезианских вод Северного Дагестана с повышенными концентрациями мышьяка, используемых для питьевого водоснабжения населения…… | 16 |
| 2.2.2. Изучение влияния гидродинамических параметров раствора ГТВ с на кальций-углекислотное равновесие…… | 22 |
| 3. Заключение ……..... | 26 |
| 4. Список использованных источников ….....…….. | 27 |


## Введение

Геотермальные минерализованные воды как комплексный источник тепловой энергии и ценных химических компонентов в России не используются. В настоящее время эти воды в больших количествах попутно добываются с нефтью, газом и другими полезными ископаемыми, и сбрасываются на поля фильтрации или сливаются в поверхностные водные объекты. Из-за высокой минерализации, повышенного содержания неорганических и органических ингредиентов, в том числе естественных радионуклидов, геотермальные минерализованные воды представляют реальную угрозу для окружающей среды. В связи с этим в современных экологических условиях утилизация этих вод является вынужденной и актуальной проблемой, в процессе решения которой разрабатываются многие важные вопросы освоения геотермальных минерализованных вод как ценного теплоэнергетического и гидроминерального сырья.

Мировое производство товарной продукции из природных рассолов составляет (в процентах от добычи из всех видов сырья): йода - 80-85, брома - 90-95, кальцинированной соды - 35, сульфата натрия — 20-30, хлорида кальция - 20—25, хлорида магния — 25, бора – 20-30, солей лития - до 50, калийных солей - 5—10. Мощности по производству литиевых продуктов постоянно наращиваются.

Оценка сырьевой базы редкометальных геотермальных минерализованных вод свидетельствует о больших перспективах освоения этого вида минерального сырья в Российской Федерации. Однако известные технологии переработки рассолов, используемые в США и Чили, не применимы к подземным водам, распространенным на территории России, из-за их сложного состава и неблагоприятных климатических условий большинства регионов, где они распространены. Россия первичные литиевые продукты: карбонат лития и моногидрат гидроксида лития импортирует из Чили, Германии, а также Китая и США. Импорт пищевой соли в Россию ежегодно составляет более 1700000 тонн продукции.

Несмотря на привлекательность ионообменных, сорбционных и осадительных технологий для извлечения ценных компонентов из природных и сточных вод, внедрение их сдерживается как экономическими, так и экологическими проблемами, связанными, главным образом, с использованием вспомогательных реагентов для регенерации ионообменных и сорбционных материалов. В связи с этим актуальной является задача разработки безреагентных сорбционных методов, которые в дальнейшем будут иметь приоритет в промышленных технологиях. Одним из таких методов является метод двухтемпературного сорбционного выделения и разделения компонентов из растворов сложного состава. Теоретические основы этого метода и примеры практического применения приводятся в работах как российских исследователей (МГУ, ГЕОХИ), так и исследователей из разных стран (Испания, Швеция, Грузия и др.). Исследования 2019 года и последующих (2020, 2021) будут направлены на изучение влияния температуры на процесс сорбции компонентов ГТВ на различных сорбентах и концентрирования этих компонентов из растворов сложного состава двухтемпературным методом.

В решении накопившихся экологических, социальных, экономических и энергетических проблем региона важное место должно отводиться и низкопотенциальным геотермальным водам (НПВ), ресурсы которых достаточны для удовлетворения потребностей значительной части населения аридных территорий в тепло- и водоснабжении. В настоящее время использование этих ресурсов находится на достаточно низком уровне. Причина такого положения заключается в несоответствии энергетических параметров НПВ требованиям потребителей и неудовлетворительное качество воды по их химическому составу. Зачастую концентрации токсичных компонентов (соединения серы, мышьяка, фенолы) этих вод заметно превышают величину лимитирующего показателя для вод хозяйственно-питьевого назначения: ПДК. В тоже время спектр вредных и токсичных компонентов в пресных подземных водах не столь обширен по сравнению с поверхностными водами: они обладают

большей защищенностью от загрязнения промышленными стоками, лучшими вкусовыми качествами, меньшей коррозионной активностью, как правило, не содержат канцерогенных соединений. Это свидетельствует об актуальности использования НПВ в хозяйственно-питьевом водоснабжении.

Уровень общественного здоровья и качество окружающей среды в значительной степени определяются биогеохимической ситуацией, в т.ч. геохимическим составом подземных вод. В северной части Дагестана подземные артезианские воды на протяжении последних 30-40 лет являются единственным источником питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Эти воды имеют стабильный химический состав и хорошие вкусовые качества, однако, не соответствуют гигиеническим требованиям по содержанию мышьяка, накоплению которого способствуют особенности геологического строения данной территории.

Основываясь на результатах исследований во многих странах, подтверждающих канцерогенный характер воздействия мышьяка на человека, МАИР включило мышьяк и его соединения в первую, наиболее опасную для здоровья группу канцерогенов, поэтому оценка риска хронического перорального воздействия мышьяка здоровью населения Северного Дагестана крайне актуальна.

Проблема оценки воздействия мышьяка на здоровье касается не только Дагестана, повышенные содержания природного мышьяка установлено в питьевых подземных водах на территорий в Забайкальском крае, Пензенской и Ростовской областях, Республиках Коми и Татарстан.

Одной из сложных технических проблем, препятствующих широкому использованию геотермальных вод для выработки электрической и тепловой энергии, является проблема с твердыми отложениями в теплоэнергетическом оборудовании. Твердые отложения являются серьезной помехой не только при эксплуатации энергетических систем наземного расположения, но также представляют опасность для скважин обратной закачки. На большей части территории России, стран СНГ и ряда зарубежных стран отложения представлены, главным образом, твердой фазой карбоната кальция, образующейся в результате нарушения карбонатно-кальциевого равновесия в растворе геотермальной воды при выходе на поверхность Земли.

## 1. Общие сведения об объекте исследования

Объектами исследования являются геотермальные минерализованные ресурсы Восточно-Предкавказского артезианского бассейна и низкопотенциальные воды Северо-Дагестанского артезианского бассейна, загрязненные соединениями мышьяка, используемые для хозяйственно-питьевого назначения.

Геотермальные минерализованные воды, как сырье для химической и редкометальной отраслей промышленности, привлекают все больше внимание в связи с тем, что, по сравнению с твердыми полезными ископаемыми, они обладают практически неисчерпаемыми запасами и имеют относительно низкую стоимость извлечения ценных химических соединений. Положительными факторами, обусловленными самой природой этого вида сырья, являются: 1) комплексность состава; 2) возможность концентрирования с использованием солнечной энергии; 3) одновременность использования подземного тепла при переработке термальных вод; 4) восполняемость ресурсов; 5) исключение дорогостоящего строительства горных предприятий. Для получения литиевых продуктов в США, Чили и Боливия широко используются природные рассолы хлоридно-натриевого типа, в которых содержание примесей магния и кальция невелики. Простота их переработки, путем концентрирования в естественных бассейнах, позволила производителям литиевой продукции этих стран выйти на высокие экономические показатели применяемой галургической технологии.

Исследования, охватывающую большую группу экспонируемых жителей, проживающих на территориях Северного Дагестана с разным уровнем содержания мышьяка в питьевых водах для изучения воздействия и особенностей накопления мышьяка в организме, а также индивидуальных уровней экспозиции.

Применение методологии оценки риска для выявления ущерба здоровью населения, вызванного пероральным воздействием мышьяка, необходимо для разработки и обоснования выбора приоритетных путей управления рисками и разработки экологически чистых технологий при комплексной переработке гидротермальных ресурсов. Оценка хронического перорального воздействия мышьяка и дальнейшее использование данных в разработке эффективных превентивных мер по профилактике и предотвращению развития мышьяк-ассоциированных заболеваний среди населения Северного Дагестана.

Развитие эксплуатации энергетических систем сдерживается из-за отсутствия теоретических основ процессов образования твердых отложений, в основном, карбонатного характера. Были проведены исследования влияния гидродинамических характеристик на образование твердых отложений на стенках теплообменных аппаратов.

## 2. Основная часть

### 2.1. Развитие технологических способов концентрирования и извлечения редких щелочных металлов из высокоминерализованных геотермальных вод

Руководитель раздела гнс, дхн Рамазанов А.Ш.
Ответственные исполнители: гнс, дхн Рамазанов А.Ш., внс, кхн Свешникова Д.А.
Исполнитель снс, кхн Атаев Д.Р., нс, кхн Кунжуева К.Г.

#### 2.1.1. Разработка технологии получения карбоната лития из литий содержащих водных концентратов полученных переработкой литий-алюминиевого концентрата (ЛАК)

В настоящее время соли лития получают в основном из гидроминерального сырья (озерные рассолы, рассолы саларов, подземные рассолы), так как данный вид сырья позволяет создать предприятия с более высокими экономическими и экологическими показателями [1].

Все современные технологии получения солей лития из литийсодержащего гидроминерального сырья основаны на его обогащении по литию. При этом обогащение природных рассолов хлоридного натриевого типа с низким содержанием кальция и магния осуществляют по галургической технологии последовательным высаливанием компонентов рассола (NaCl. KCl, $KCl•MgCl_2•6H_2O$, $MgCl_2•6H_2O$) и концентрированием, таким образом, исходного рассола по LiCl до предельно высокого содержания, т.е. до концентрации, выше которой идет осаждение двойных солей $LiCl•MgCl_2•7H_2O$, $LiCl•CaCl_2•5H_2O$ [2, 3].

Из природных рассолов хлоридного типа с высоким содержанием магния и кальция получить жидкие литиевые концентраты методом упаривания для получения солей лития невозможно.

Для извлечения хлорида лития из литийсодержащих природных рассолов с высоким содержанием магния и кальция предложен гранулированный сорбент, на основе дефектной разновидности соединения $LiCl•2Al(HO)_3•mH_2O$ [4-6]. Процесс осуществляется в условиях ступенчато-противоточного контакта фаз как при насыщении литием сорбента (контакт природного рассола с исходным сорбентом), так и при вытеснении отработанного рассола из сорбента (контакт насыщенного сорбента с

раствором вытеснения) и последующей десорбции LiCl (контакт насыщенного сорбента с пресной водой). При этом получают первичный жидкий литиевый концентрат с содержанием LiCl 5.2-6.0 г/л и общим содержанием примесей ($MgCl_2$+$CaCl_2$) 5.0 г/л, который в дальнейшем концентрируют по хлориду лития до ≥300 г/л и используют для получения LiCl и $Li_2CO_3$[4].

Данный способ имеет недостатки. Это использование в процессе обогащения движущегося слоя гранулированного сорбента на основе дефектной структуры $LiCl•2Al(OH)_3•mH_2O$, что приводит к его износу за счет истирания гранул более 37% в год от массы единовременной загрузки сорбента. Кроме того, для реализации способа обогащения с движущимся слоем сорбента требуется сложное и уникальное оборудование.

Известен способ получения литиевого концентрата [7] в сорбционно-десорбционном модуле с неподвижным слоем сорбента на основе дефектной разновидности соединения $LiCl•2Al(OH)_3•mH_2O$ путем фильтрации исходного рассола на проток или порциями рассола заданного объема с различным содержанием LiCl в порядке возрастания концентрации LiCl в порции через неподвижный слой, зажатого между нижней и верхней дренажными системами, гранулированного сорбента в направлении снизу вверх с вводом фильтруемого рассола в нижнюю зернисто-насадочную дренажную систему через нижний патронный дренажно-распределительный коллектор и его выводом через верхнюю зернисто-насадочную дренажную систему в обход верхнего патронного дренажно-распределительного коллектора. Вытеснение рассола из слоя гранулированного сорбента осуществляют порциями первичного литиевого концентрата или раствора NaCl заданного объема с различным содержанием примесей магния и кальция в порядке уменьшения их концентрации в порции в направлении движения потока сверху вниз с вводом вытесняющего потока в верхнюю насадочную дренажную систему через верхний патронный дренажно-распределительный коллектор и выводом вытесняемого потока последовательно через нижнюю зернисто-насадочную дренажную систему в нижний патронный дренажно-распределительный коллектор. Десорбцию хлорида лития с гранулированного сорбента осуществляют в процессе фильтрации через него до полного перевода сорбированного LiCl в раствор на проток или ступенчато порциями воды заданного объема с различным содержанием LiCl в порядке уменьшения концентрации LiCl в порции в направлении движения потока снизу вверх с вводом десорбирующей жидкости в нижнюю дренажную зернисто-насадочную систему через нижний дренажно-распределительный коллектор и выводом первичного литиевого концентрата последовательно через верхнюю дренажную зернисто-насадочную систему и далее через верхний дренажно-распределительный коллектор. В результате получают первичный жидкий литиевый концентрат, содержащий, г/дм$^3$: LiCl 5.7, $MgCl_2$6.0, $CaCl_2$ 1.1, NaCl - 1.2. Первичный литиевый концентрат подвергают очистке с использованием карбоната лития при перемешивании и нагревании смеси до температуры 60-90°С для осаждения магнезии углекислой и карбоната кальция. Очищенный концентрат подвергают концентрированию сначала обратноосмотическим методом с получением потока обессоленной воды, используемой на стадии десорбции хлорида лития в сорбционно-десорбционном модуле, и потока промежуточного литиевого концентрата с содержанием LiCl 60-65 г/дм$^3$, который затем доводят до содержания хлорида лития термическим упариванием до 190-210 г/дм$^3$ и подвергают доочистке от примесей реагентным методом. Вторичный литиевый концентрат подвергают доочистке реагентным методом от магния, кальция и микропримесей сульфат- и борат-ионов. Из очищенного вторичного литиевого концентрата получают карбонат лития путем дозирования в него насыщенного раствора соды, содержащего стехиометрические количества $Na_2CO_3$, требуемого для осаждения $Li_2CO_3$, осадок отделяют от маточного раствора, промывают ступенчато тремя порциями насыщенного раствора $Li_2CO_3$ при Ж:Т=5:1, после чего $Li_2CO_3$ сушат. В высушенном продукте содержание основного вещества не ниже 99.6%[7].

Данный способ имеет следующие недостатки:

1. Гранулированный сорбент на основе $LiCl•2Al(OH)_3•mH_2O$ предназначен для извлечения лития из хлоридных рассолов с содержанием LiCl около 3 г/дм$^3$и общим солесодержанием более 400 г/дм$^3$. При этом, в основном, достигается эффект разделения лития и макрокомпонентов с частичным концентрированием по литию, т.к. образуется первичный литиевый концентрат содержащий, г/дм$^3$: LiCl 5.7, $MgCl_2$ 6.0, $CaCl_2$ 1.1, NaCl - 1.2.[8].Таким образом, данный сорбентне может быть эффективно и экономично использован для получения литиевых концентратов из менее минерализованных рассолов с низким содержанием LiCl.
2. Низкая емкость гранулированного сорбента на основе $LiCl•2Al(OH)_3•mH_2O$по литиюобусловленная дефицитом хлорида лития в составе сорбента, который не должен превышать 35 %, так как при увеличении дефицита сорбент начинает разрушаться. На практике, чтобы исключить возможное разрушение сорбента при его использовании в циклах «сорбция – десорбция», предельную емкость ограничивают значением 2-3 мг/г[8].
3. При эксплуатации гранулированного сорбента отмечается снижение концентрации LiCl в производимых первичных литиевых концентратах, примерно на 20-25 %. Причиной снижения емкости сорбента, по мнению разработчиков, является сужение транспортных каналов в сорбенте за счет осаждения $Mg(OH)_2$, что приводит к недонасыщению сорбента на стадии сорбции и, как следствие, на стадии десорбции десорбируется дополнительная часть LiCl из структуры сорбента и величина дефицита LiCl резко возрастает что недопустимо, т.к. может привести к разрушению сорбента[7].
4. Образование балластной фазы $Mg(OH)_2$ обусловливает меньшую доступность рассола к сорбенту на операции сорбции и десорбирующей жидкости на стадии десорбции. Следствием этого является снижение концентрации LiCl в товарном литиевом концентрате. Чтобы исключить образование $Mg(OH)_2$ необходимо подкислять растворы на стадии вытеснения рассола из слоя сорбента [8].
5. Для осуществления данной многостадийной технологии требуется сложное и уникальное оборудование, в котором необходимо предусмотреть: двухстадийное концентрирование первичного литиевого концентрата (сначала обратноосмотическое и затем термическое упаривание); дренажную систему, рассчитанную на задержку мелкой фракции образующейся в результате частичного разрушения сорбента в процессе эксплуатации, и на эффективную регенерацию дренажных патронов [8].

Как следует из вышесказанного, гранулированный сорбент на основе $LiCl•2Al(OH)_3•mH_2O$с дефектной структурой требует повышенного внимания к соблюдению технологического режима для сохранения внутреннего состояния сорбента и постоянного контроля, как состава сорбента, так и поступающего рассола и промежуточных жидких фаз на всех многочисленных стадиях технологического процесса сорбционного обогащения рассола.

Устранение указанных недостатков достигается тем, что в разработанном нами способе сорбционное извлечение лития из литий содержащих рассолов осуществляют в реакторе с мешалкой однократной обработкой очищенного от магния рассола суспензией свежеосажденного гидроксида алюминия и хлорида натрия или хлорида кальция при pH 8.5±0.5, температуре 20-50 $^0$C и продолжительности перемешивания 20-60 минут; полученный литий алюминиевый концентрат (ЛАК), основной фазой которого является хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия и лития- $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$, отделяют от маточного раствора фильтрованием на нутч-фильтре и промывают пресной водой.

Затем промытый осадок ЛАК без сушки с влажностью 60-70 % загружают в экстрактор типа Сокслета и 10-кратно обрабатывают дистиллированной водой при температуре 100 $^0$C. Одним и тем же объемом воды обрабатывают 4-5 навески ЛАК, при этом получают водный экстракт с содержанием, г/см$^3$: LiCl 150-200, NaCl 30-40, $CaCl_2$ 2-7. Степень извлечения лития из ЛАК в водный раствор составляет 98 %.

Концентрированный раствор хлорида лития с целью очистки от примесей кальция, нагревают до $90^0$С и при перемешивании подвергают обработке насыщенным раствором $Na_2CO_3$.

Из очищенного от примесей кальция литиевого концентрата получают карбонат лития путем дозирования в него насыщенного раствора карбоната натрия, содержащего стехиометрическое количество $Na_2CO_3$, необходимого для осаждения $Li_2CO_3$, осадок отделяют от маточного раствора, промывают ступенчато тремя порциями насыщенного раствора $Li_2CO_3$ при Т:Ж = 1:5, в порядке снижения концентрации натрия в каждой порции промывной воды, после чего $Li_2CO_3$ сушат. Часть $Li_2CO_3$ используют для приготовления насыщенного раствора $Li_2CO_3$, используемого для промывки осадка карбоната лития от маточного раствора. В высушенном продукте содержание основного вещества - $Li_2CO_3$не ниже 99.6 %.

Преимущества разработанного способа [9] по сравнению с известными способами [4-8] состоят: 1) в возможности селективно извлекать литий из слабых и крепких природных рассолов; 2) в упрощении аппаратурного оформления для реализации процесса сорбционного извлечения лития из гидроминерального сырья, т.е., в замене сложного сорбционно-десорбционного модуля с двумя дренажными системами на реактор с мешалкой; 3) в сокращении продолжительности полного цикла процесса извлечения лития из рассола; 4) в упрощении процесса получения очищенного от примесей концентрированного раствора LiCl для последующего получения высокочистого карбоната лития за счет исключения стадий ионообменной очистки от примесей кальция, магния и обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата.

### 2.1.2. Изучение процесса десорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, адсорбированных из геотермальных вод при различных условиях

Высокие сорбционные емкости поляризованных активированных углей по ионам щелочных и щелочноземельных металлов [10-15], а также по бору [16-18] требуют изучения условий десорбции этих ионов для возможности многократного использования данных сорбентов.

Исследования, проведенные ранее [10] показали, что адсорбция ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ на неполяризованных сорбентах носит ионообменный характер и данные ионы практически полностью десорбируются действием 0,5 М соляной кислоты. Катодная поляризация приводит к упрочнению связи этих ионов с поверхностью АУ, что подтверждается уменьшением приблизительно в 1,25-1,5 раза количества данных ионов, десорбируемых с поверхности углей действием 1 М HCl и анодной поляризацией в растворе 0,1М NaCI [10,11]. Как отмечалось ранее [19], катодная поляризация может привести как к частичному, или полному исчезновению кислотных поверхностных групп, так и к одновременной наработке функциональных групп основного характера, которые могут стать центрами прочной адсорбции ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ . Кроме того, в результате подщелачивания при электродного слоя при катодной поляризации возможна ионизация и вовлечение в ионный обмен тех поверхностных кислотных групп, которые не были ионизованы. Такими группами могут стать фенольные группы, которые способны стать центрами адсорбции ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ [20]. Участие в процессе адсорбции $Rb^+$ и $Cs^+$ образовавшихся при катодной поляризации поверхностных групп может стать причиной того, что на данных углях наряду с ионным обменом имеет место и образование прочных поверхностных соединений. Исследования показали, что адсорбированные при анодной поляризации ионы $Rb^+$ и $Cs^+$ не десорбируются действием соляной кислоты.

Если предположить, что кислородсодержащие поверхностные функциональные группы, образующиеся при поляризации АУ (как анодной, так и катодной), способны

давать комплексы, хоть и не очень прочные, с ионами $Rb^+$ и $Cs^+$ (а на такую возможность указано в [21]), то для их десорбции необходимо подобрать соединение, дающее более прочные растворимые комплексы с данными ионами. Представляло интерес опробовать для этой цели двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, или трилон Б), дающую комплексы с различными металлами, в том числе и с щелочными [21], хотя, как отмечается в [22] комплексы трилона Б с щелочными металлами имеют достаточно низкие константы устойчивости.

Исследования десорбции ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ проводились как в статических, так и в динамических условиях. Методика проведения эксперимента была следующей:

В статических условиях навеску АУ (0,5 или 1 г) с адсорбированными при различных условиях ионами редкоземельными щелочными металлами помещали в коническую колбу, добавляли 25-50 мл 0,1 М раствора трилона Б, выдерживали при температуре 75°С на термошейкере, затем доводили до кипения и охлаждали. Анализ не прореагировавшего трилона Б проводили титрованием раствором сульфата магния в присутствии эриохрома черного. По количеству трилона Б, прореагировавшего (разница между исходным и не прореагировавшим количеством) с адсорбированными на поверхности АУ ионами редкоземельными щелочными металлами, определяли количество десорбированных ионов.

В динамическом режиме десорбцию проводили следующим образом: раствор трилона Б (0,1 М) нагретый до температуры 75-80° С пропускали через слой активированного угля с адсорбированными ионами со скоростью 42-45 мл/час. Анализ не прореагировавшего трилона Б проводили аналогично вышеизложенному.

Исследования показали, что ионы $Rb^+$ и $Cs^+$, адсорбированные как при катодной, так и при анодной поляризации, практически полностью десорбируются действием трилона Б, что может свидетельствовать о том, что комплексы исследуемых ионов с трилоном Б более устойчивы, чем комплексы этих ионов с поверхностными функциональными группами АУ. На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены выходные кривые десорбции ионов $Rb^+$ с анодно-поляризованных углей КМ-2 и ОКМ-2 (рис.1) и выходные кривые десорбции $Rb^+$ с катодно- и анодно-поляризованного угля КМ-2.

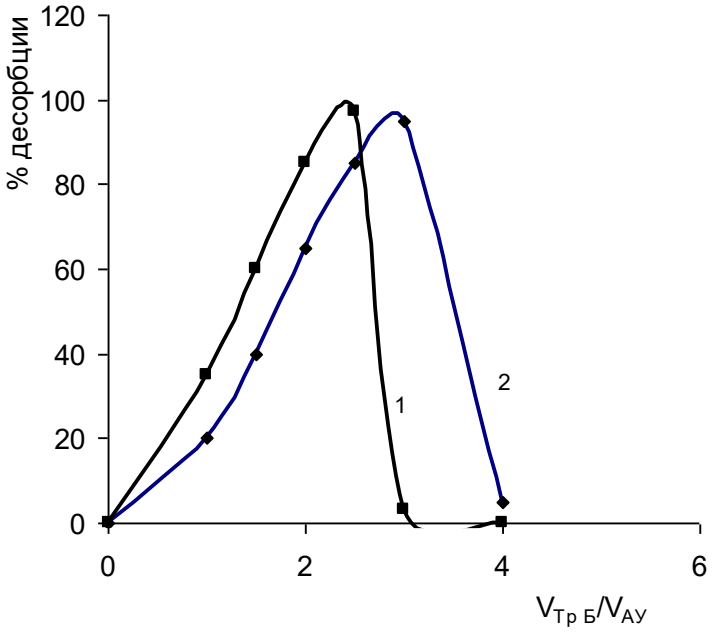


**Рис.1**.Выходные кривые десорбции ионов $Rb^+$ с анодно-поляризованных углей ОКМ-2 (1) и КМ-2 (2)

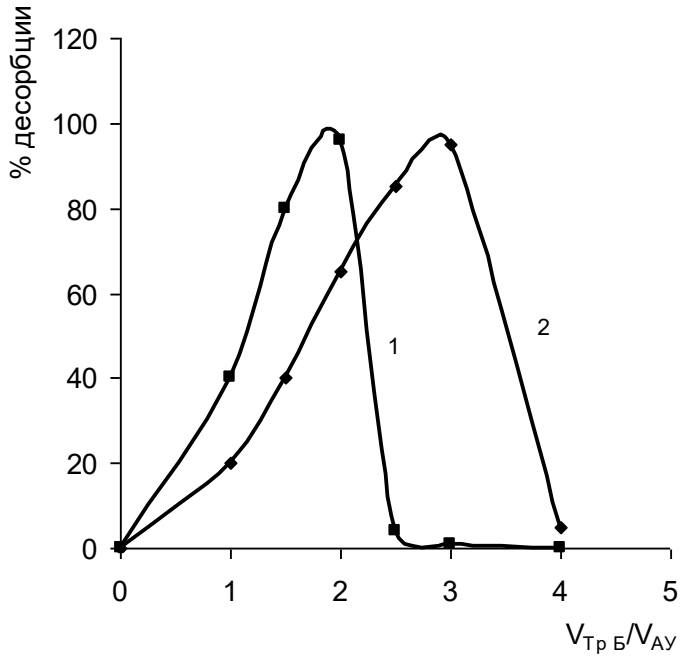


**Рис.2**. Выходные кривые десорбции ионов $Rb^+$ с катодно- (1) и анодно-поляризованного (2) угля КМ-2

Обнаружено (рис.2), что максимальный процент десорбции $Rb^+$ с катодно-поляризованного угля КМ-2 (96%) достигается при отношении объема трилона Б к объему АУ равном 2, в то время как для адсорбции этих ионов с анодно-поляризованного угля КМ-2 это соотношение равно 3.

Установлено, что после 7 циклов адсорбция-десорбция в случае катодной поляризации и 3-х циклов в случае анодной поляризации сорбционная емкость угля КМ-2 по ионам $Rb^+$ практически не меняется. В дальнейшем наблюдается снижение сорбционной емкости данного угля по ионам рубидия.

Сорбционные емкости активированных углей, в частности АУ КМ-2, по ионам щелочноземельных металлов значительно превышают сорбционные емкости по ионам щелочных металлов (табл.1) [12-15]. Кроме того, связь ионов щелочноземельных металлов с поверхностью угля более прочная, чем ионов щелочных металлов.

**Таблица 1**.Сорбционные емкости поляризованного и неполяризованного угля КМ-2 по ионам щелочноземельных металлов

| Ион | Сорбционная емкость АУ по ионам щелочноземельных металлов, мг-экв/г | | |
|---|---|---|---|
| | адсорбция без поляризации | адсорбция при катодной поляризации | адсорбция при анодной поляризации |
| $Ca^{2+}$ | 1,25 | 8,00 | 4,00 |
| $Sr^{2+}$ | 1,02 | 15,00 | 24,00 |

Как отмечалось ранее [12-14], количество ионов щелочноземельных металлов, десорбируемых с поверхности неполяризованного угля КМ-2 действием соляной кислоты не превышает 50-60%, остальные ионы прочно связаны с поверхностными группами АУ.

Катодная поляризация приводит к упрочнению связи ионов щелочноземельных металлов с поверхностью АУ. В этом случае соляной кислотой можно десорбировать только 23% ионов $Sr^{2+}$ и ~ 50% $Ca^{2+}$.

Анодная поляризация еще больше увеличивает прочность связи адсорбированных ионов с поверхностью АУ, причем, прочность связи $Sr^{2+}$ выше, чем $Ca^{2+}$. Так, обработкой соляной кислотой и катодной поляризацией угля КМ-2 с анодноадсорбированными ионами щелочноземельных металлов удается десорбировать не более 10% этих ионов

Учитывая константы нестойкости ионов щелочноземельных металлов с трилоном Б (табл.2), использование последнего для десорбции данных ионов представлялось достаточно обоснованным и перспективным.

**Таблица 2**. Константы нестойкости комплексов ионов щелочных и щелочноземельных металлов с трилоном Б [22].

| Ион | $K_{нест}$ |
|---|---|
| Li | $1,60 \cdot 10^{-3}$ |
| Na | $1,99 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca | $2,00 \cdot 10^{-11}$ |
| Sr | $2,34 \cdot 10^{-9}$ |

Процесс десорбции ионов щелочноземельных металлов с АУ КМ-2 исследовался по той же методике, что и десорбция ионов щелочных металлов.

Исследование комплексообразующих свойств угля КМ-2, подвергнутого анодной поляризации при различных условиях [23], показало, что ионы $Sr^{2+}$ и $Ca^{2+}$ дают довольно прочные комплексы с поверхностью угля (как исходного, так и подвергнутого электрохимической обработке) (табл.3). Сравнение данных таблиц 2 и 3 указывает на возможность использовать трилон Б для десорбции ионов $Sr^{2+}$ и $Ca^{2+}$, адсорбированных при различных условиях. Вместе с тем следует отметить, что приведенные в табл.3 данные по $K_{нест}$ были получены при изучении адсорбции ионов $Sr^{2+}$ и $Ca^{2+}$ на предварительно анодно-поляризованном угле КМ-2, и можно только предположить, что аналогичные результаты могут иметь место и для адсорбции этих ионов непосредственно в процессе анодной поляризации.

**Таблица 3**. Константы нестойкости поверхностных комплексов $Me^{2+}$ - анодно-поляризованный уголь КМ-2 .

| Условия поляризации АУ | | $K_{нест}$ | |
|---|---|---|---|
| pH | i, мА/г | $Ca^{2+}$ | $Sr^{2+}$ |
| - | б/п | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,7 \cdot 10^{-7}$ |
| 10,5 | 13,0 | $7,8 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^{-8}$ |
| 10,5 | 60,0 | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $3,4 \cdot 10^{-8}$ |
| 1,4 | 13,0 | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $4,7 \cdot 10^{-7}$ |
| 1,4 | 60,0 | $3,7 \cdot 10^{-8}$ | $5,7 \cdot 10^{-8}$ |

Исследования показали, что ионы $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$, адсорбированные на неполяризованном угле КМ-2 при температурах 25 и 35° С практически полностью десорбируются действием 0,1 М трилона Б, что хорошо согласуется с данными таблиц 1 и 2 по величинам констант нестойкости комплексов ионов $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ с трилоном Б и с поверхностными функциональными группами АУ КМ-2.

Обнаружено также, что исследуемые ионы, адсорбированные и при катодной поляризации угля КМ-2, тоже практически полностью десорбируются действием трилона Б. При этом следует отметить, что, если сорбционные емкости неполяризованного угля по ионам $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ очень близки, сорбционные емкости катодно-поляризованного угля КМ-2 по этим ионам существенно отличаются друг от друга (табл.1).

При этом повторные процессы сорбции данных ионов при указанных условиях (без поляризации и при катодной поляризации) протекают с несколько меньшей эффективностью, заметное снижение сорбционной емкости угля наблюдается после третьего цикла адсорбции-десорбции.

Ионы $Ca^{2+}$, адсорбированные при анодной поляризации угля КМ-2, также практически полностью десорбируются трилоном Б. В то же время десорбция ионов $Sr^{2+}$ , адсорбированных при анодной поляризации угля КМ-2, составляет ~ 54%, что может свидетельствовать о том, что комплексы $Sr^{2+}$, образованные с поверхностными функциональными группами в процессе анодной поляризации угля, более прочные, чем комплексы стронция с трилоном Б.

На рис.3 приведены выходные кривые десорбции ионов $Ca^{2+}$ (кривая 1) и $Sr^{2+}$ (кривая 2) с анодно-поляризованного угля КМ-2. Как видно из этого рисунка максимальный % десорбции $Ca^{2+}$ достигается при отношении объема трилона Б к объему АУ равном 5.

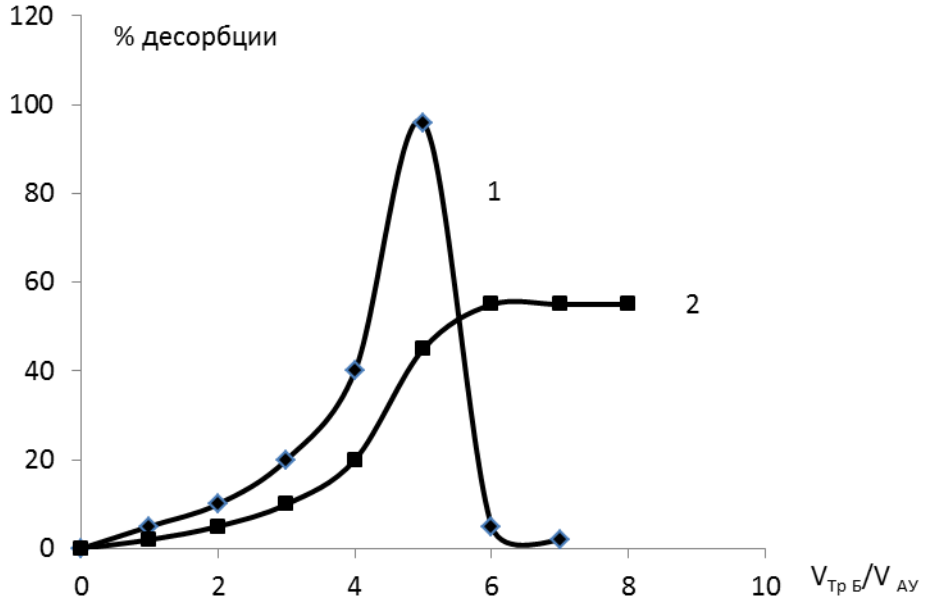


Рис.3. Выходные кривые десорбции ионов $Ca^{2+}$ (1) и с катодно- (1) и $Sr^{2+}$ (2) с анодно-поляризованного угля КМ-2

Таким образом, исследования показали, что трилон Б может быть использован для десорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов с поляризованных АУ, исключение составляют только ионы $Sr^{2+}$, адсорбированные при анодной поляризации угля.

В рамках выполнения плана работы на 2018 год была поставлена задача изучения способа десорбции соединений бора, адсорбированных на катодно-поляризованных углях. Десорбция соединений бора с поверхности неполяризованных углей обычно осуществляется действием различных кислот (соляной, или серной), причем для разных углей процент десорбции меняется от незначительного до практически сто процентного [24].

Так как соединения бора могут находиться в растворе в анионной, или молекулярной форме, для адсорбции бора обычно используют анионообменники.

Катодная поляризация углей, в частности угля КМ-2, приводящая к образованию на поверхности этого АУ поверхностных функциональных групп основного характера, обуславливает значительное возрастание сорбционной емкости угля КМ-2 по бору. При этом связь соединений бора с поверхностью угля достаточно прочная (десорбция бора с поверхности угля КМ-2 после обработки его водой, HCI, анодной поляризации в растворе HCI составляет ~ 4-5%).

В статических условиях была исследована возможность использования раствора NaOH для десорбции соединений бора с катодно-поляризованного угля КМ-2. Изучены зависимости % десорбции бора от концентрации раствора NaOH, времени и температуры раствора. Установлено, что при оптимальных условиях десорбции ($C_{NaOH}$ = 0,1 н, t = 2 часа, температура 35-45°С) с катодно-поляризованного угля КМ-2 удается десорбировать только ~ 15% соединений бора.

## 2.2. Исследование проблем современной возобновляемой энергетики в процессе освоения артезианских водных ресурсов

### 2.2.1 Использование метода биомониторинга (БМЧ) для изучения воздействия на здоровье человека артезианских вод Северного Дагестана с повышенными концентрациями мышьяка, используемых для питьевого водоснабжения населения.

Ответственные исполнители: в.н.с. Рамазанов О.М., с.н.с. Абдулмуталимова Т.О.

В северной части Дагестана подземные артезианские воды являются единственным источником питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Эти воды имеют стабильный химический состав и хорошие вкусовые качества, однако, не соответствуют гигиеническим требованиям по содержанию мышьяка, накоплению которого способствуют особенности геологического строения данной территории. Уровень общественного здоровья и качество окружающей среды на различных территориях в значительной степени определяются биогеохимической ситуацией, в т.ч. геохимическим составом подземных вод [25-27].

В литературе накоплен достаточно большой материал по воздействию мышьяка на здоровье человека [28-31]. Установлено, что при повышенном его содержании в среде обитания и хроническом поступлении в организм, происходит кумуляция мышьяка в тканях и органах человека, способствуя развитию предпатологических и патологических состояний. Более того, основываясь на достоверных сведениях, подтверждающих канцерогенный характер воздействия мышьяка на человека, МАИР включило мышьяк и его соединения в первую, наиболее опасную для здоровья группу канцерогенов [32], поэтому оценка риска хронического перорального воздействия мышьяка здоровью населения Северного Дагестана крайне актуальна.

В международной практике, в том числе и в России, методология оценки риска широко используется как аналитический инструмент управления качеством окружающей среды и здоровьем населения. Применение методологии оценки риска для выявления ущерба здоровью населения, вызванного пероральным воздействием мышьяка, необходимо для разработки и обоснования выбора приоритетных путей управления рисками [33-41].

В связи с вышеизложенным, исследования велись с целью оценки воздействия артезианских питьевых вод с высоким уровнем содержания мышьяка на здоровье населения с использованием методологии оценки риска.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи**:**

1.Оценка содержания мышьяка в питьевых водах артезианских источников в населенных пунктах Северного Дагестана и ранжирование территории по содержанию мышьяка в питьевых водах.

2.Оценка канцерогенных рисков для экспонируемых групп населения и выявление групп населения, подвергающихся наибольшему канцерогенному риску при пероральном воздействии мышьяка.

4. Проведение биомониторинга с целью оценки экспозиции перорального воздействия мышьяка и выявление приоритетных форм заболеваний кожи у экспонируемой группы населения.

В ходе исследований проводилось: изучение пространственного и временного распределения уровня содержания мышьяка в питьевой воде; зонирование территории Северного Дагестана по уровню содержания мышьяка; оценка региональных факторов экспозиции мышьяка при потреблении питьевой воды; оценка уровней канцерогенного риска при пероральном воздействии мышьяка на исследуемых территориях Северного Дагестана в условиях хронической экспозиции; установление связи между воздействием и накоплением мышьяка в организме экспонируемых лиц в зоне повышенного риска. Общая схема исследования отображена на рисунке 4.

**Рисунок 4.** Общая схема исследования. Оценка риска для здоровья населения

Для количественной оценки влияния питьевых вод с высоким содержанием мышьяка на состояние здоровья населения использовалась методология оценки риска для здоровья населения, в рамках которой задействован алгоритм, рекомендованный

ВОЗ и другими ведущими международными организациями проводилась в соответствии с «Руководством по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду» (Р 2.1.10.1920-04), (далее – Руководство). Канцерогенная опасность оценена в отношении индивидуальных и популяционных канцерогенных рисков при хроническом пероральном воздействии.

Наиболее достоверна оценка воздействия токсичных веществ на здоровье человека при использовании, как методов оценки риска, так и эпидемиологических методов. Поэтому проведены и эпидемиологические исследования с целью оценки специфических при воздействии мышьяка показателей здоровья среди населения, постоянно проживающего на территории гидрогеохимической аномалии и использующего воды артезианских скважин для питьевого водоснабжения.

Для проведения биомониторинга методом случайной выборки были выбраны жители старше 30 лет, постоянно проживающие в исследованных населённых пунктах Северного Дагестана с различным уровнем содержания мышьяка в питьевых артезианских водах. Для выявления среди обследуемых лиц первичных клинических симптомов арсенодерматитов, проведено анкетирование и осмотр кожных покровов врачами местных ЛПУ.

Проведенный ***анализ содержания мышьяка в питьевой воде*** выявил:

1. Диапазон определяемых концентраций мышьяка, который варьирует от 0,01 до 0,5 мг/л, в 97% образцах воды - превышение гигиенического норматива 0,01 мг/л.

2. Высокое содержание мышьяка в питьевой воде (от 0,4 до 0,5мг/л), обнаруженное в 4,8% образцах питьевой воды; в 79,4 % образцах питьевой воды содержание мышьяка на уровне 0,05-0,3 мг/л; в 15,8% образцах воды - низкое содержание мышьяка (0,01 – 0,04 мг/л). Среднее содержание мышьяка по районам исследований, составляющее 0,19 мг/л, что превышает нормативный уровень в 19 раз.

3. Превышение гигиенического норматива в 20 и более раз в 12 населенных пунктах с общей численностью населения – 15,8 тыс. человек, что составляет 3% от общей численности населения исследованных населенных пунктов (на 01.01.2014г. – 309,7 тыс. человек).

На основании полученных данных составлена карта района исследований с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде (рисунок 5).

В зависимости от уровня загрязнения питьевой воды мышьяком, исследованная территория разделена на 5 групп: группа с низкими концентрациями мышьяка в диапазоне 0,01 – 0,04 мг/л и 4 группы с концентрациями от 0,05 мг/л и выше (0,05 – 0,09 мг/л; 0,1 – 0,19 мг/л; 0,2 – 0,3 мг/л; 0,4 -0,5 мг/л). Экспонированная часть населения также дифференцирована по уровню содержания мышьяка в питьевой воде (таблица 4).

**Таблица 4**. Содержание мышьяка в питьевой воде из подземных источников водоснабжения и численность экспонированного населения

| Ра й о н | Содержание мышьяка в питьевой воде, мг/л (ГН-0,01мг/л) | Частота распределения концентраций мышьяка, % | Численность экспонирован-ного населения, тыс. чел. | Доля от общей численности населения исследованных районов Северного Дагестана (309,7 тыс. чел.), % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,01-0,04 | 15,8 | 167134 | 53,9 |
| 2 | 0,05-0,09 | 24,7 | 16985 | 5,5 |
| 3 | 0,1 – 0,19 | 36,8 | 108147 | 34,9 |
| 4 | 0,2 – 0,3 | 17,9 | 9023 | 2,9 |
| 5 | 0,4 – 0,5 | 4,8 | 8444 | 2,8 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0,01 – 0,5 | 100 | 309733 | 100 |

Большая часть населения (53,9%) потребляет питьевую воду с содержанием мышьяка до 0,04 мг/л и около 3% населения используют для питья воду с содержанием мышьяка в 40-50 раз выше норматива.

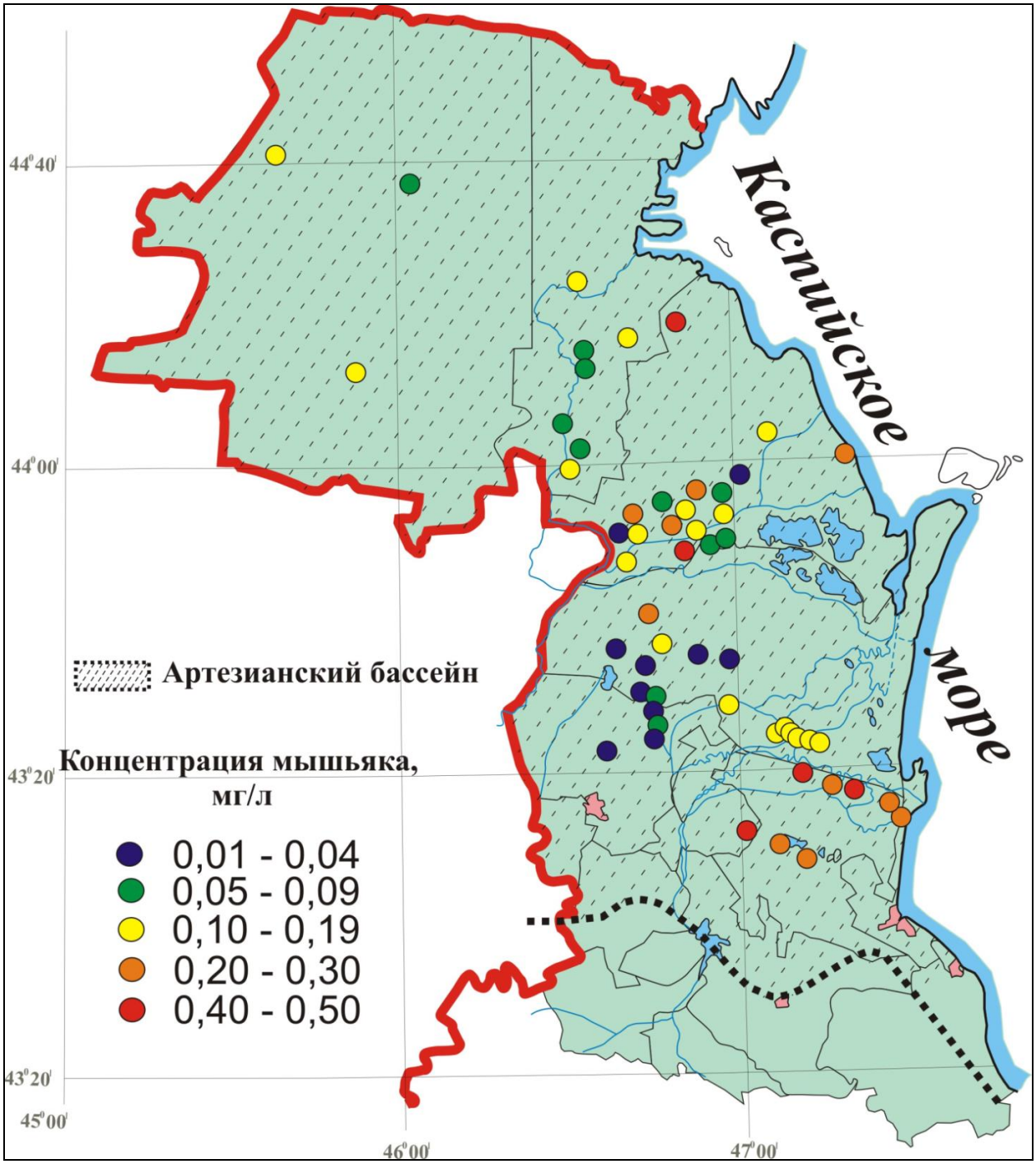


***Рисунок 5.*** Населённые пункты с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде.

***Анализ медико-демографических показателей и особенностей водопотребления*** населения Северного Дагестана выявил:

Среднегодовая численность постоянного населения в районах исследований за последние 10 лет составила 510940 человек, из которых 244670 мужчин (47,9 %) и 266270 женщин (52,1 %), из них в возрасте до 14 лет - 43055 человек (27,8 %), 15–17 лет - 8106 человек (5,5 %) и старше 18 лет - 93590 человек (66,7 %). Численность населения моложе трудоспособного возраста (до 16 лет) в районах исследования составила 139753 человек, в трудоспособном возрасте 256943 человек и старше трудоспособного возраста (мужчины старше 60 лет, женщины старше 55 лет) - 114244 человек. Естественный прирост населения по районам исследований составил в среднем 795 человек, что, как и в целом по республике является высоким показателем. Средний коэффициент миграционного прироста за 2014 год на 10 000 человек населения составил 102,9.

Анализ водопотребления в результате опроса 460 человек выявил приблизительную структуру суточного потребления воды населением районов исследований:11 % опрошенных респондентов потребляют 1,5 литра воды в день; 74 % потребляют 2 литра воды; 15 % – 2,5литра. По оценке органолептических свойств питьевой воды 5 % респондентов отмечают примеси в воде и иногда неприятный запах, 11 % опрошенных отмечают хорошие органолептические свойства воды и осведомлены неофициально о несоответствии потребляемой ими питьевой воды гигиеническому нормативу содержания мышьяка, 84% респондентов отмечают высокое качество и считают воду пригодной (и даже полезной) для потребления. Низкий уровень претензий к качеству связан, прежде всего, с тем, что мышьяк даже в концентрации 100 мг/л не меняет органолептические свойства воды и у населения не возникает настороженности в отношении её качества.

***Оценка канцерогенных рисков.*** Результаты водопотребления, полученные в ходе опроса населения, использовались в ходе проведения оценки перорального воздействия мышьяка на здоровье населения. Индивидуальный канцерогенный риск (ICR) для жителей исследованных населенных пунктов Северного Дагестана в условиях перорального поступления мышьяка с питьевой водой составляет: при минимальной концентрации (0,01мг/л) $ICR_{min}$ – 4,3E-4; на уровне максимальной концентрации (0,5мг/л) $ICR_{max}$ – 2,1E-2, при среднем значении (0,19 мг/ л) – 8,1E-3.Популяционные канцерогенные риски для экспонированного населения численностью 309,7 тыс. человек при наиболее низких (0,01-0,5 мг/л) и высоких(0,4 - 0,5 мг/л) концентрациях мышьяка в питьевой воде составят от 2 до 95 дополнительных случаев рака в год, при средней концентрации мышьяка(0,19 мг/л) - 36 дополнительных случаев заболеваний в год.

Фактически численность жителей Северного Дагестана, потребляющих питьевую воду с высоким содержанием мышьяка, значительно выше, и, следовательно, при экстраполяции на все население популяционные риски также будут на порядок выше. При сохранении уровней экспозиции мышьяка, полученных нами в ходе исследований, популяционные канцерогенные риски для всего экспонированного населения Северного Дагестана, численность которого 510,9 тыс.человек, составят: при минимальном уровне содержания мышьяка в питьевой воде (0,01 мг/л) – 3 дополнительных случая заболеваний в год, при максимальном уровне (0,5 мг/л) – 125 случаев и при средней концентрации мышьяка(0,19 мг/л) – 48 дополнительных случая заболеваний в год. Полученные в ходе данного исследования результаты оценки канцерогенного риска находятся на уровне выше допустимого согласно Руководству ВОЗ по качеству питьевой воды, который установлен на уровне $10^{-5}$.

Таким образом, высокие концентрации мышьяка в питьевых водах артезианского бассейна обуславливают высокие риски развития заболеваний неинфекционной природы, что, в свою очередь, определяет эти воды как непригодные для хозяйственно-питьевого использования населением.

***Биомониторинг.*** Уровень мышьяка в волосах является одним из показателей его поступления в организм. Концентрация мышьяка в волосах прямо пропорциональна его концентрации в питьевой воде. Используя волосы в качестве диагностического биосубстрата и, учитывая кумулятивные свойства мышьяка, можно определить, подвергается ли население длительной экспозиции соединений мышьяка. Фоновый уровень содержания мышьяка в волосах людей, не подвергающихся экспозиции мышьяка, находится в диапазоне 0,1 – 0,2мкг/г . При содержании мышьяка в волосах более 1,0 мкг/г возможно проявление признаков хронической интоксикации и этот показатель рекомендуется как пороговый. При данном уровне содержания мышьяка в волосах у экспонированных лиц отмечались признаки арсенозов.

В ходе проводимого исследования для проведения биомониторинга были выбраны жители, постоянно проживающие на территории населенных пунктов с различным уровнем содержания мышьяка в питьевых водах и потребляющих для питья воду из артезианских скважин. Концентрация мышьяка в питьевой артезианской воде данных населенных пунктов составляла: 0,01-0,04мг/л; 0,05-0,09мг/л; 0,1-0,19мг/л; 0,2 - 0,3 мг/л; 0,4-0,5мг/л, соответственно. Выборка состояла из 97 человек, из которых 73 (75%) женщины и 24 (25%) мужчины. Средний возраст жителей составил – 51 год. Результаты анализа содержания мышьяка в волосах представлены в таблице 5.

**Таблица 5.Распределение содержания мышьяка в волосах жителей Северного Дагестана.**

| Содержание мышьяка в волосах, мкг/г | Число образцов | Частота встречаемости, % |
|---|---|---|
| ≤0,5 | 56 | 57,7 |
| 0,5 – 0,9 | 31 | 32 |
| ≥ 1 | 10 | 10,3 |

Таким образом, 10% обследованных жителей могут быть отнесены в группу риска по арсенозу, так как содержание мышьяка в волосах превышает пороговые значения и подтверждается накопление мышьяка в организме. Следует отметить, что содержание мышьяка в волосах выше 1 мкг/г обнаружено у лиц, потребляющих воду с содержанием мышьяка 0,5мг/л.

При выявлении зависимости содержания мышьяка в волосах обследованных лиц от его содержания в питьевой воде, получено уравнение регрессии: $y = 1{,}3661x + 0{,}1395$(рисунок 6).

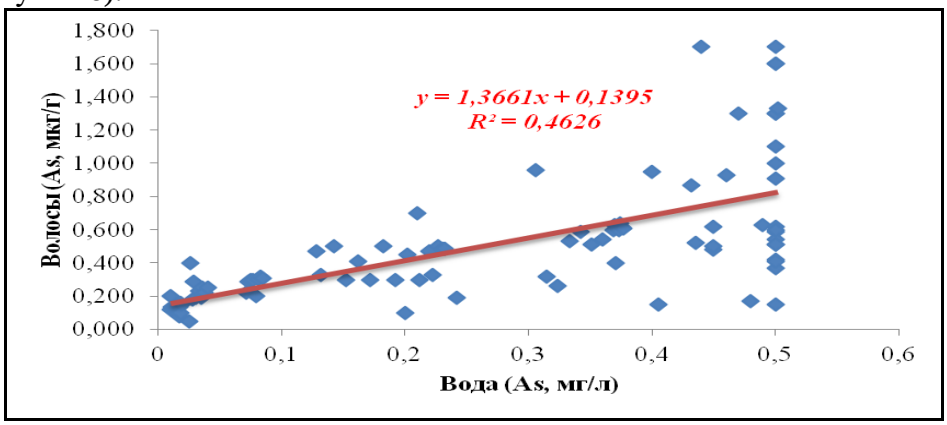


***Рисунок 6.*** Зависимость содержанием мышьяка в волосах обследованных лиц от его концентрации в потребляемой питьевой воде.

Согласно приведенному уравнению, при значении концентрации мышьяка (As) в воде, равной 0,1 мг/л (значение – *x*), концентрация мышьяка в волосах может составить

примерно 0,28 мкг/г (значение – *y*). Или при увеличении концентрации мышьяка в воде на 0,1 мг/л содержание мышьяка в волосах возрастает на 0,14 мкг/г.

### 2.2.2. Изучение влияния гидродинамических параметров раствора ГТВ с на кальций-углекислотное равновесие.

**Основные результаты**

Образование твердых отложений на теплообменных поверхностях геотермального оборудования сдерживает внедрение энергетических технологий в практику геотермального тепловодоснабжения (рис.7). На многих месторождениях геотермальных вод в России и ряда зарубежных стран твердые отложения представлены, в основном, кристаллами карбоната кальция $CaCO_3$ модификаций кальцит или арагонит. Их образование связано с нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в растворах вод при выходе на поверхность Земли.

**Рис. 7. Внешний вид отложений карбоната кальция в геотермальном оборудовании**

Если коррозию оборудования можно предотвратить, используя для изготовления оборудования нержавеющую сталь, титан, пластик и т.д., то отложение солей идет практически на любой поверхности [45]. При этом образование небольшого (1 ÷ 4 мм) слоя отложений на теплообменной поверхности резко снижает коэффициент теплопередачи [46]. Проведенные в работах [47-48] исследования свидетельствуют о существенном влиянии температуры теплообменной стенки на образование на ее поверхности твердой фазы $CaCO_3$. На основе проведенных исследований предложены устройства и технологические решения, при которых отсутствуют отложения $CaCO_3$ и в то же время отсутствуют потери, связанные с охлаждением стенки [49].

Проведенные ранее в работе [46] исследования отложений $CaCO_3$ на теплообменной поверхности на примере модели теплообменника типа «труба в трубе» показали, что изменение коэффициента теплоотдачи в одном из контуров теплообменника за счет изменения скорости потока жидкости в нем приводит к изменению температуры жидкости у теплообменной стенки в обоих контурах. В данном случае снижение температуры пристенного слоя геотермальной воды создает условия к ее стабилизации и отсутствию отложений на этой стенке. На рис.8. наглядно представлено распределение температуры воды в окрестности стенки теплообмена и температуры в самой стенке. К примеру, при увеличении скорости потока холодной воды в контуре II

толщина ламинарного подслоя $\Delta x_2$ уменьшается и линия 1 на стенке опускается вниз в обоих контурах, что приводит к уменьшению скорости солеотложения на теплообменной поверхности в контуре I с геотермальной водой.

Оценка температуры стенки теплообмена была выполнена, исходя из уравнений тепловых потоков через теплообменную стенку

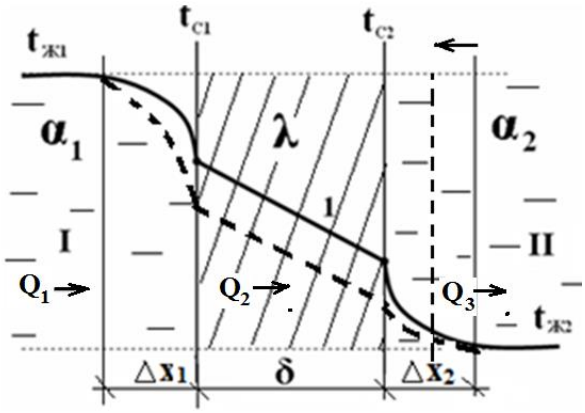


**Рис. 8. Распределение температуры в окрестности стенки теплообмена**

$$Q_1 = \alpha_1 (t_{Ж1} - t_{C1}) F \qquad (1)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda}{\delta}(t_{C1} - t_{C2}) F \qquad (2)$$

$$Q_3 = \alpha_2 (t_{C2} - t_{Ж2}) F \qquad (3)$$

где $\alpha_1$ и $\alpha_2$ – коэффициенты теплоотдачи соответственно в первом и во втором контуре, Вт/м$^2$°К; $\lambda$ – теплопроводность стенки, Вт/м°К; $\delta$ – толщина теплообменной стенки, м; $F$ – усредненная величина площади поверхности теплообмена, м$^2$; $t_{Ж1}, t_{Ж2}, t_{C1}, t_{C2}$ – температура, соответственно, жидкости 1, жидкости 2, поверхности стенки 1 и стенки 2, °К; $\Delta x_1$ и $\Delta x_2$ - ламинарный подслой воды у стенок 1 и 2, м.

В стационарном режиме теплообмена

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 \qquad (4)$$

Совместное решение уравнений (1) – (4) позволяет найти температуру стенки теплообмена со стороны геотермальной воды, а также оценить стабильность воды в пристенном слое, зная равновесные значения давления и температуры используемой воды.

$$t_{C1} = t_{Ж1} - \frac{1}{\alpha_1} \frac{t_{Ж1} - t_{Ж2}}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \qquad (5)$$

Ранее с целью исследования процесса солеотложения в условиях теплообмена было разработано устройство и изготовлен его рабочий макет, моделирующий теплообменный процесс в скважине с погружным теплообменником в динамическом режиме в интервале температур раствора воды 303–343°К с автоматизированным контролем заданных параметров [50]. В работе оценивалась масса выпавшей на змеевике карбоната кальция при разных режимах движения воды в реакторе и змеевике. В процессе исследований было зафиксировано заметное изменение отложений карбоната кальция на поверхности змеевика при разной гидродинамике потоков воды в реакторе и змеевике. В частности, было установлено, что при относительном уменьшении числа Рейнольдса в реакторе по сравнению с числом Рейнольдса внутри змеевика, где протекала холодная вода, заметно снижается масса карбоната кальция, выпавшей на поверхности змеевика в реакторе, что свидетельствовало об уменьшении температуры стенки теплообмена. Но, с другой стороны, наличие обогревателя воды в реакторе вносило существенные погрешности в оценке, выпавшей на поверхности змеевика, количества взвеси. В связи с этим было принято решение проводить аналогичные исследования непосредственно в натурных условиях на скважине месторождения Тернаир (Махачкала), что исключалась необходимость в обогреве исследуемой воды. Для этой цели была собрана экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого

равновесия у стенки теплообмена в интервале температур раствора воды 343–373°К (рис.3). В верхней части рисунка представлен внешний вид установки, а в нижней - ее схема с указанием размеров составных элементов в сантиметрах.

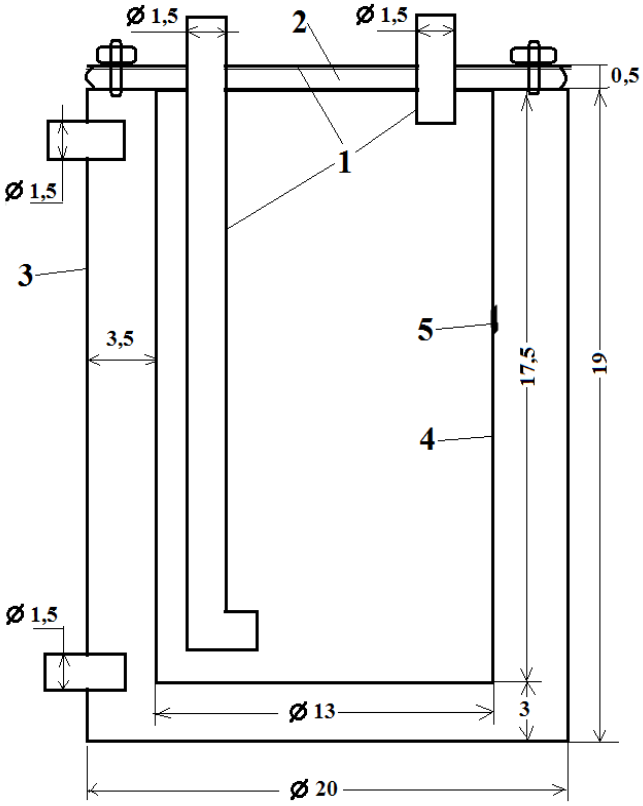


**Рис.9. Экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия в воде у стенки теплообмена и ее схема: 1 – крышка с патрубками подвода и отвода геотермальной воды; 2–резиновая прокладка – уплотнитель; 3- внешний корпус установкис патрубками подвода и отвода холодной воды; 4- внутренний корпус с теплообменной стенкой из меди; 5 – датчик температуры теплообменной стенки.**

Наличие проградуированной термопары (хромель-алюмелевые - ТХА - Тип К), установленной непосредственно в самой теплообменной стенке (рис.9, поз.5), позволяет определять ее температуру в процессе теплообмена в динамическом режиме.

Коэффициенты теплоотдачи $\alpha_1$ и $\alpha_2$ определялись с помощью критериальных уравнений теплообмена. При турбулентном течении жидкости ($3\cdot10^3<Re<2\cdot10^5$) расчет теплообмена внутри емкости можно произвести по формуле [51]

$$Nu = 0{,}023\,\mathrm{Re}^{0{,}8}\,\mathrm{Pr}^{0{,}33}\,\psi, \quad (6)$$

Величина $\psi = \left(\frac{\mu_c}{\mu_{ж}}\right)^{-0{,}17}$, где $\mu_c$ и $\mu_{ж}$ - динамический коэффициент вязкости воды при температуре стенки и жидкости в потоке. Число Рейнольдса и числа Нуссельта и Прандтля определены из выражений:

$$\mathrm{Re} = \frac{n\,d^2}{\nu}; \qquad Nu = \frac{\alpha\,d}{\lambda}; \qquad \mathrm{Pr} = \frac{\mu c}{\lambda} \quad (7)$$

В выражениях (7): ν – коэффициент кинематической вязкости, м$^2$/с; λ- коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°К); d – диаметр внутренней емкости, м; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м2·°К); с – теплоемкость среды, Дж/кг·°К, число оборотов вращения жидкости внутри емкости за единицу времени, 1/с.

Расчет теплообмена в кольцевом канале между

теплообменной и наружной стенкой можно произвести по формуле

$$Nu_в = Nu_{тр}\left[1-\frac{0,45}{2,4+\Pr}\right]\cdot\left(\frac{d_н}{d_в}\right)^n \varepsilon \quad (8)$$

В этой формуле

$$Nu_в = \frac{\alpha\, d_э}{\lambda}; \quad n = 0,16\cdot Pr^{-0,15}; \quad d_э = d_н - d_в$$

$d_н$ и $d_в$– наружный и внутренний диаметр кольцевого канала; $Nu_{тр}$ вычисляется по широко распространенной в расчетной практике формуле

$$Nu_{тр} = 0,0296\,\mathrm{Re}^{0,8}\,\mathrm{Pr}^{0,43}\left(\frac{\mathrm{Pr}_{ж}}{\mathrm{Pr}_c}\right)^{0,25} \quad (9)$$

При $d_в/ d_н \geq 0,2$ ε = 1. При этом, число Рейнольдса определен исходя из формулы $Re = \frac{v d_э}{\nu}$

Результаты приближенного расчета представлены в таблице. Так как для меди термическое сопротивление δ/λ намного меньше, чем термическое сопротивление среды в процессе теплоотдачи ($1/\alpha_1$ и $1/\alpha_2$), то в формуле (5) слагаемым δ/λ в знаменателе можно пренебречь и температуру стенки принять одинаковой с обеих сторон ($t_{C1}=t_{C2}=t_C$), как обозначено в таблице 6.

**Таблица 6.**

Зависимость температуры теплообменной стенки от гидродинамики потока воды

| № | Re I | $\alpha_1$,, Вт/м$^2$°К | Re II | $\alpha_2$, Вт/м$^2$°К | $t_{Ж1}$,°С | $t_{Ж2}$,°С | $t_C$,°С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4000 | 125 | 8000 | 2000 | 100 | 20 | 25 |
| 2 | 4000 | 125 | 4000 | 1200 | 100 | 20 | 28 |
| 3 | 12000 | 300 | 3000 | 900 | 100 | 20 | 40 |
| 4 | 8000 | 260 | 3000 | 900 | 100 | 20 | 44 |

Как видно из таблицы, при неизменном значении коэффициента теплоотдачи в первом контуре температура стенки с увеличением числа Рейнольдса во втором контуре меняется в сторону температуры жидкости в нем. Сравнивая равновесные величины давления и температуры для раствора используемой воды, можно оценить склонность ее к выпадению твердой фазы карбоната кальция на поверхности теплообмена. Использование данной методики позволит эксплуатировать оборудование геотермальных теплообменных систем в режиме без карбонатных отложений. Учет температуры стенки позволит оценить возможности не только эксплуатации энергетического оборудования в условиях декарбонизации геотермальных вод [52], но также и очистки ранее образовавшихся отложений [53].

Ниже на рис.10. представлены 2 схемы эксплуатации геотермального

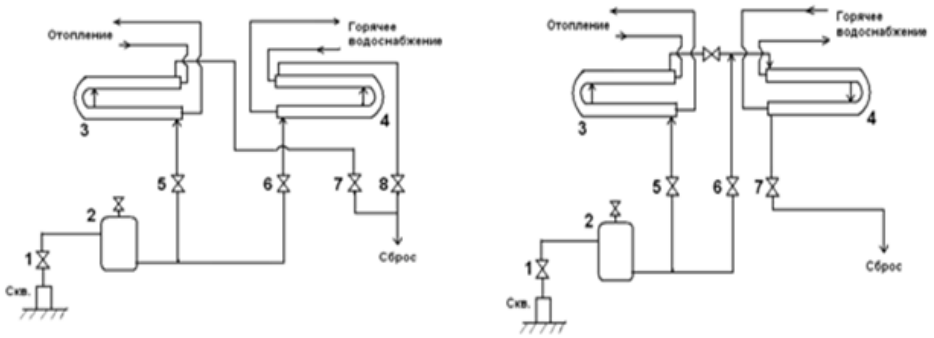


**Рис.10. Схемы эксплуатации геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения: 1- скважина; 2- дегазатор; 3- теплообменник отопления; 4- теплообменник горячего водоснабжения; 5,6, 7, 8 – запорная арматура**

оборудования систем отопления и горячего водоснабжения. В обоих случаях имеется возможность отключения системы отопления, сохраняя при этом подачу горячей воды потребителю, что важно в неотопительный сезон. В тоже время, не влияя на работу теплообменников отопления, можно регулировать температуру подаваемой потребителю горячей воды. Однако по первой схеме геотермальная вода, использованная в теплообменнике отопления, идет на сброс или закачку при высокой температуре, чем по второй схеме, так как температура вторичного теплоносителя в системе отопления выше, чем для горячего водоснабжения. По этой причине и температура стенки теплообмена в теплообменнике отопления выше, чем в теплообменнике горячего водоснабжения. По второй схеме геотермальная вода последовательно проходит сначала в теплообменнике отопления, затем в теплообменнике горячего водоснабжения, что уменьшает температуру отработанной геотермальной воды, идущей на сброс. Однако в обоих случаях температура стенки теплообменников отопления выше, чем для горячего водоснабжения. К тому же, практика показывает, что отложения карбоната кальция наблюдаются, чаще всего, в теплообменниках отопления, что объясняет, согласно проведенным исследованиям, существенную роль температуры стенки теплообмена. Для без накипного режима работы геотермального оборудования целесообразно устанавливать датчики солеотложения [54, 55], которые позволят своевременно устранить образовавшиеся отложения путем изменения режима эксплуатации поврежденного теплообменника.

## 3. Заключение

Разработан способ селективного извлечения лития из слабых и крепких природных рассолов, сокращением продолжительности полного цикла процесса, упрошением получения очищенного от примесей концентрированного раствора LiCl для последующего получения высокочистого карбоната лития за счет исключения стадий ионообменной очистки от примесей кальция, магния и обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата.

Изучены закономерности десорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов и ионов бора сорбированных на поляризованных активных углях. В качестве десорбирующего агента использован трилон Б, образующий более прочное соединение с исследуемыми ионами, чем с сорбентом. Исследования позволяет многократно использовать активные угли для извлечения исследованных ионов по новой технологии.

Проведен мониторинг качества питьевых вод из артезианских скважин по содержанию мышьяка в северных районах Республики Дагестан и его влияние на здоровье населения. Установлены количественные характеристики уровней канцерогенного риска использования артезианских вод в качестве источников питьевого водоснабжения, содержащие в составе мышьяк в пределах 0,01- 0,5 мг/л, что соответствует диапазону от 4,3E-4 до 2,1E-2. Была выявлена достоверная корреляция между уровнем содержания мышьяка в воде и волосах экспонированного населения.

. Установлено, что при относительном уменьшении числа Рейнольдса в реакторе по сравнению этой величины в змеевике, где протекала холодная вода, заметно снижается масса карбоната кальция, выпавшей на поверхность змеевика в реакторе, что свидетельствовало об уменьшении температуры стенки теплообменника. Предложены устройства и технологические решения, при которых отсутствуют отложения $CaCO_3$ и в то же время отсутствуют потери, связанные с охлаждением стенки.

## 4. Список использованных источников


1. Ю.И.Остроушко, Т.В. Дегтярева Гидроминеральное сырье - неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. Москва Изд. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1999, 64 с.
2. Pat. 4274834 US Process for purification of lithium chloride /P.M. Brown, et. al. Заявл. 23.07.84.
3. PCT/ДЕ 01/04061 Способ получения хлорида лития из растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Л.Т. Менжерес, В.И.Титаренко и др. Заявл. 25.10.01.
4. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 291 с.
5. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедова В.С., Магомедов К.Э., Зейналов Р.З. Prospects of development of highly mineralized high-temperature resources of the Tarumovskoye geothermal field // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 23-28.
6. Пат. 2455063 РФ Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассола / А.Д. Рябцев, В.И. Титаренко, Н.П. Коцупало и др. Заявл. 13.10.10. Опубл. 10.07.12.
7. Пат. 2516538 RU Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки / Е.В. Мамылова, А.А. Кураков, А.В. Тен, Н.П. Коцупало и др.Заявл.17.02.12; Опубл.27.08.13, Бюл. № 24.
8. Комплексная переработка поликомпонентных литиеносных рассолов с предварительным их обогащением по литию / Под ред. Н.П.Коцупало; ЗАО «Экостар-Наутех». Новосибирск: Академ. изд-во «Гео», 2014. 172с.
9. Пат. № 2660864 РФ. Способа получения карбоната лития из литийсодержащих природных рассолов / А.Ш. Рамазанов, М.А. Каспарова, Д.Р. Атаев. Опубликовано 10.07.2018. Бюл. № 19.
10. Кунжуева К.Г. Адсорбция ионов рубидия и цезия из водных растворов на активированных углях: Дис. канд. хим. наук; 02.00.04. – Махачкала, 2010. – 136 с.
11. Кунжуева К.Г., Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р. Электросорбция ионов рубидия при катодной поляризации активированных углей // Вестник Дагестанского научного центра. 2010.№ 38.С.25-30.
12. Абакаров А.Н., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В., Гафуров М.М., Кулешова Т.Ю., Салтыков П.А. Адсорбционные свойства поляризованных углей. III. Электросорбция ионов $Sr^{2+}$ и $Ca^{2+}$ / Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1449-1451.
13. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н. Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 4. С. 250-254
14. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н. Некоторые закономерности адсорбции ионов стронция и кальция при анодной поляризации активированного угля. // Вестник Дагестан. научн. центра. 2000. № 6. С. 78-81.
15. Свешникова Д.А., Шабанова З.Э Электросорбционный метод извлечения ценных компонентов из природных вод // Мат. Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала. 2005. ч.2. С. 194-200.
16. Юсупова (Рамазанова), А.А., Свешникова, Д.А., Рамазанов, А.Ш. Электросорбция соединений бора на активированных углях. I. Адсорбция бора на поляризованном активированном угле КМ-2 //Вестник Дагестан. гос. ун-та. Естественные науки. 2006. № 1. С. 38-45

17. Юсупова А.А. Закономерности адсорбции борат- и сульфат-ионов из водных растворов на углеродных материалах. Дисс….канд. хим. наук. – Махачкала. 2009. – 127 с.
18. Рамазанова А.А., Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Мирзаева К.Г. Некоторые закономерности адсорбции бора при катодной поляризации активированного угля // Материалы II–ой Международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования". Тамбов,2004.ч.1.С.125-127
19. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В., Гафуров М.М., Кулешова Т.Ю., Салтыков П.А. Адсорбционные свойства поляризованных углей. I.. Влияние поляризации на поверхностные группы //Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1439-1443.
20. Каргов С. И., Шелковникова Л. А., Иванов В. А. Природа ионообменной селективности фенолформальдегидных сорбентов к ионам цезия и рубидия. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С.959-966.
21. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. – М.: Наука. 1975 – 223 с.
22. Перин Д. Органические аналитические реагенты. – М.: Мир. 1967. – 407 с.
23. Свешникова Д.А. Ионообменные и комплексообразующие свойства поляризованных активированных углей. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1533-1534.
24. Halim A.A., Poslan N.A., Yaacub N.Sh., Latif M.T. Boron removal from aqueous solution using Curcumin-impregnated activated carbon. // Sains Malaysiana. 2003. V. 42. P.1293-1300.
25. Курбанов М.К. Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. - М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001.- 260с.
26. Курбанов М.К. Северо-Дагестанский артезианский бассейн. Махачкала: Дагкнигиздат, 1969. 92с.
27. Шагоянц С.А. Подземные воды Центральной и Восточной частей Северного Кавказа и условия их формирования. - М.: Госгеолтехиздат, 1959.- 306 с.
28. Hall A.H. Chronic arsenic poisoning. // Toxicol. Lett.- 2002.- №128.-P.: 69-72.
29. Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS): description of a multidisciplinary epidemiologic investigation. Ahsan H. et al. // J. Expo Sci Environ Epidemiol. – 2006. – V.16. – P.:191 – 205.
30. Nordstrom D.K.: Public health. Worldwide occurences of arsenic in ground water. // Science. – 2002. - № 296. – p.:2143-2145.
31. Микроэлементозы человека. Авцын А.П. и др. - М.: Медицина, 1991. - 496с.
32. IARC (International Agency for Research on Cancer). A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts. Lyon:World Health Organization Press.- 2012. – 527p.- .Available at: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/
33. Авалиани С.Л., Балбус Дж., Голуб А.А. и др. Управление окружающей средой на основе методологии анализа риска. (Учебное пособие). ГУ - Высшая школа экономики. М.: Теис. 2010. - 215 с.
34. Авалиани С.Л., Безпалько Л.Е., БобковаТ.Е.. Мишина А.Л. Перспективные направления развития методологии анализа риска в России. // Гигиена и санитария. -2013. -№1.- С.: 33-35.
35. Авалиани С.Л., Новиков С.М., Шашина Т.А., Додина Н.С., Кислицын В.А., Мишина А.Л. Проблемы совершенствования системы управления качеством окружающей среды на основе анализа риска здоровью населения.// Гигиена и санитария. -2014. - № 6. – С.:5-8.

36. Авалиани С.Л., Ревич Б.А., Захаров В.М. Мониторинг здоровья человека и здоровья среды (Региональная экологическая политика). – М.: Центр экологической политики России.- 2001.-76 с.
37. Егорова Н.А., Красовский Г.Н. Гармонизация гигиенических нормативов с зарубежными требованиями к качеству питьевой воды. // Гигиена и санитария. – 2005. - №2. - С. 10-13.
38. Новиков С.М., Шашина Т.А., Хамидулина Х.Х., Скворцова Н.С., Унгуряну Т.Н., Иванова С.В. Актуальные проблемы в системе государственного регулирования химической безопасности. // Гигиена и санитария. -2013. - № 4.- С: 19-23.
39. Современные проблемы оценки рисков и ущербов здоровью от воздействия факторов окружающей среды. Новиков С.М. и др. // Гигиена и санитария. -2007. - № 5.- С.:18-2.0
40. Новиков С.М., Фокин М.В., Унгуряну Т.Н. Актуальные вопросы методологии и развития доказательной оценки риска здоровью населения при воздействии химических веществ. // Гигиена и санитария. -2016. - № 8.- С.: 711-716.
41. Новиков С.М., Фокин М.В., Унгуряну Т.Н. Актуальные вопросы методологии и развития доказательной оценки риска здоровью населения при воздействии химических веществ // Гигиена и санитария. – 2016. – Т. 95, № 8. – С.:711–716.
42. Оценка ущерба здоровью человека как одно из приоритетных направлений экологии человека и инструмент обоснования управленческих решений. Рахманин Ю.А. и др. // Гигиена и санитария. – 2006. - №5.- С.: 10 – 13.
43. ISO 17278-2:2014 Water quality – Determination of arsenic and antimony – Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS).
44. International standards for drinking-water. 3rd ed. Geneva: WHO. - 1971.- 70p. Гигиенические нормативы. Предельно допустимы концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03 (с изменениями и дополнениями). Утверждены Гл. Гос. сан. врачом РФ 27.04.03
45. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С. 81- 86.
46. Ахмедов Г. Я. Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения / /Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.
47. Ахмедов Г.Я. К вопросу о влиянии теплопередачи на отложение твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности //Энергосбережение и водоподготовка.- 2011.- № 6.- С. 6 – 8.
48. Ахмедов Г.Я., Магомадова Р.А. Об отложении карбоната кальция на охлаждаемой поверхности геотермального оборудования //Альтернативная энергетика и экология.- 2013.- № 01/2.- С. 98 -102.
49. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений //Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С. 18-21.
50. Ахмедов Г.Я., Гаджимурадов Р.А., Камалутдинова И.А. Изучение кальций-углекислотного равновесия в системах минерализованных геотермальных вод в условиях теплообмена и в его отсутствии/Фундаментальные и прикладные проблемы математики, информатики в современной науке: теория и практика актуальных исследований: материалы Всероссийской научно-технической конференции (19-21 октября 2016 г., Махачкала ДГТУ). Под ред д.т.н. Исмаилова Т.А. Махачкала: ДГТУ, 2016.- С. 166-170.
51. Тепло- и массо-обмен. Теплотехнический эксперимент (теплоэнергетика и теплотехника): справочник /Е.В.Аметистов, В.А.Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; под общей ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.

52. Ахмедов Г.Я. К вопросу об эксплуатации энергетических систем в условиях декарбонизации геотермальных вод//Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2013.-№28.- С. 63-69.
53. Ахмедов Г.Я. Очистка геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения от карбонатных отложений//Водоснабжение и санитарная техника.- 2012.- № 1.- С. 59-63.
54. Ахмедов Г. Я. О некоторых методах контроля солеотложения в геотермальной энергетике//Промышленная энергетика.- 2010.- № 6.- С. 58-62.
55. Ахмедов Г.Я. Измерение толщины солеотложения в геотермальных системах //Ползуновский вестник.- 2011.- № 3/1.- С. 175 – 178.

**Сведения о выполнении количественных показателей эффективности фундаментальных научных исследований в 2018 г. по лаб.ФХТВ.**

1. Свешникова Д.А. Хамизов Р.Х. Описание неоднородности поверхности сорбентов на основе данных по кинетике адсорбции // Изв. Академии Наук. Сер. Химическая. 2016. № 6. С. 991-996 РИНЦ, ВАК, WoS.
2. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А. Модели кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме// Журн. физ.химии. 2018. Т. 92. № 9. С.1451-1460 DOI: 10.1134/S0044453718090121 WoS
3. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: Сравнение расчетных и экспериментальных данных // Журн. физ.химии. 2018. Т. 92. № 10. С.1619-1625 DOI: 10.1134/S0044453718100114 WoS
4. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А., Газалиев И.М. Мышьяк в питьевых артезианских водах Северного Дагестана и риски здоровью населения // Разведка и охрана недр. – 2018г. Вып.1, С.37-41.РИНЦ, ВАК
5. Абдулмуталимова Т.О., Рамазанов О.М. Содержание мышьяка в волосах жителей Северного Дагестана в условиях гидрогеохимической аномалии // Микроэлементы в медицине. – 2018г. Том 19, № 3 - С. 24 – 30. DOI:10.19112/2413-6174, РИНЦ, ВАК* Chemical Abstracts
6. Абдулмуталимова Т.О., Мамашева Г.Д. Качество питьевой воды как фактор риска возникновения кожных патологий у жителей Северного Дагестана //Медицинский вестник Юга России. – 2018г. Том 9, № 3 – С.58-64, . РНИНЦ, ВАК
7. Абдулмуталимова Т.О., Садчикова Г.В. Проблема гигиенического нормирования мышьяка в питьевой воде в условиях гармонизации с международными требованиями // Токсикологический вестник. – 2018г. Вып.5. – С.38-42 . РИНЦ, ВАК , EBSCO Publishing,
8. Tataeva S.D., Ramazanov A.Sh., Magomedov K.E., Zeynalov R.Z. Potentiometric flow-injection determination of mercury ions using diantipyrilpropylmethan based electrode // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2018; 84(9):28-33. (In Russ.) https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-9-28-33
9. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедова В.С., Магомедов К.Э., Зейналов Р.З. Диантипирилпропилметан в качестве электродноактивного компонента мембраны свинецселективного электрода // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 23-28. WoS
10. Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Расчет параметров димерной ассоциации молекул воды и их зависимость от температуры // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 3-7. SCOPUS, Web of Science, РИНЦ.

11. Магомедмирзоева Р.Г., Дадашев М.Н., Исмаилов Э.Ш., Рабаданов Г.А. Оценка адаптивных свойств селекционных сортов амаранта, интродуцированного в Южном Дагестане // Проблемы развития АПК региона. 2018. № 1 (33). С. 46-50.РИНЦ, ВАК.
12 Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Комплексное изучение геотермальных вод. Журнал «Известия вузов. Северокавказский регион, технические науки». 2018. № 4 РИНЦ, ВАК, переводная Chemical Abstracts.

*В сборниках научных трудов*:

1. Абдулмуталимова Т.О. Оценка канцерогенного риска здоровью населения России в условиях хронического перорального воздействия мышьяка // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием молодых ученых и специалистов «Окружающая среда и здоровье». г.Москва, - 2018. С.4-9.
2. Кунжуева К.Г., Абдулмуталимова Т.О.**,** Рамазанов О.М. Методы определения содержания мышьяка в артезианских питьевых водах Северного Дагестана // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна. г.Махачкала, - 2018. Выпуск 7 – С.446-449.
3. Abdulmutalimova T.O., Ramazanov O.M. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in the Republic of Daghestan, Russia // Conference Materials. The 7th International Congress and Exhibition on arsenic in the environment, environmental arsenic in a changing world (As 2018), Beijing, China, July 1 – 5, 2018.

4.Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Извлечение ионов лития из сконцентрированной геотермальной воды хлоридного типа // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы XI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. 2018. Махачкала. С. 389-393.
5. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Камалутдинова И.А. Очистка геотермальных вод, попутно добываемых с нефтью от токсичных загрязнений // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы XI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. 2018. Махачкала. С. 393-397.
6. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. Комплексная переработка редкометальных подземных минерализованных вод // Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых. Махачкала, 18–19 октября 2018 г. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2018. С. 180.
7. Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш. Проточные ионселективные электроды в ионообменной хроматографии // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии. Краснодар. 07-13 октября 2018 г. С.154.
8. Дворянчиков В.И., ДжаватовД.К., Рабаданов Г.А. Исследование геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. // Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых. Махачкала, 18–19 октября 2018 г. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2018. С..

9. Курбанисламова А.С., АхмедовГ.Я., Камалутдинова И.А., Эфендиев К.А Об отложении твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности. // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы XI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. 2018. Махачкала. С. 182-187
10. Дворянчиков В.И., ДжаватовД.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. // Актуальные проблемы

освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы XI Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. 2018. Махачкала. С. 159-182.
11. Дворянчиков В. И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. II Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». SPRS-2018. Москва. ВНИИГАЗ. 19-21 сентября 2018г. С. 105.

патенты:

1. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Атаев Д.Р. Способ получения карбоната лития из литий содержащих природных рассолов. – Патент РФ № 2660864. Заявка № 2016151960 27.12.2016. Опубл.: 10.07.2018. Бюл. № 19.
2. Вердиева З. Н., Алхасов А Б., Вердиев Н. Н., Рабаданов Г. А. Дворянчиков В.И. Теплоаккумулируюший состав. - Заявка № 2017146965 полож. реш.