ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИПГ ДНЦ РАН)

УДК 620.97; 66:620.21; 621.482

№ госрегистрации: 0 1 2 0 1 3 6 0 1 0 4
Инв. № _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИПГ ДНЦ РАН
_____. «___»
_____2018 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 за 2018г.)

Научный руководитель:

кандидат хим. наук Г.А.Рабаданов.

Махачкала – 2018

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: | |
| 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 ИПГ ДНЦ РАН,<br>кандидат ф-м.наук | Ниналалов С.А.<br>(раздел2.2) |
| вед. научн. сотрудник КОВИЭ<br>ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН<br>доктор тех.наук | Ахмедов Г.Я.<br>(раздел 2.2) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН, | Абдулмуталимова Т.О.<br>(раздел 2.1) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН,<br>кандидат хим. наук. | Апандиев Р. Б.<br>(раздел 2.2) |
| ст. научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН<br>кандидат хим. наук. | Атаев Д. Р.<br>(раздел 1.1, 1.2) |
| научн. сотрудник ИПГ ДНЦ РАН | Камалутдинова И.А.<br>(раздел 2.2) |
| ст. лаборант ИПГ ДНЦ РАН | Гаджимурадов Р.А.<br>(раздел 2.2) |

РЕФЕРАТ

Отчет 35 с., 15 рис,10 табл., 24 источников.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ОЦЕНКА РИСКА И БИОМОНИТОРИНГА НА ЗДОРОВЬЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЫШЬЯКА В ПИТЬЕВЫХ ВОДЖАХ, ГЕОТЕРМАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ, КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОСВОЕНИЯ ТЕПЛОВОГО, ХИМИЧЕСКОГО, ВОДОРЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА, ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ И НЕТРАДИЦИОННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ, ЦЕННЫЕ МИКРОКОМПОНЕНТЫ (ЛИТИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ), НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ТЕПЛО, ЭКОЛОГИЯ, КАЧЕСТВО ВОДЫ, УТИЛИЗАЦИЯ, ТОКСИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ (МЫШЬЯК).

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.

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 изучению химического состава ГТВ, используемых на различные хозяйственные нужды; идентифицированы и количественно определены ценные микроэлементы и токсичные загрязняющие компоненты основных месторождений региона; предложены способы повышения целевого извлечения лития с использованием кратковременного МВ(S) излучения, недефицитные модифицированные активированные угли для избирательной сорбции ионов рубидия и цезия из природных вод хлоридно-натриевого типа, а также перспективные подходы по решению проблемы утилизации мышьяк содержащих шламов, скапливающихся при очистке подземных вод, ориентированной на масштабного потребителя; оценены кинетические параметры образования карбонатных отложений в условиях теплообмена при влиянии сопутствующих компонентов в системах слабоминерализованных ГТВ.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие сведения об объекте исследования ……. 3
2. Основная часть ……. 6
1 Развитие технологических способов концентрирования и извлечения редких щелочных металлов из высокоминерализованных геотермальных вод. ……. 6
…….
1.1. Исследование способов получения литий содержащих водных концентратов переработкой литий-алюминиевого концентрата (ЛАК) полученного из геотермальных вод (ГТВ) Республики Дагестан (РД)……. 6
1.2. Исследование динамики сорбции микроколичеств ионов редких щелочных металлов из водных растворов сложного состава и геотермальных вод на сорбентах из углеродных материалов. …… 10
2. Исследование проблем современной возобновляемой энергетики в процессе освоения артезианских водных ресурсов. …… 16
2.1. Формирование базы данных низкопотенциальных питьевых вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна, загрязненных соединениями мышьяка. …….16
2.2 . Изучение термодинамических и кинетических параметров кальций – углекислотного равновесия в условиях теплообмена в системах ГТВ с минерализацией до 50 г/дм$^3$ в интервале температур 303-343 К. . . …… 23
3. Заключение …….....29
4. Список использованных источников …….....……..30

**Раздел 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.

**1.1**. Исследование способов получения литий содержащих водных концентратов переработкой литий-алюминиевого концентрата (ЛАК) полученного из геотермальных вод (ГТВ) Республики Дагестан (РД)

**Основные результаты**

Литий распространен в природе только в виде соединений и является типично литофильным элементом. Его можно найти в составе многих интрузивных, эффузивных, метаморфических и осадочных горных породах, но преимущественно концентрируется в кислых извержениях (0,007 вес. %) и осадочных (0,006 вес. %) породах [1].

Сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются 12,66 млн. тонн, 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточено в пегматитовых рудах, а 78 % - в гидроминеральном сырье [2]. Производство лития и его соединений развивалось по двум направлениям: горнорудное производство на основе пегматитовых руд, преимущественно сподумена, и гидрометаллургическое производство с использованием природных рассолов, попутных вод месторождений полезных ископаемых, саларов и других видов гидроминерального сырья.

Природные воды в качестве сырья для извлечения лития 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 [3].

Для концентрирования и разделения лития из геотермальных рассолов Республики Дагестан, предлагается использовать свежеосажденный $Al(OH)_3$, сорбционная активность которого по $Li^+$ зависит от различных факторов (от pH, температуры, времени контакта, минерализации рассола и от природы исходной соли алюминия используемого для синтеза активного $Al(OH)_3$ [4,5].

Сформированный в многокомпонентной геотермальной воде литийалюминиевый концентрат (ЛАК) основной фазой, которого является $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$, захватывает значительное количество макрокомпонентов (NaCl, KCl, $CaCl_2$) из маточного раствора [6]. Высокое содержание NaCl и других хлоридов в концентрате предопределяет необходимость его переработки на соль лития с возвратом соединения алюминия на стадию синтеза сорбента.

Объектом исследований являлся ЛАК, химический состав которого указан в табл.1, полученный из геотермальной высокоминерализованной литийсодержащей воды Берикейского месторождения Республики Дагестан. Предварительно ЛАК промывали дистиллированной водой при Ж : Т = 5, фильтровали на нутч-фильтре, сушили при 373-378 К до постоянной массы.

Таблица 1. Химический состав ЛАК

| Компоненты | Содержание, % |
|---|---|
| $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ | 35,49 |
| $Al(OH)_3$ | 18,44 |
| NaCl | 38,53 |
| KCl | 0,42 |
| $CaCl_2$ | 0,28 |

| | |
|---|---|
| $H_2O$ | 6,84 |

С помощью термического анализа ЛАК установили, что на кривой ТГ наблюдаются три эндотермического эффекта (рис. 1). Пик с максимумом при 110,6 $^0$С относится к удалению адсорбированной воды, а пики с максимумами при 286,2 и 344,3 $^0$С связанны с потерей конституционной воды в ходе дегидроксилизации различных фаз гидроксида алюминия. Потеря массы ЛАК за счет удаления адсорбированной воды составляет 5,32 % (рис.1, кривая ТГ), суммарная потеря массы за счет удаления конституционной воды составляет 16,62 %. Всего потеря в массе ЛАК при нагревании до 1000 $^0$С составляет 25,6 %.

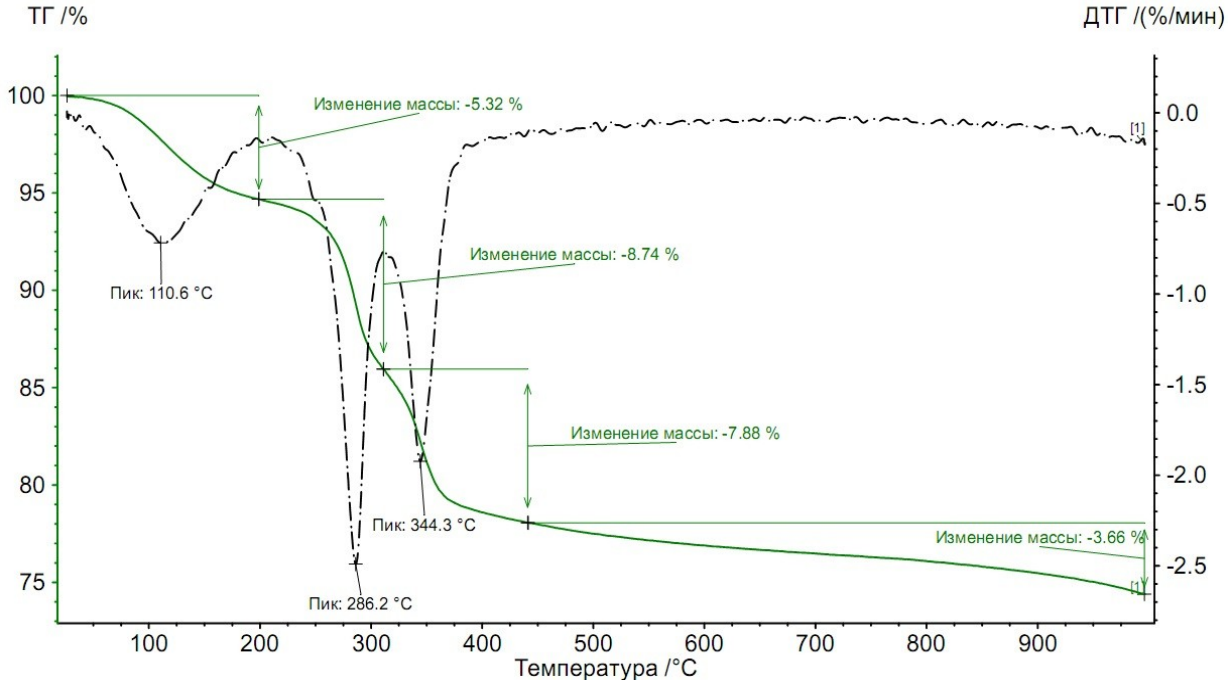


Рис. 1. Термогравитограмма ЛАК, выделенного из геотермальной воды.

Исследованием влияния предварительной температурной обработки ЛАК на степень экстракции ионов лития дистиллированной водой установили, что максимум степени извлечения $Li^+$ наблюдается из ЛАК, прокаленного при 623±10 К (рис. 2), в котором разрушена фаза $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}nH_2O$ с образованием плохо кристаллизованного LiCl распределенного в матрице оксида алюминия [7]

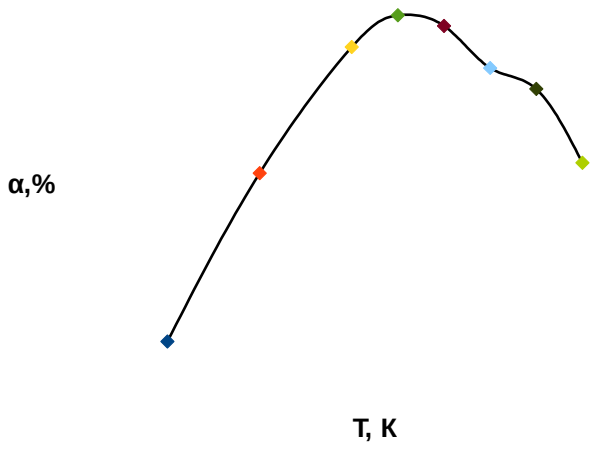

Рис. 2. Зависимость степени экстракции $Li^+$ дистиллированной водой от температуры обработки ЛАК.

Подтверждением данного утверждения также послужили и результаты определения удельной поверхности и пористости ЛАК, обработанного при разных температурах (табл. 2) [6].

Таблица 2. Удельная поверхность и пористость ЛАК, обработанного при разных температурах

| Температура обработки, К | S,м2/г | $V_{ми}$ ,см$^3$/г R≤1,5 нм | $V_{ме}$, см$^3$/г R 1,5-50 нм | $V_{ма}$, см$^3$/г R>50 нм | ΣV, см$^3$/г |
|---|---|---|---|---|---|
| 373±5 | 24,3 | - | 0,032 | - | 0,032 |
| 623±10 | 58,5 | 0,001 | 0,056 | 0,005 | 0,062 |
| 773±25 | 48,0 | 0,005 | 0,035 | 0,010 | 0,050 |

Установлено, что повышение температуры обработки ЛАК с 373±5 до 623±10 К приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор концентрата в 2,4 и 1,9 раза соответственно. При этом наблюдается увеличение объема мезапор с 0,032 до 0,056 см$^3$/г и образование микро- и макропор, которые отсутствовали образце ЛАК, высушенном при 373±5 К. Увеличение температуры прокаливания концентрата с 623±10 до 773±25 К приводит к уменьшению удельной поверхности, общего объема и объема мезапор на 18, 19 и 38 % соответственно, что свидетельствует о протекании процесса спекания концентрата при 773±25 К и выше.

Для получения литийсодержащих водных растворов, ЛАК подвергали гидротермальной обработке на микроволновой установке TOPwave (AnalytikJena, Германия).

Из результатов представленных в табл. 3 следует, что оптимальными условиями микроволновой обработки ЛАК являются Т:Ж=1:10, 200 $^0$С, 10 минут.

Установлено, что при оптимальных условиях обработки ЛАК достигается практически полное извлечение $Li^+$ в водную фазу и при этом образуется литийсодержащий водный экстракт с относительно низким содержанием кальция, мешающего получению карбоната лития высокой чистоты (табл. 4, опыт № 2).

Таблица 3. Зависимость степени извлечения ионов $Li^+$от условий СВЧ обработки ЛАК водой

| Условия опыта | Степень извлечения $Li^+$, % | Концентрация $Li^+$ в экстракте, г/дм$^3$ |
|---|---|---|
| Т:Ж=1:20, 10 минут, 200 $^0$С | 100 | 0,616 |
| Т:Ж=1:20, 5 минут, 200 $^0$С | 100 | 0,610 |
| Т:Ж=1:5, 10 минут, 200 $^0$С | 88 | 2,168 |
| Т:Ж=1:10, 5 минут, 190 $^0$С | 80 | 0,986 |
| Т:Ж=1:10, 5 минут, 195 $^0$С | 91 | 1,121 |
| Т:Ж=1:10, 5 минут, 200 $^0$С | 93 | 1,146 |
| Т:Ж=1:10, 10 минут, 190 $^0$С | 94 | 1.158 |
| Т:Ж=1:10, 10 минут, 195 $^0$С | 96 | 1.183 |
| Т:Ж=1:10, 10 минут, 200 $^0$С | 99 | 1.220 |

Таблица 4. Зависимость степени извлечения ионов $Li^+$ и состава экстрактов от соотношения Т:Ж (температура обработки 200°С, время - 10 минут)

| Опыт № | Т : Ж | Степень извлечения $Li^+$, % | Содержание в экстракте, г/ дм$^3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ |
| 1 | 1:20 | 100 | 0,6 | 8,2 | 0,3 | 0,07 |
| 2 | 1:10 | 99 | 1.20 | 16,4 | 0,6 | 0,08 |
| 3 | 1:5 | 88 | 2,2 | 32,3 | 1,2 | 0,2 |

Для получения более концентрированных литийсодержащих водных растворов гидротермальную обработку ЛАК проводили в экстракторе типа Сокслет в течение 30 часов (50-60 обработок). С учетом эндотермических эффектов иллюстрированных на рис.1 обработке подвергнуты по 27 грамм образцов ЛАК: № 1 - высушенный при 378, № 2 - прокаленый при 553 К и № 3 - прокаленный при 623 К (табл.5).

Таблица 5. Зависимость степени извлечения $Li^+$ из ЛАК в аппарате Сокслет

| Опыт № | Степень извлечения $Li^+$, % | Содержание в экстракте, г/ дм$^3$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ |
| 1 | 75,2 | 1,00 | 15,69 | 0,48 | 0,74 |
| 2 | 69,9 | 1.54 | 20,52 | 0,75 | 1,15 |
| 3 | 92,6 | 2,45 | 33,95 | 1,01 | 0,76 |

Гидротермальной обработкой ЛАК в экстракторе типа Сокслет в течение 2 часов примерно одинаковых по объему (100 см$^3$), но разных по массе образцов ЛАК (табл.6): № 1 - свежеосажденный с влажностью примерно 60 %, № 2 - высушенный при 378 К и № 3 - прокаленный при 623 К установлено, что выщелачивание ионов лития из влажного ЛАК протекает несколько интенсивнее, чем прокаленного при 623 К. В пользу обработки влажного осадка можно отметить также отсутствие энергетических затрат на прокаливание ЛАК [7].

Таблица 6. Зависимость степени извлечения ионов $Li^+$ из ЛАК в аппарате Сокслета

| ЛАК | № 1 | № 2 | № 3 |
|---|---|---|---|
| α, % | 69 | 36 | 61 |

Однако, при этом надо учесть следующие обстоятельства в пользу обработки прокаленного ЛАК. Во-первых, загружать в экстрактор прокаленный, сыпучий материал гораздо проще и удобней. Во-вторых, содержание лития в единице объема (массы) в прокаленном концентрате примерно в 3 раза больше, чем во влажном. Поэтому при обработке прокаленного ЛАК количество извлеченного $Li^+$ в раствор 2,5-3 раза больше, чем из влажного концентрата. Обработкой одним и тем же объемом воды 4-5 порций концентрата можно достичь концентрации LiCl в растворе без упаривания 130-150 г/дм$^3$, из которого действием карбоната натрия можно осадить карбонат лития.

Следует отметить, что при обработке ЛАК предварительно прокаленного при разных температурах (рис.2), основные энергетические затраты приходятся на фазу прокаливания концентрата, а последующее выщелачивание $Li^+$ из концентрата происходит перемешиванием при комнатной температуре. При использовании микроволновой установки TOPwave, энергия затрачивается лишь на разогрев раствора при выщелачивании и отсутствуют затраты на активацию ЛАК, но возникает необходимость

использования самой микроволновой установки. Применение же способа получения литийсодержащих водных растворов из ЛАК с использованием аппарата Сокслета позволяет обходиться без стадии упаривания, для концентрирования раствора $Li^+$ по сравнению с остальными выше отмеченными способами, а энергия затрачивается на разогрев элюата.

Полученные данные могут быть использованы при выборе оптимальных условий извлечения лития из литийсодержащих концентратов.

**1.2.** Исследование динамики сорбции микроколичеств ионов редких щелочных металлов из водных растворов сложного состава и геотермальных вод на сорбентах из углеродных материалов

**Основные результаты**

В связи с тем, что на практике процесс извлечения тех или иных компонентов осуществляется в динамических условиях, важной задачей является выявление оптимальных условий и закономерностей динамики адсорбции различных ионов (в частности, ионов щелочных металлов).

В соответствии с планом исследований работа на данном этапе была направлена на продолжение изучения закономерностей адсорбции ионов редких щелочных металлов (начатое ранее на примере ионов $Cs^+$) в динамических условиях на активированном угле ОКМ-2, имеющим большую сорбционную емкость по катионам по сравнению с другими углями из-за наличия на его поверхности функциональных групп с низкими значениями pK [8].

Исследования динамики сорбции $Rb^+$ проводили в стеклянной колонке диаметром 0,8 см с неподвижным слоем сорбента (раствор пропускался сверху вниз), постоянство подачи раствора обеспечивалось с помощью перистальтического насоса. В колонку загружали АУ слоем высотой в 6; 9 и 12 см. Объем сорбента в колонках был равен 3, 4,5 и 6 мл. Скорость подачи раствора составляла ~ 40-45 мл/час, отбор фракций фильтрата производился по 25 $см^3$. Исходные растворы готовили из солей $Rb_2CO_3$ марки “хч” Адсорбцию катионов $Rb^+$ оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация $Rb^+$ в фильтрате не оставалась постоянной.

По полученным данным строили выходные кривые сорбции в координатах $C/C_0$ – V, где $C/C_0$ – отношение концентраций исследуемых ионов в порции фильтрата и исходном растворе, V – объем раствора, пропущенного через колонку, $см^3$. По объему «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость. Объемную ширину сорбционного фронта $\Delta V$ измеряли между точками $C/C_0$ = 0,15 и $C/C_0$ = 0,85. Степень использования слоя сорбента ($\eta$) определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Выходные кривые сорбции $Rb^+$ АУ ОКМ-2 в колонках различной длины представлены на рис.3.

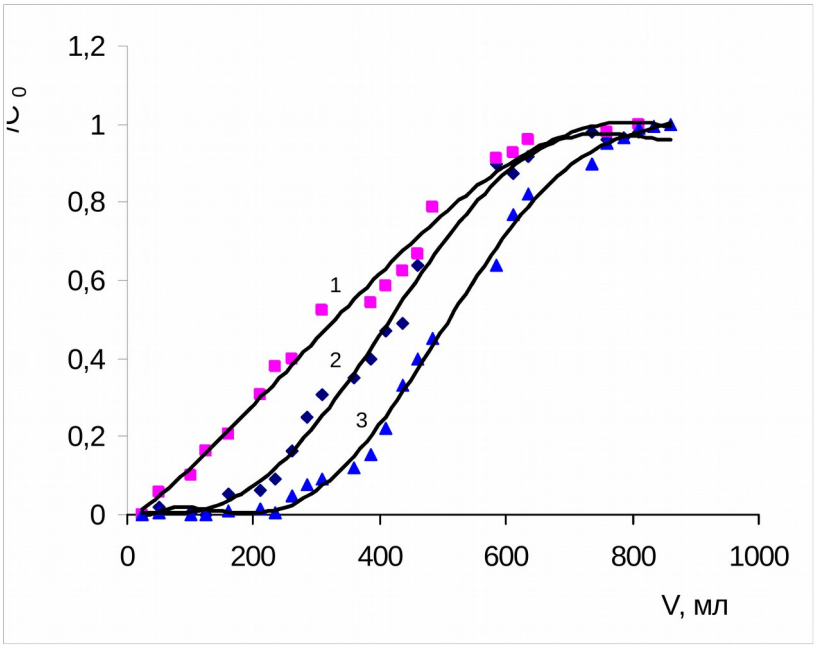


Рис.3. Выходные кривые сорбции $Rb^+$ ($C_{Rb^+}$ = 50 мг/дм$^3$) АУ ОКМ-2 при высоте слоя сорбента 6 см (1), 9 см(2) и 12 см (3).

В табл.7 приведены данные о емкости до проскока (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и степени использования слоя сорбента.

Таблица.7. Параметры выходных кривых сорбции $Rb^+$ в колонках с различной высотой слоя ($l_{сл}$) ($C_{Rb^+}$ = 50 мг/дм$^3$)

| $l_{сл}$, см | $\Delta V_{0,15-0,85}$, мл | $V_{пр}$, мл | $V_{нас}$, мл | ДОЕ | ПДОЕ | η |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | мг/г | | |
| 6 | 500 | 30 | 760 | 1,87 | 38,0 | 0,05 |
| 9 | 442 | 120 | 810 | 8,00 | 40,5 | 0,20 |
| 12 | 412 | 260 | 860 | 13,00 | 43,0 | 0,30 |

Для выяснения возможности многократного использования активированного угля ОКМ-2 проводили регенерацию образца раствором 1 М соляной кислоты.. Обнаружено, что степень десорбции рубидия составляет 98%, при этом повторные процессы сорбции $Rb^+$ на угле ОКМ-2 (как и $Cs^+$) протекают также эффективно, что создает предпосылки для многократного использования данного угля для удаления из водных растворов ионов редких щелочных металлов.

Время защитного действия сорбента определялось из зависимости объема исследуемого раствора, пропущенного до заданного соотношения $C/C_0$, от высоты слоя сорбента в колонке. Приняв проскок равный 0,05 (что соответствует 95% степени очистки раствора), из рис. 3 были найден объем очищенного раствора, который при высоте слоя 6, 9 и 12 см составляет 30, 120 и 260 мл соответственно. Построенный по этим данным график в координатах V-h представлен на рис.4. Проведя касательную к полученной кривой, можно по отрезку, отсекаемому этой касательной на оси абсцисс, найти длину так называемого «мертвого слоя», т.е. высоту слоя сорбента, который не будет полностью насыщен при заданном проскоке ионов $Rb^+$ в фильтрат. Длина «мертвого слоя» в данном случае $L_M$ ~ 5,87 см.

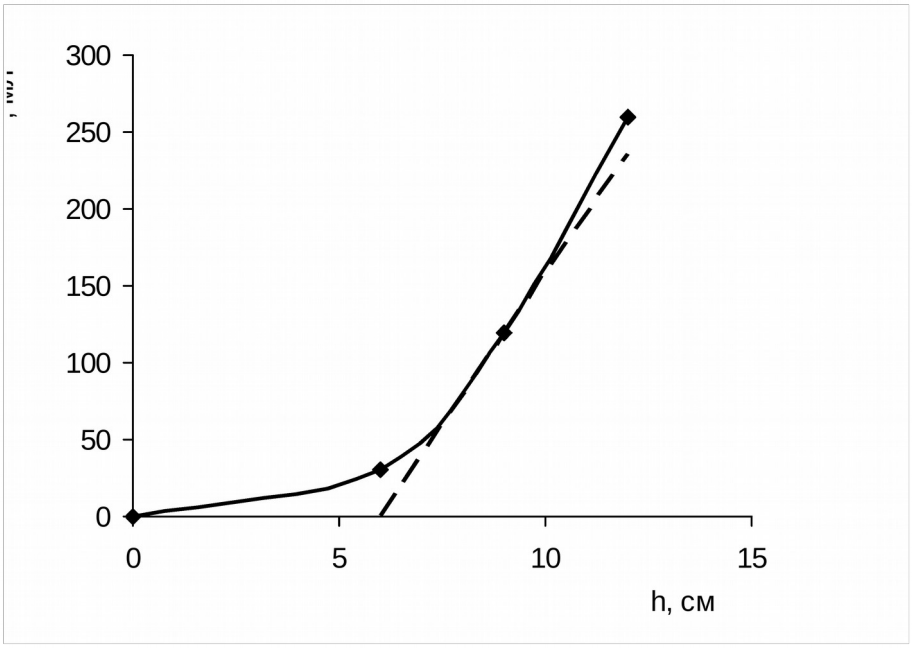


Рис.4. Зависимость объема очищенного раствора от высоты слоя сорбента

Время защитного действия (Т) сорбционной колонки (момент появления сорбируемого вещества на выходе фильтра) рассчитывается по эмпирическому уравнению Шилова Н.А. [9]:

$$T = kh - \tau \quad (1)$$

где k –коэффициент защитного действия, с/см; h – длина слоя сорбента, см; $\tau$ - потеря времени защитного действия, с.

На рис.5 приведена экспериментальная зависимость времени проскока ионов $Rb^+$ от высоты слоя сорбента T = f(h), из которой были определены константы уравнения Шилова. Согласно полученным результатам с увеличением высоты загрузки сорбента наблюдается увеличение времени его защитного действия. Из рис.5 видно, что k = 3286,3 с/см, а $\tau$ = 17864 с.

Таким образом, по полученным экспериментальным результатам видно, что для концентрации ионов $Rb^+$ 50 мг/л время защитного действия при высоте слоя сорбента 9-12 см составляет ~ 3-5 часов (в случае ионов $Cs^+$ это время составляло ~ 16 часов). Исходя из того, что высота неработающего слоя не должна превышать 5-7% [10] общей высоты слоя, выявленные закономерности позволяют рекомендовать высоту загрузки сорбента в колонке данной конструкции при концентрации целевого компонента 50 мг/л не менее 90 см.

Зависимость адсорбции ионов $Rb^+$ в динамических условиях от их концентрации в растворе исследовалась в интервале концентраций 10-50 мг/дм$^3$ через слой сорбента высотой 6 см. Выходные кривые представлены на рис.6. А на рис. 7 приведены начальные участки этих кривых в координатах $C/C_0$ – $V/V_0$ (V – объем пропущенного раствора, $V_0$ – объем слоя угля)

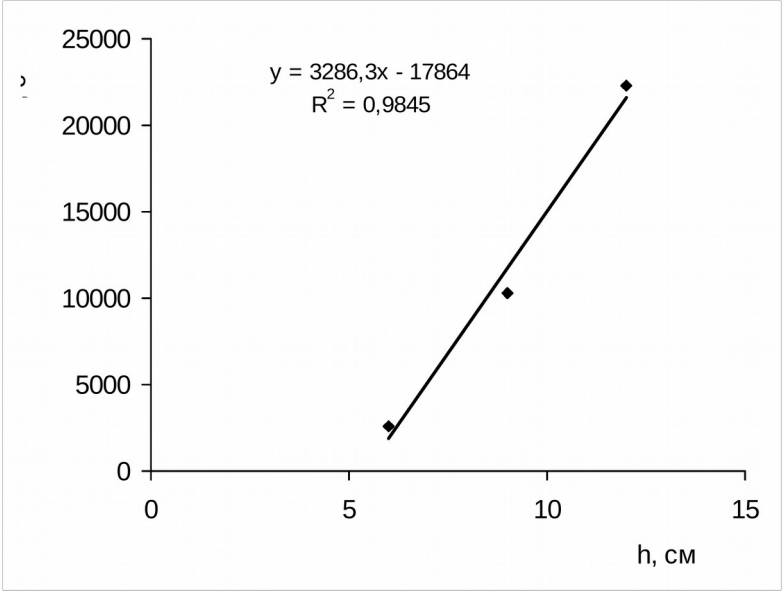


Рис.5. Экспериментальная зависимость времени защитного действия от высоты слоя сорбента.

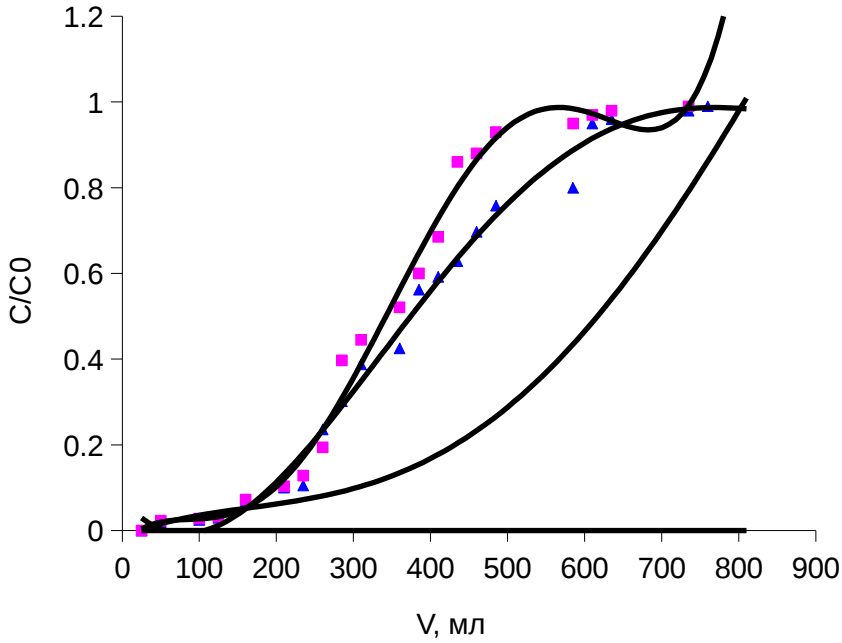


Рис.6. Выходные кривые адсорбции $Rb^+$ из растворов с концентрацией 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 50 (4) мг/дм$^3$ слоем угля ОКМ-2 высотой 6 см.

Следует отметить, что в форме выходных кривых адсорбции $Rb^+$ при разных концентрациях (рис.7) прослеживается определенная зависимость: в начале цикла проскок сорбтива в фильтрат при сорбции из более концентрированных растворов меньше, чем из более разбавленных. Это прослеживается вплоть до пропускания ~ 70-75 объемов раствора на один объем загрузки АУ. Аналогичная картина наблюдалась и в работе [11].

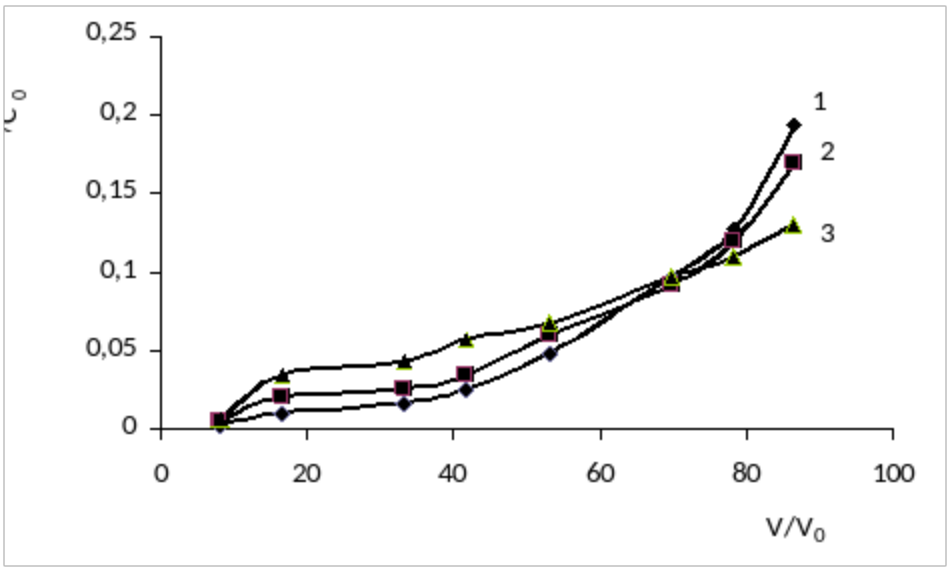


Рис. 7. Начальные участки выходных кривых сорбции $Rb^+$ из растворов с концентрацией 10 (1), 20 (2) и 30 (3) мг/дм$^3$ слоем угля высотой 6 см.

Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации раствора возрастает сорбция ионов $Rb^+$, и, следовательно, проскок $Rb^+$ в фильтрат из более концентрированных растворов меньше, что и фиксируют выходные кривые в начале цикла. При достижении определенной степени насыщения проскок ионов $Rb^+$ в растворе более высокой концентрации резко возрастает и кривые пересекаются. Причина может быть в том, что при большем содержании исследуемого иона поверхность угля заполняется быстрее. Ранее было установлено [12,13], что адсорбция ионов $Rb^+$ на АУ протекает в смешанно-диффузионном режиме с преобладанием внутридиффузионного механизма. Вследствие внутридиффузионного лимитирования процесса сорбции ионы $Rb^+$ с поверхности угля не успевают распределиться по объему гранул поэтому на поверхности недостаточно вакантных мест, из-за чего проскок исследуемых ионов в фильтрат возрастает.

Выходные кривые десорбции ионов $Rb^+$ снимали, пропуская раствор 1 М HCl через слой сорбента со скоростью 40-45 мл/ч. Результаты приведены на рис. 8.

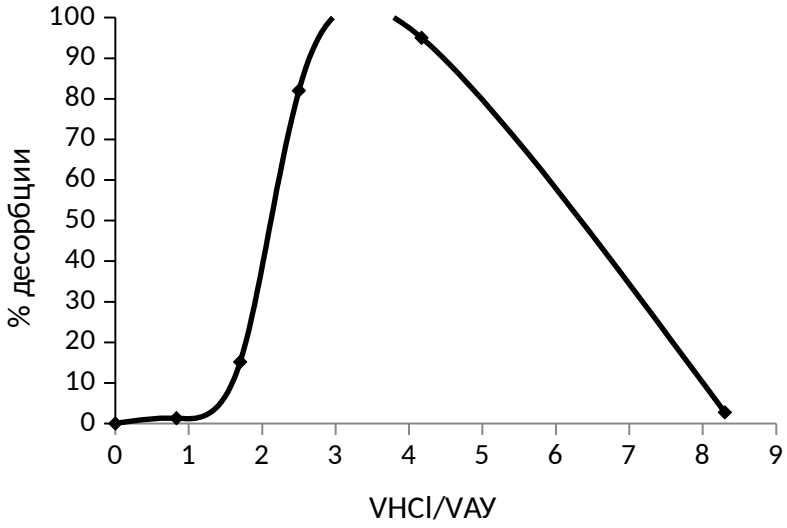


Рис. 8. Кривая десорбции $Rb^+$ из фазы насыщенного сорбента.

Максимальная степень десорбции рубидия 98% достигается при соотношении $V_{HCl}/V_{АУ}$ равном 4, 17.

В рамках изучения кинетических закономерностей адсорбции ионов на поверхности активированных углей проведен теоретический анализ двухместной модели псевдо-второго порядка, предложенной Азизианом [14], на основе которой возможно охарактеризовать гетерогенность сорбента.

Следует подчеркнуть, что концепция Азизиана была разработана на основе математического моделирования кинетических кривых. В реальных экспериментах, особенно в экспериментах, осуществляемых в статических условиях в конечном объеме раствора, из-за неизбежных и значительных экспериментальных ошибок работа в начальных участках кинетических кривых затруднена. С использованием дифференциальной теории ошибок были проанализированы ошибки, неизбежно возникающие при проведении экспериментальных исследований кинетики адсорбции в ограниченном объеме раствора с последующим представлением данных в линеаризованной форме модели псевдо-второго порядка.

Нами была проведена оценка относительной погрешности, которую можно представить в виде:

$$\frac{\Delta(t/q)}{(t/q)} \approx 2\frac{\Delta C}{C}\left[\frac{C_0}{(C_0 - C_t)}\right] \qquad (2),$$

где t – время адсорбции, q – величина сорбции исследуемого иона, $C_0$ – исходная концентрация раствора, $C_t$ – концентрация раствора во время t.

Средние значения относительной погрешности ($\Delta C/C$) для измерения концентрации элементов с помощью современных спектральных приборов могут быть оценены примерно в 3% (в среднем 1%-5%). Вместе с тем выражение в скобках приводит к гигантским ошибкам в начальных точках кинетической кривой, где:

$$\frac{\Delta(t/q)}{(t/q)} \cdot 100\% \approx 2 \cdot (3\%) \cdot \left[\frac{C_0}{(C_0 - C_t)}\right] \text{ при } C_t \Rightarrow C_0\big|_{t\to 0}$$

Значения относительных погрешностей в зависимости от времени представлены на рис.9.

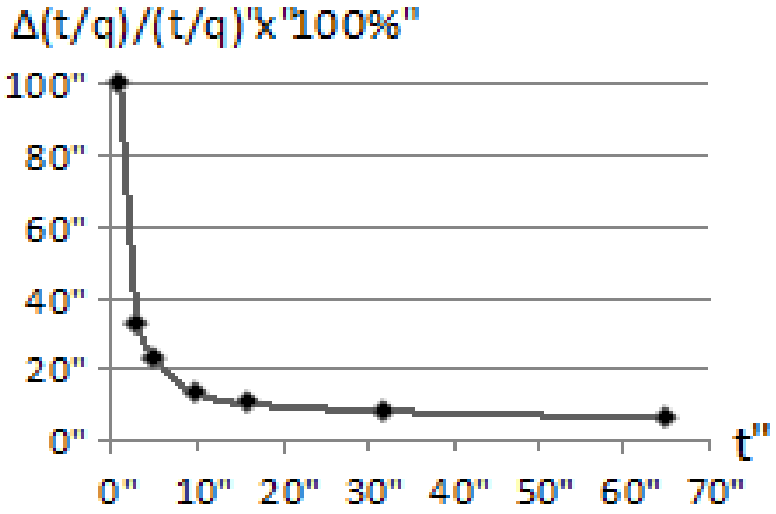


Рис.9. Относительные ошибки при m = 2 г, где V = 0,2 л и $C_0$ = 100 мг/дм$^3$

Поэтому ошибки, имеющие место на этом начальном участке, не позволяют использовать эту концепцию без адаптирования ее к реалиям эксперимента. Мы постарались изменить

подход к анализу неоднородности поверхности, предложенный С. Азизианом [14], с учетом возможности экспериментов с точки зрения достижимой точности..

На основе теоретического анализа сорбционных систем, кинетика сорбции в которых хорошо описывается уравнением псевдо-второго порядка, и, предполагая, что на поверхности сорбента имеется два типа сорбционных центров ($\alpha$ и $\beta$) с различными константами скорости адсорбции ($k_\alpha$ и $k_\beta$) и различными величинами равновесной сорбционной емкости ($q_{e,\alpha}$ и $q_{e\beta}$) на этих местах, было выявлено три универсальных типа линеаризованных зависимостей $t/q_t$ – t, связанных с неоднородностью поверхности.

Тип 1. $k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$

Тип 2. $k_\alpha q_{e,\alpha} > k_\beta q_{e,\beta}$

Тип.3. $k_\alpha q_{e,\alpha} >> k_\beta q_{e,\beta}$, $q_{e,\alpha} \geq q_{e,\beta}$

Экспериментальные данные, полученные при исследовании кинетики процессов сорбции ионов $Rb^+$ и $Cs^+$ на неполяризованных и поляризованных активированных углях, были проанализированы на принадлежность к тому, или иному, предложенному нами типу зависимости $t/q_t$ от t. Результаты приведены в табл.8

Таблица 8. Влияние условий сорбции на тип зависимости $t/q_t$ – t

| АУ | Ион | Условия адсорбции | Отличительные условия | Тип зависимости $t/q_t$ – t |
|---|---|---|---|---|
| КМ-2<br>-“- | $Cs^+$<br>-“- | без поляризац.<br>поляризация | $k_\alpha q_{e,\alpha} > k_\beta q_{e,\beta}$<br>$k_\alpha q_{e,\alpha} >> k_\beta q_{e,\beta}$ | 2<br>3 |
| ОКМ-2 | $Rb^+$ | без поляризац. | $k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$<br>$k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$ | 1 |
| ОКМ-2 | $Cs^+$ | поляризация | $k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$<br>$k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$<br>$k_\alpha q_{e,\alpha} \approx k_\beta q_{e,\beta}$ | 1 |

## Раздел 2. Исследование проблем современной возобновляемой энергетики в процессе освоения артезианских водных ресурсов.

**2.1.** Формирование базы данных низкопотенциальных питьевых вод Северо-Дагестанского артезианского бассейна, загрязненных соединениями мышьяка.

Проблема установления связи между химическим составом окружающей среды и состоянием здоровья населения является актуальной для оценки уровня здоровья и качество окружающей среды. К числу важнейших факторов, характеризующих санитарно-эпидемиологическое благополучие населения, относится обеспечение доброкачественной питьевой водой. Подземные воды, являющиеся источниками питьевого водоснабжения, как правило, характеризуются благоприятными органолептическими и бактериологическими свойствами и во многих странах являются приоритетным источником водоснабжения.

Воды из артезианских скважин в северной части Республике Дагестан на протяжении последних десятилетий являются единственным источником питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Используемые на территории Северного Дагестана воды Терско-Кумского артезианского бассейна, имеют стабильный химический состав и хорошие вкусовые качества, однако, не соответствуют гигиеническим требованиям по содержанию мышьяка, накоплению которого способствуют особенности геологического строения данной территории (Курбанов М.К., 2003; Курбанова Л.М. и соавт., 2013; Рыженко Б.Н., 2010).

В настоящее время, природные особенности подземных питьевых вод Северного Дагестана не могут быть изменены без дополнительной очистки и значительных капитальных затрат и за отсутствия других источников будут и далее обеспечивать население питьевой водой. В связи с этим, оценка риска хронического перорального воздействия мышьяка здоровью населения Северного Дагестана является крайне актуальной и важной задачей. В международной практике, а относительно недавно и в нашей стране, методология оценки риска широко используется как аналитический инструмент управления качеством окружающей среды и здоровьем населения (С.Л. Авалиани, Б.А. Ревич, Б.М. Балтер, 2010; Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, U.S.EPA, 2005). Применение методологии оценки риска для выявления ущерба здоровью населения, вызванного пероральным воздействием мышьяка, необходимо для разработки и обоснования выбора приоритетных путей управления рисками. Для более точной оценки распределения риска населения, с учетом индивидуальной вариабельности экспозиции, скорости поглощения, метаболизма и экскреции веществ, был применен метод биомониторинга.

В Северном Дагестане эпидемиологические исследования с целью оценки и прогноза последствий хронического воздействия мышьяка на здоровье населения, постоянно проживающего на территории гидрогеохимической аномалии и использующего воды артезианских скважин для питьевого водоснабжения, ранее не проводились.

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы явилась районирование территории по уровню содержания мышьяка и оценка воздействия питьевых вод с высоким уровнем мышьяка на здоровье населения с использованием методологии оценки риска и биомониторинга.

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

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для выполнения поставленных задач были использованы химико-аналитические, статистические, медико-социологические методы, а также метод биомониторинга человека.

Объектами исследований в населенных пунктах районов Северного Дагестана, где жители используют подземные воды непосредственно для питьевого водоснабжения, были:

- образцы воды артезианских скважин, используемых для хозяйственно-питьевого назначения;

-образцы биоматериалов (волос) жителей, проживающих в населенных пунктах с достоверно-обнаруженными высокими концентрациями мышьяка;

-медико-демографические показатели населения районов исследований;

-показатели первичной заболеваемости кожными заболеваниями населения районов исследования;

- медико-социологические данные.

В ходе исследований указанных объектов 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.

Для определения содержания мышьяка в питьевых водах использовался метод ААС-ГГ, который отличается высокой чувствительностью и селективностью (USEPA, 1996).

Для количественной оценки влияния загрязнения питьевых вод мышьяком на состояние здоровья населения использовалась методология оценки риска для здоровья населения, в рамках которой задействован алгоритм, рекомендованный ВОЗ и другими ведущими международными организациями. Оценка риска для здоровья населения 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). При характеристике канцерогенных рисков для здоровья экспонированного населения, обусловленных пероральным воздействием мышьяка, использовалась классификация уровней риска, изложенная в Руководстве. Для ведения базы данных о результатах лабораторного исследования и ее обработки использовался программный комплекс ГИС ArcGis 9 ArcMap версия 9.3. (ESRI, USA). Картографическая основа ГИС периодически по мере актуализации слоев, верифицировалась и обновлялась.

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.

Все пробы воды и образцы биоматериалов перед анализом шифровали с расшифровкой после проведения всех анализов.

Демографические показатели изучены по данным статистических сборников Территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Республике Дагестан: «Российский статистический ежегодник»; «Статистический ежегодник Республики Дагестан». Анализ первичной заболеваемости кожными заболеваниями проводился по данным историй болезней пациентов.

Медико-социологические показатели анализировались по данным опросных листов. За период данного исследования был проведен опрос 460 человек на предмет выявления региональных особенностей водопотребления и 60 сопроводительных анкет – при проведении биомониторинга.

У всех жителей, участвовавших в исследованиях, получены информированные согласия на проведение анкетирования и взятие образцов волос для проведения дальнейшего анализа.

**Результаты исследований и их обсуждение.**

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

1. Диапазон определяемых концентраций мышьяка колебался от 0,01 до 0,5 мг/л, в 97% пробах воды превышен гигиенический норматив 0,01 мг/л.

2.Максимальная концентрация - 0,5 мг/л зарегистрирована в с.Кардоновка (Кизлярский район) и с.Шамхал Янгиюрт (Кумторкалинский район) и минимальная – 0,01 мг/л в с.Бамматюрт (Хасавюртовский район). Уровни содержания мышьяка в питьевой воде Северного Дагестана превышают нормативные значения, но не достигают столь значительных величин как в Бангладеш и Западной Бенгалии (где среднее содержание мышьяка 3,2 мг/л), Внутренней Монголии (КНР) - 2,4 мг/л, Мексике - до 0,6мг/л, где в ходе исследований были выявлены специфические для воздействия мышьяка заболевания кожи - арсенокератозы (Haque R. et al. 2003 Tondel M. et al., 1999; GuoX. et al., 2001).

3. Высокое содержание мышьяка в питьевой воды (от 0,4 до 0,5мг/л) обнаружено в 4,8% образцах питьевой воды в Кизлярском и Кумторкалинском районах; 79,4 % образцов питьевой воды содержат мышьяк на уровне 0,05-0,3 мг/л. и низкое содержание мышьяка (0,01 – 0,04 мг/л) - в 15,8% образцах воды из Хасавюртовского района. Среднее содержание мышьяка по районам исследований составляет 0,19 мг/л, что превышает нормативный уровень в 19 раз.

Сравнительная оценка содержания мышьяка в питьевой воде районов Северного Дагестана представлена на рис.

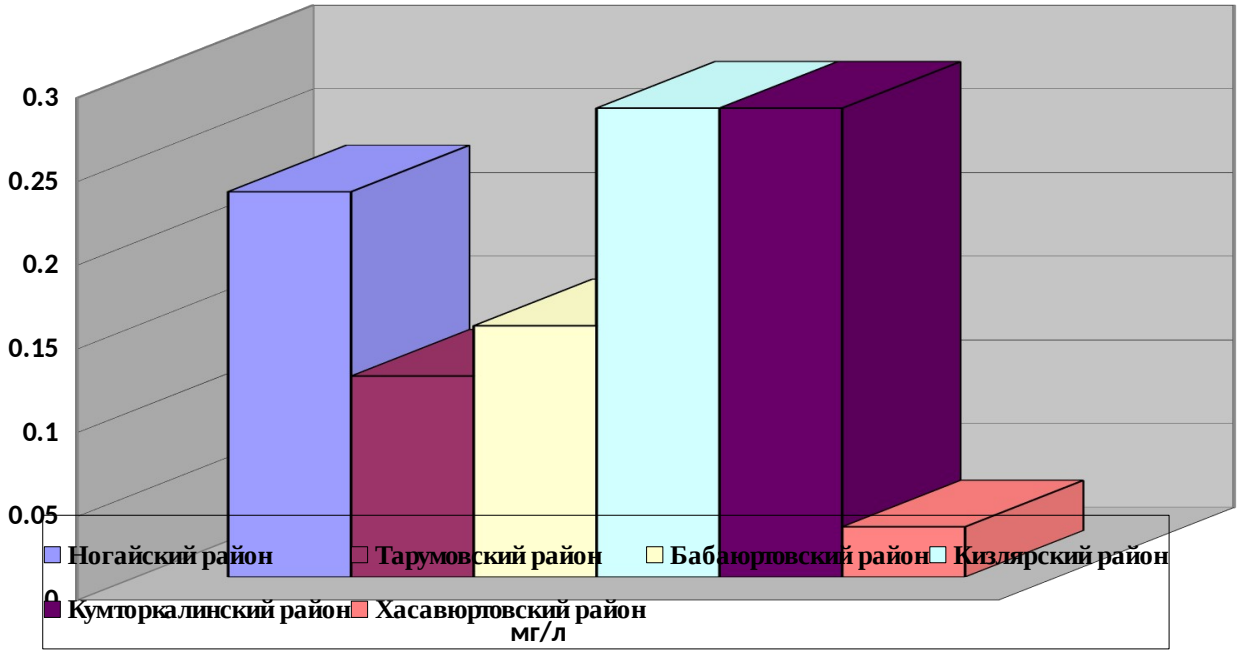


**Рис.** Сравнительная оценка качества питьевых вод в районах Северного Дагестана.

4. На основании полученных данных составлена карта районов исследований с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде (рисунок 3).

Превышение ПДК в 20 и более раз выявлено 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). В зависимости от уровней загрязнения питьевой воды мышьяком, территория районов исследований разделена на 5 районов: 1 район с самыми низкими концентрациями мышьяка на данной территории в диапазоне 0,01 – 0,04 мг/л и 4 района 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) (таблица 2).

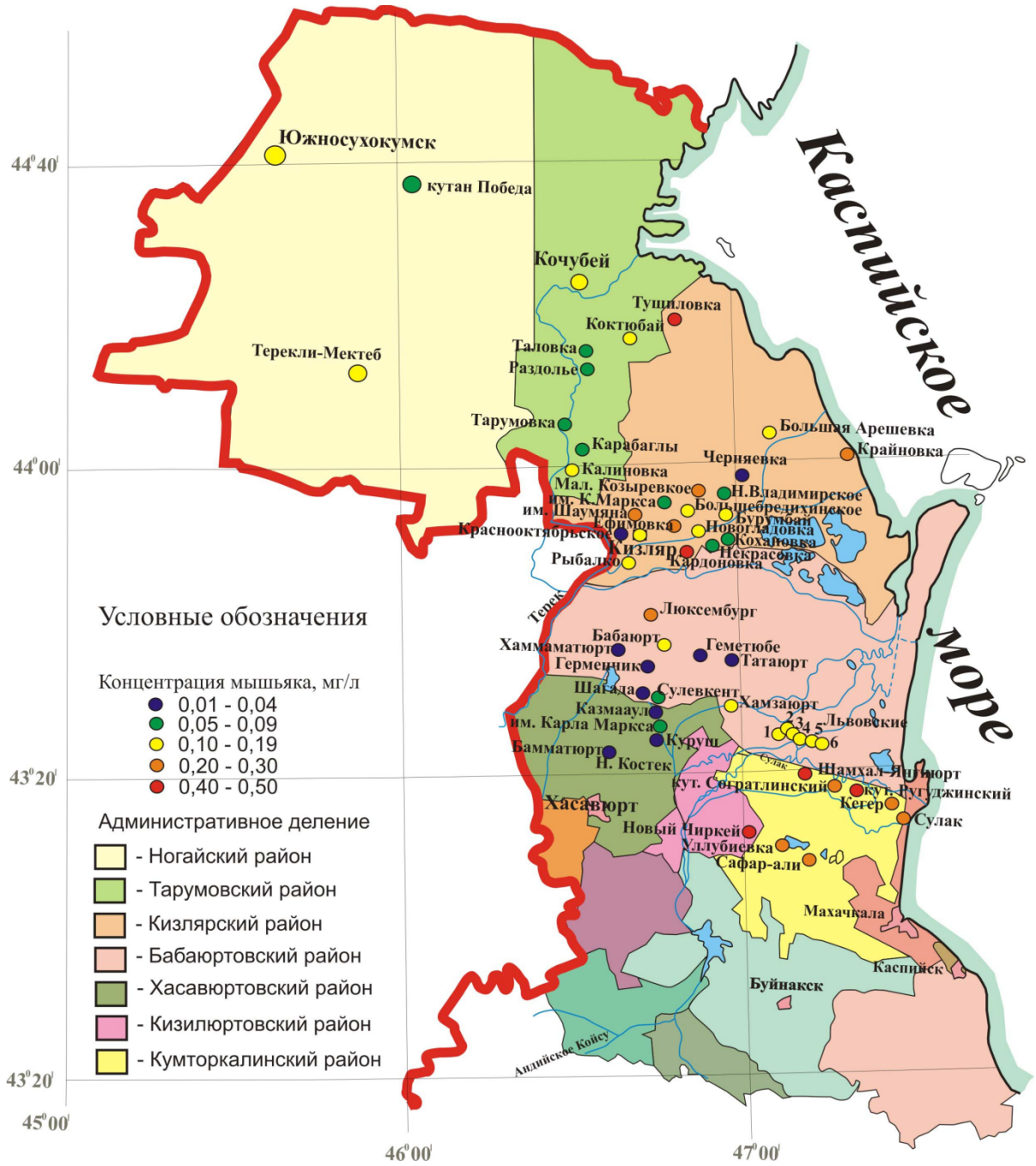


**Рис.3.** Населённые пункты с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде.

Экспонированная часть населения также дифференцирована по уровню содержания мышьяка в питьевой воде. Большая часть населения (59,4%) потребляет питьевую воду с содержанием мышьяка до 0,1 мг/л, что превышает допустимый уровень содержания мышьяка в питьевой воде в 10 раз и 40,6 % населения исследованных районов Северного Дагестана - с содержанием мышьяка в 20-50 раз выше норматива.

Таблица 2.

Содержание мышьяка в питьевой воде из подземных источников водоснабжения и численность экспонированного населения

| Район | Содержание мышьяка в питьевой воде, мг/л (ГН-0,01мг/л) | Частота распределения концентраций мышьяка, % | Численность экспонированного 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 |

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

1. Среднегодовая численность постоянного населения в районах исследовании 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. Миграционный прирост составил 3 человека в год, средний коэффициент миграционного прироста за 2014 год на 10 000 человек населения составил – 102,9.

2. Качественное и своевременное медицинское обслуживание населения часто осложняется отдаленностью расположения медицинских пунктов. В крупных населенных пунктах таких как г. Кизляр, г. Южно-Сухокумск, пос.Тарумовка и Бабаюрт имеются лечебно-профилактические учреждения, а в сельских поселениях - фельдшерско-акушерский пост, где часто не хватает узкоспециализированных специалистов, на кутанах медицинское обслуживание вовсе отсутствует. Для получения медицинской помощи жители вынуждены обращаться в другие более крупные населенные пункты.

3. Анализ водопотребления в результате опроса 460 человек выявил приблизительную структуру суточного потребления воды населением районов исследований - в среднем 11 % респондентов потребляют в сутки 1,5 литра воды, 15 % – 2,5литра, а оставшиеся 74 % – 2 литра. Анализ осведомленности жителей районов исследований о качестве потребляемой воды показал, что 5 % респондентов отмечают примеси в воде и иногда неприятный запах, 84% респондентов - прекрасные вкусовые качества питьевой воды и считают воду пригодной (и даже полезной) для потребления (это связано, 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 е ё качества), 11 % опрошенных довольны органолептическими свойствами воды, но знают о несоответствии потребляемой ими питьевой воды гигиеническому нормативу содержания мышьяка.

***Оценка канцерогенных рисков.*** Результаты водопотребления, полученные в ходе опроса населения, использовались в ходе проведения оценки перорального воздействия мышьяка здоровью населения. Индивидуальный канцерогенный риск 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; при максимальной концентрации (0,5мг/л) $ICR_{max}$ – 2,1E-2, при

среднем значении (0,19 мг/ л) – 8,1Е-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 случая 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 $10^{-5}$ (Guidelines for Drinking Water Quality. WHO; Geneva, Switzerland: 2004).

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.

## ВЫВОДЫ:

1. Численность населения исследованных населенных пунктов северной части республики Дагестан, использующего подземную воду с превышением нормативной величины мышьяка (0,01 мг/л), достигает 309,7 тыс. человек.

2. Концентрации мышьяка колеблются в пределах 0,01- 0,5 мг/л, в 97 % пробах воды превышен гигиенический норматив 0,01 мг/л. Превышение норматива в 20 и более раз выявлено в 12 населенных пунктах с общей численностью населения 15, 8 тыс. человек.

3. Индивидуальный канцерогенный риск для населения районов Северного Дагестана находится в диапазоне от 4,3Е-4 до 2,1Е-2, т.е. выше приемлемого и недопустим для населения.

4. При сохраняющихся условиях воздействия экспозиции (содержание мышьяка в питьевой воде 0,01-0,5 мг/л) популяционные канцерогенные риски составят для экспонированного населения численностью 309,7 тыс. человек:

5. Результаты определения мышьяка в волосах подтверждают предположение о его кумуляции в организме вследствие хронической пероральной экспозиции у исследованной группы населения. В районе с наиболее высоким содержанием мышьяка в питьевой воде у 30% обследованных - его содержание превышает пороговое значение в волосах, при котором может наблюдаться проявление клинических симптомов арсенозов (в том числе арсенодерматитов); у 20% обследованных лиц содержание мышьяка в волосах находится на уровне фонового; у 50% выявлено содержание мышьяка на уровне 0,5-0,9 мкг/г, что свидетельствует о накоплении, однако не достигает порогового значения. Осмотр кожных покровов врачами местных ЛПУ не выявил явных клинических признаков арсенодерматитов у обследованных лиц, однако были выявлены отдельные типичные симптомы, такие как ладонно-подошвенный кератоз, частичная аллопеция, гиперпигментация.

6. Анализ первичной заболеваемости населения районов исследований кожными заболеваниями позволил выделить основные нозологические формы, клинические симптомы которых схожи с арсенодерматитами. В их числе: псориаз (в том числе фоточувствительный псориаз), экзема, дерматит, кератодермия и нейродермит.

7. Для решения проблем с избыточным поступлением мышьяка необходимо разработать территориальную программу улучшения питьевого водоснабжения с учетом гидрогеохимических и гигиенических аспектов.

8. Разработаны информационные письма с данными об источниках поступления мышьяка в районах исследований и о возможных последствиях его воздействия на здоровье экспонированного населения. Обоснована необходимость ведения систематических наблюдений за содержанием мышьяка в питьевых водах, информирования населения о состоянии питьевой воды и возможных рисках для здоровья, повышения квалификации медицинских работников по ранней диагностике клинических проявлений заболеваний, вызванных длительным воздействием мышьяка, проведения профилактических медосмотров населения (в первую очередь групп повышенного риска).

**ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

На основании результатов исследований и данных литературы был предложен комплекс основных направлений системы профилактики мышьяк-ассоциированных заболеваний экспонированного населения Республики Дагестан, который включает в себя:

1. Организационные и санитарно-технические мероприятия: мониторинг качества питьевых вод по содержанию мышьяка; проведение углубленных эпидемиологических исследований в районах, приуроченных к ТКАБ, инвентаризация существующих артезианских скважин и организация их зон санитарной охраны, обеспечение кранового режима эксплуатации самоизливающихся артезианских скважин; разработка технологий очистки питьевых вод от мышьяка, оптимальных для региональных особенностей территории, эффективных, экономически-выгодных и удобных в эксплуатации для больших групп населения.
2. Медико-биологические мероприятия: повышение квалификации медицинских работников по клинике и ранней диагностике арсенозов, в том числе арсенодерматитов; оказание консультативной помощи населению; проведение профилактических медосмотров населения (в первую очередь, групп повышенного риска) с применением лабораторного обследования и метода биомониторинга для подтверждения диагноза мышьяк-ассоциированных заболеваний кожи; изучение и применение медицинских препаратов с использованием хелатирующей и/или антиоксидантной терапии, повышающих адаптационные возможности организма.
3. Информирование о рисках: распространение информации среди экспонируемого населения об источниках поступления мышьяка; о возможных последствиях его воздействия; организация мероприятий по пропаганде здорового образа жизни, усилению мотивации населения к сохранению собственного здоровья.

## 2.2. Изучение термодинамических и кинетических параметров кальций – углекислотного равновесия в условиях теплообмена в системах ГТВ с минерализацией до 50 г/дм$^3$ в интервале температур 303-343 К.

Образование карбонатных отложений на теплообменных поверхностях геотермальных систем сдерживает внедрение энергетических технологий в практику геотермальноготепловодоснабжения. Проблема эта связана с нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в растворах ряда подземных термальных вод, в частности, Северного Кавказа при выходе их на поверхность Земли. В настоящее время эти воды используют только в целях отопления и горячего водоснабжения. Если проблему коррозии оборудования в геотермальных системах можно решить, используя для изготовления данного оборудования некорродирующий материал - нержавеющую сталь, титан, пластик и т.д., то отложение твердой фазы карбоната кальция идет на любой поверхности[15]. При

этом образование небольшого (1 ÷ 4 мм) слоя отложений на теплообменной поверхности резко снижает коэффициент теплопередачи [16].

Проведенные в работах [17, 18] исследования свидетельствуют о существенном влиянии температуры теплообменной стенки на образование на ее поверхности твердой фазы карбоната кальция $CaCO_3$. 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 [19].

Результаты исследований отложений $CaCO_3$ на теплообменной поверхности при использовании геотермальных вод на примере модели теплообменника типа «труба в трубе», имитирующего трубку кожухотрубного теплообменника, представлены в работе [16]. В первичном контуре модельного теплообменника проходила геотермальная вода при температуре около 100 ºС, во вторичном – водопроводная вода при температуре 10 ºС. Так, на рис.1 показано распределение толщины отложений на внутренней поверхности внутренней трубы теплообменника при наличии вторичного теплоносителя, проходящего противотоком через второй контур теплообменника. Как видно из рис.1, отложения распределяются неравномерно. В начале теплообменной поверхности отложения толще, далее толщина отложений уменьшается и в конце отложения отсутствуют. Такое распределение толщины отложений связано с различными параметрами первичного теплоносителя, как в толще воды, так и непосредственно у стенки трубы.

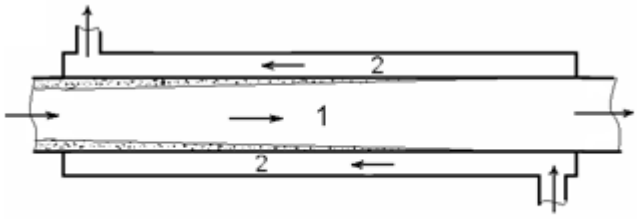


Рис. 1. Распределение отложений по длине теплообменника

На рис.2 наглядно представлено распределение температуры воды в окрестности стенки теплообмена и температуры в самой стенке. В работе [17] показано, 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. При этом если температура воды у стенки уменьшается, то это приводит к увеличению растворимости $CaCO_3$ в растворе данной воды у стенки и уменьшению скорости его выпадения на ней. К примеру, при увеличении скорости потока холодной воды в контуре II (рис.2) линия 1 на стенке опускается вниз в обоих контурах, что влечет за собой уменьшение скорости солеотложения на теплообменной поверхности в I контуре.

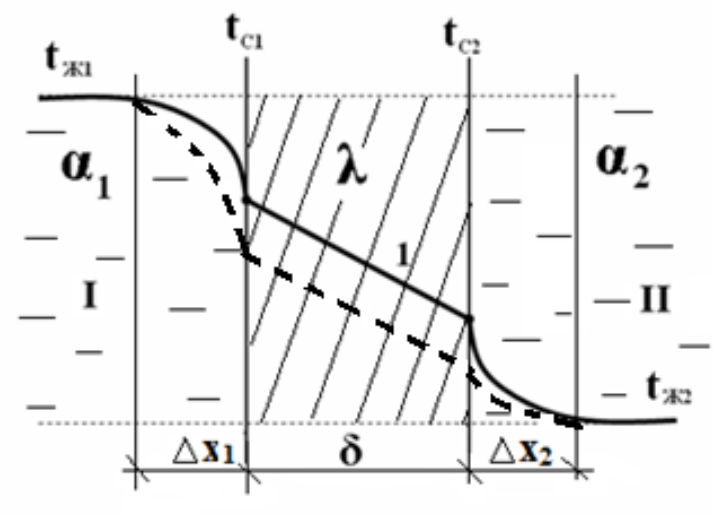


Рис. 2. Распределение температуры в окрестности стенки теплообмена

Оценку температуры стенки теплообмена можно выполнить, решая систему уравнений тепловых потоков через теплообменную стенку. Тепловые потоки от жидкости 1 к поверхности 1 теплообменной стенки, от поверхности 1 стенки к поверхности 2 стенки и от поверхности 2 стенки к жидкости 2 можно написать соответственно в следующем виде

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

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

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

где $\alpha_1$ и $\alpha_2$ – коэффициенты теплоотдачи соответственно в первом и во втором контуре, Вт/м$^{2o}$К; $\lambda$ – теплопроводность стенки, Вт/м$^o$К; $\delta$ – толщина теплообменной стенки, м; $\boldsymbol{F}$ – усредненная величина площади поверхности теплообмена, м$^2$; $\boldsymbol{t_{Ж1}, t_{Ж2}, t_{C1}, t_{C2}}$ – температура соответственно жидкости 1, жидкости 2, поверхности 1 стенки и поверхности 2 стенки,$^o$К.

В стационарном режиме теплообмена

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

Совместное решение уравнений тепловых потоков через ламинарный подслой $\Delta x_1$, толщину стенки теплообмена δ и ламинарный подслой $\Delta x_2$ позволяет найти температуру стенки теплообмена со стороны геотермальной воды, как в начале теплообменной поверхности, так и в конце в виде

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

В результате, имея температуру стенки теплообмена при данном давлении в теплообменнике и сопоставляя ее с равновесной температурой раствора воды, можно оценить склонность ее к отложениям карбоната кальция [20].

Ранее с целью исследования процесса солеотложения в условиях теплообмена было разработано устройство и изготовлен его рабочий макет, моделирующей теплообменный процесс в скважине с погружным теплообменником в динамическом режиме в интервале температур раствора воды 303–343°К с автоматизированным контролем заданных параметров [21]. 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 ректоре, что свидетельствовало об уменьшении температуры стенки теплообмена. Но, с другой стороны, наличие обогревателя воды в реакторе вносила 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 собрана экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия у стенки теплообмена (рис.3). В левой части рисунка представлен внешний вид установки, а в правой - его составные элементы. Ниже на рис.4 представлена также ее схема с указанием размеров составных элементов в сантиметрах.

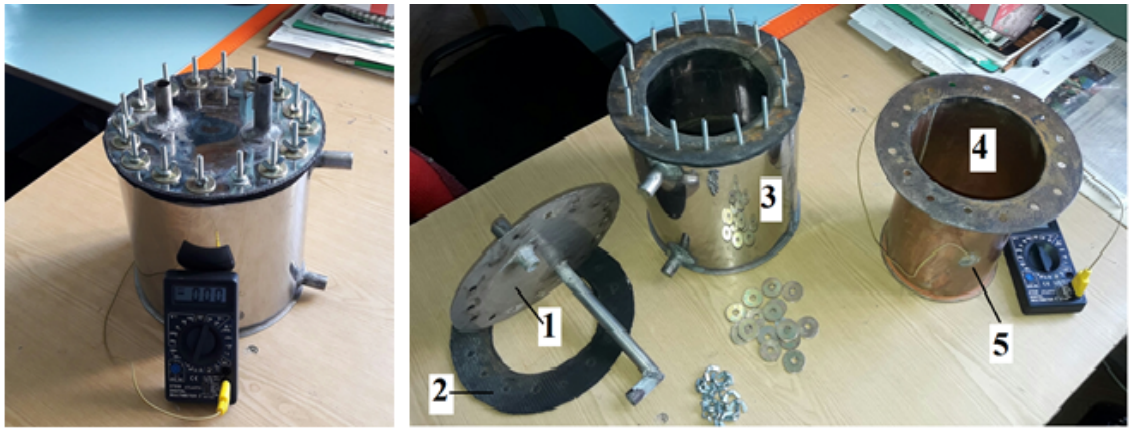


Рис.3. Экспериментальная установка по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия в воде у стенки теплообмена:

1 – крышка с патрубками подвода и отвода геотермальной воды; 2–резиновая прокладка – уплотнитель; 3- внешний корпус установки с 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.3, поз.5), позволяет определять ее температуру в процессе теплообмена в динамическом режиме.

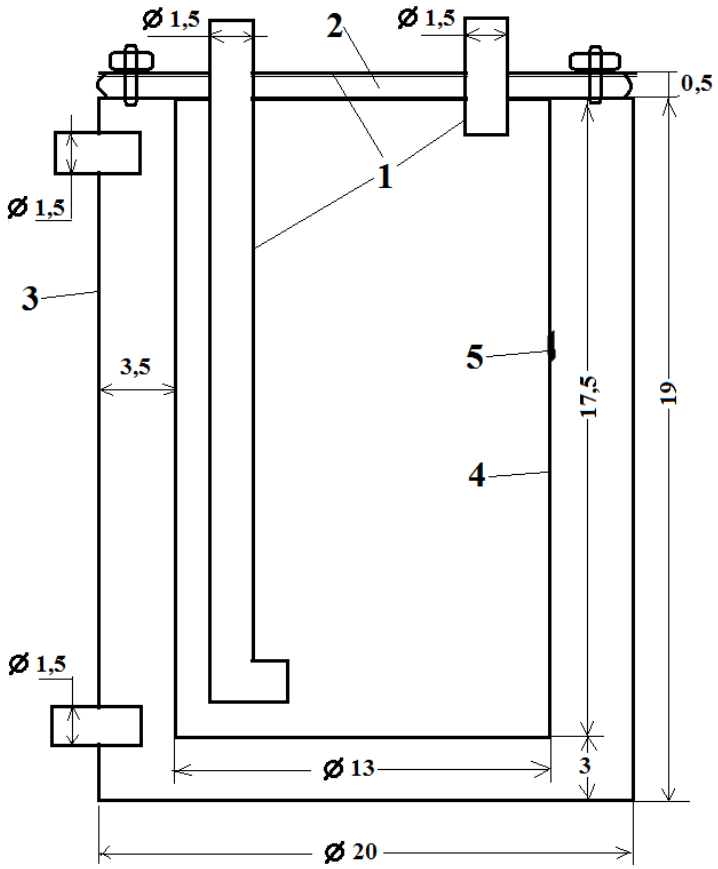


Рис.4. Схема и размеры экспериментальной установки по исследованию изменения углекислотно-кальциевого равновесия в воде у стенки теплообмена: 1 – крышка с патрубками подвода и отвода геотермальной воды; 2–резиновая прокладка – уплотнитель; 3- внешний корпус установки с патрубками подвода и отвода холодной воды; 4- внутренний корпус с теплообменной стенкой из меди; 5 – датчик температуры теплообменной стенки.

Для оценки коэффициентов теплоотдачи $\alpha_1$ и $\alpha_2$ использовались критериальные уравнения теплообмена. При турбулентном течении жидкости ($3\cdot10^3<Re<2\cdot10^5$) расчет теплообмена внутри емкости можно произвести по формуле [22]

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

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:

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

В выражениях (7): ν – коэффициент кинематической вязкости, м$^2$/с; λ-коэффициент теплопроводности, Вт/(м ⋅ $^o$К); d – диаметр внутренней емкости, м; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м2 ⋅ $^o$К); с – теплоемкость среды, Дж/кг ⋅ $^o$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

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

В этой формуле

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

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

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

При $d_в/d_н \geq 0,2$ ε = 1. При этом, число Рейнольдсаопределен 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.

Таблица

Зависимость температуры теплообменной стенки от гидродинамики потока воды

| № | Re $_I$ | $\alpha_1$, , Вт/м$^{2o}$К | Re $_{II}$ | $\alpha_2$, Вт/м$^{2o}$К | $t_{Ж1}$,$^o$C | $t_{Ж2}$,$^o$C | $t_C$,$^o$C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 [23], но также и очистки ранее образовавшихся отложений [24].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние температуры при предварительной обработке литий-алюминиевого концентрата (ЛАК) в широком интервале температур на получение литий содержащих растворов, так и микроволновое излучения на степень извлечения литий-катиона из концентрата, представляющегося из себя твердая фаза. Получены оптимальные условия термической обработки ЛАК, что составляет 623 К, при этом происходит разрушение сложной фазы основного компонента $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 2H_2O$ и образование плохо кристаллизованного LiCl в матрице оксида алюминия. Рекомендовано использование циркуляционной экстракции лития дистилированной водой в аппарате Сокслета в течении 30 часов (50-60 циклов) для полноты извлечения.

Выполненные за отчетный период исследования по динамике сорбции ионов рубидия на активированном угле ОКМ-2 являются продолжением изучения условий применения различных активированных углей для извлечения ионов редких щедочных металлов из геотермальных вод. Полученные результаты позволяют подобрать оптимальные условия проведения процесса адсорбции-десорбции (концентрации целевого компонента, высоты лоя колонки, скорости подачи раствора) в динамических условиях.

Теоретически проанализированы причины отклонения от линейности при небольших временах сорбции зависимостей, описываемых уравнением псевдо-второго порядка. Используя предположение о существовании на поверхности сорбента 2-х центров адсорбции с разными константами скорости, выявлено три универсальных типа линеаризованных зависимостей $t/q_t - t$, связанных с неоднородностью поверхности.

Определено содержание мышьяка в термальных водах, как наиболее высокотоксичного компонента в сложном составе геотермальных вод ВПАБ и Предгорного Дагестана. Полученные данные по аномально высоким концентрациям представлены картой загрязненности Северного и Приморского Дагестана, а также в виде гистограммы усредненных значений мг/л по районам РД. Согласно международных стандартов приведены расчеты результатов воздействия мышьяка на человека при одноразовом и многократном воздействии. Показано, что концентрации мышьяка

колеблются в пределах 0,01- 0,5 мг/л, в 97 % пробах воды превышен гигиенический норматив 0,01 мг/л. Превышение норматива в 20 и более раз выявлено в 12 населенных пунктах с общей численностью населения 15, 8 тыс. человек. На основании результатов исследований и данных литературы предложены рекомендации для ликвидации отрицательных последствий использования низкопотенциальных артезианских вод в хозяйственно-питевого назначения.

Результаты исследований отложений $CaCO_3$ на теплообменной поверхности при использовании геотермальных вод на примере модели теплообменника типа «труба в трубе», имитирующего трубку кожухотрубного теплообменника, показали, что начало формирования отложений связано как с температурой поверхности стенки теплообмена, так и гидродинамики потока относительно стенки. 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, но также и очистки ранее образовавшихся отложений.

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.

Литература:


1. Коган, Б.И. Требования промышленности к качеству минерального сырья // Справочник для геологов. вып. 41. Литий. – М.: Госгеолтехиздат, 1959.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития: Аналитический обзор // ЦНИИатоминформ, 1999. - 64 с.
3. Коцупало, Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья // Академическое изд-во «Гео», 2008. - 291 с.
4. РамазановА.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р. и др. Сорбционное извлечение лития из геотермальных вод хлоридного типа // Вестник Дагестанского научного центра. 2010. № 37. С.23-26.
5. РамазановА.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В. Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения / А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев, М.А. Каспарова, И.В. Сараева // Известия высших учебных заведений; Химия и химическая технология. 2010.Т.53, №4. С. 6-8.
6. РамазановА.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р. и др Состав, структура и свойства литийалюминиевого концентрата, выделенного из геотермальной минерализованной воды // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и технология. 2013. Т.56. № 1. С.21-25.
7. Атаев, Д.Р., Рамазанов А.Ш. Влияние температурной обработки литийалюминиевого концентрата полученного из геотермальной воды на степень десорбции лития в водную фазу / Д.Р. Атаев, А.Ш. Рамазанов // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы III Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. – Махачкала. - 2010. - С.172-174.

8. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш., Асваров А.Ш., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г. Сорбция ионов рубидия и цезия на химически модифицированных активированных углях // Химия, физика и технология поверхности. 2013. Т. 4. № 1. С.27-36
9. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука. 1964. – 136 с.
10. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия. 1980. – 256 с.
11. Куренкова О.В., Славинская Г.В. Исследование динамики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. С. 832-840.
12. Свешникова Д.А., Гафуров М.М., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. Кинетические закономерности адсорбции ионов цезия на активированных углях // Вестник Дагестанского научного центра. 2012. 44. С.18-21
13. Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Гафуров М.М., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. Термодинамические и кинетические закономерности адсорбции рубидия на активированных углях // Вестник Дагестанского университета 2012. № 1. С. 197-201
14. Azizian S., A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data // J. Colloid and Interface Sci. 2006. V.302. P. 76-81
15. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С. 81- 86.
16. Ахмедов Г. Я. Работа геотермальных систем теплоснабжения в режиме без солеотложения / /Промышленная энергетика.- 2010.- №4.- С.54-59.
17. 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.
18. 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.
19. Ахмедов Г.Я. Защита геотермальных систем водоподготовки от карбонатных отложений //Энергосбережение и водоподготовка.- 2010.- № 6.- С. 18-21.
20. Ахмедов Г.Я. Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод для горячего тепловодоснабжения//Промышленная энергетика.- 2009.- № 9.- С. 50-54.
21. 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-технитческой конференции (19-21 октября 2016 г., Махачкала ДГТУ). Под ред д.т.н. Исмаилова Т.А. Махачкала: ДГТУ, 2016.- С. 166-170.
22. Тепло - и массообмен. 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.
23. 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.

24. Ахмедов Г.Я. Очистка геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения от карбонатных отложений//Водоснабжение и санитарная техника.- 2012.- № 1.- С. 59-63

Публикации лаборатории ФХТВ за 2017 г:

1. Suleymanov S., Sveshnikova D., Amirov A., Dellaev R. Quantum chemical sustainability assessment of oxygen-containing carbon cluster compounds with alkali metals cations // J.Chem. Mat. Res. 2017. V 6. P. 14-16. **DOI**: 10.1002/ejoc.201700019.

2. Свешникова Д.А., Хамизова Р.Х. Физико-химические аспекты адсорбции и электросорбции на углеродных материалах // Мат. XV Международной научно-практической конференции Физико-химические основы ионного обмена и хроматографии «Иониты 2017» Воронеж. С.162-165

3. Рабаданова Д.И., Свешникова Д.А. Динамика сорбции ионов рубидия на активированном угле ОКМ-2 // Мат. V Международной конференции Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2017. С.186-192

4. Какагасанов М.Г. Ахмедов И.Р., Свешникова Д.А., Рабаданова Д.И Многофункциональный лабораторный термомодуль с вращающимся кварцевым реактором для получения активированных углей // Мат. V Международной конференции Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2017. С. 176-178

5. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А. Технологии освоения высокоминерализованных геотермальных ресурсов // Теплоэнергетика. 2017. № 9. С. 17-24. DOI: 10.1134/S0040363617090090.

6. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш. - Оценка перспектив комплексного освоения геотермальных ресурсов Северокавказского региона // Юг России: экология, развитие. 2017. Т. 12. № 2 (43). С. 159-170. DOI: 10.18470/1992-1098-2017-2-159-170

7. Рамазанов А.Ш., Алхасов А.Б., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. Испытание укрупненной лабораторной установки по переработке высокоминерализованных геотермальных вод // Возобновляемая энергетика : проблемы и перспективы. Материалы V Международной конференции. 2017. Том 1 Махачкала. С. 63-69

8. Атаев Д.Р., Рамазанов А.Ш. Получение литий содержащих водных растворов переработкой литий-алюминиевого концентрата полученного из геотермальных вод Республики Дагестан // Возобновляемая энергетика : проблемы и перспективы. Материалы V Международной конференции. 2017. Том 2 Махачкала. С. 205-208

9. Каспарова М.А., Магомедова С.Р., Рамазанов А.Ш., Сараева И.В.- «Органические загрязняющие вещества, поступающие в Каспийское море со сточными водами г. Махачкалы». Материалы V Международной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ в образовании, науке, и технике», 27-28 сентября 2017 г. Махачкала, С.161-164.

**10.** Каспарова М.А., Магомедова С.Р., Рамазанов А.Ш., Сараева И.В. -«Применение капиллярного электрофореза для изучения механизма сорбции ионов цезия и стронция на природном алюмосиликате». Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», г. Краснодар 2017 г. С.39.

**11.** Рамазанов А.Ш., Шахбанов К.Ш. - «Газохроматографическое определение жирнокислотного состава масла из косточек винограда». Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», г. Краснодар 2017 г. С.129.

**12.** Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Зейналов Р.З., Магомедов К.Э.- «Контроль качества безалкогольных напитков на содержание пищевых красителей методом капиллярного электрофореза». Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». г. Краснодар 2017 г. С.134.

**13.** Рамазанов А.Ш. - «О кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского государственного университета». Третий съезд аналитиков России 8-13 октября 2017 г. Москва. Сборник тезисов докладов. С. 301.

**14.** Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Зейналов Р.З. - «Трихлормеркурат-селективный проточный электрод в качестве сенсора в проточно-инжекционном анализе». III Съезда аналитиков России, 09-13 октября 2017г. Москва. Сборник тезисов докладов. С. 222.

**15.** Абдулмуталимова Т.О., Курбанова Л.М., Гусейнова А.Ш., Курбанисмаилова А.С. Особенности питьевого водоснабжения в аридной зоне Республики Дагестан // Аридные экосистемы. Т.23, № 1(70) - 2017г. – С.93-97

**16.** Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Оценка канцерогенного риска здоровью населения, обусловленного высоким содержанием мышьяка в питьевой артезианской воде Северного Дагестана // Гигиена и санитария. – 2017 г. Том 96, № 8 (2017) - С. 743-746. DOI: http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-8

**17.** Abdulmutalimova T.O., Revich B.A. Arsenic in groundwater of Daghestan Republic // Conference Materials. 7th International Conference on Medical Geology “MedGeo’17”, Moscow, August 28 – September 01, 2017. – P.48-49

**18.** Абдулмуталимова Т.О., Рамазанов О.М. Использование низко-потенциальных вод для питьевого водоснабжения в населенных пунктах Северного Дагестана // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: 2017. Том 2 Махачкала. С. 208-213.

**19.** Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С. Об оценке стабильности геотермальных вод и защите оборудования от твердых отложений при утилизации попутных горючих

газов// Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки,2017. № 4. - С. DOI: 10.21822/2073-6185-2017-44-3-48-60

**20.** Ахмедов Г.Я., Гаджимурадов Р.А., Камалутдинова И.А., Курбанисмаилова А.С. Об отложении твердой фазы карбоната кальция на теплообменной поверхности/ Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и X школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени чл.-корр. РАН Э. Э. Шпильрайна. Том 2. 23-26 октября 2017 г. / Под.ред. д.т.н. Алхасова А. Б. – Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2017. – С. 277-282.

**21.** Ахмедов Г.Я., Курбанисмаилова А.С., Эфендиев К.А. К вопросу о защите геотермальных систем от твердых отложений при утилизации попутных с водой горючих газов/ Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и X школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени чл.-корр. РАН Э. Э. Шпильрайна. Том 2. 23-26 октября 2017 г. / Под.ред. д.т.н. Алхасова А. Б. – Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2017. – С. 162 -167

**22.** Ахмедов Г.Я.Об эффективности безреагентных методов обработки геотермальных вод/ В сборнике: Неделя науки - 2017 материалы XXXVIII итоговой научно-технической конференции ДГТУ. Под редакцией Т.А. Исмаилова, 2017. -С. 564-566

**23.** Ахмедов Г.Я., Халилова А.Х., Абдулкадирова С.К. /В сборнике: Неделя науки - 2017 материалы XXXVIII итоговой научно-технической конференции ДГТУ. Под редакцией Т.А. Исмаилова. 2017, -С. 562-564.

**24.** Ахмедов Г.Я.,Курбанисмаилова А.С. Об извлечении горючих газов из геотермальных вод с низким газовым фактором /В сборнике: Неделя науки-2017 сборник материалов XXXVIII итоговой научно-технической конференции ДГТУ. Под редакцией Т.А. Исмаилова. 2017, -С. 557-558.

**25.** Заявка на патент RU 2016118218, 10.05.2016. Устройство контроля солеотложения. Ахмедов Г.Я., Шапиев Г.Ш., Курбанисмаилова А.С. /Решение о выдаче патента от 25.07.2017

**26.** Рабаданов Г. А., Султанов Ю. М., Гасаналиев А. М., Алхасов Б. А., Исмаилов Э. Ш. О возможности получения водорода из попутных углеводородных газов в присутствии катализаторов \\ Известия ДГПУ. Т. 11. № 1. 2017. С.1-6 \\

**27.** Рабаданов Г. А., Султанов Ю. М., Алхасов Б. А., Сулейманова Ф.В., Мусаев А.М., Исламова Ф.И. Исследование липидов Свидины Южной. // Материалы V

Международной конференции «Возобновляемая Энергетика: Проблемы и Перспективы» Том 2. 23-26 октября 2017 г. Махачкала. С.171-176.

**28.** Ахмедов М.И., Бариева Д.И., Омардибиров О.М., Рабаданов Г.А. Переработка попутных вод Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения. // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая Энергетика: Проблемы и Перспективы» Том 2. 23-26 октября 2017 г. Махачкала. С.219-224.

**29.** Рамазанов О.М., АбдулмуталимоваТ.О., Рабаданов Г.А. Стандартизация в развитии возобновляемых источников энергии // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая Энергетика: Проблемы и Перспективы» Том 1. 23-26 октября 2017 г. Махачкала. С.118-122.

**30.** Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изохорная теплоемкость водного раствора хлорида магния.// Материалы V Международной конференции «Возобновляемая Энергетика: Проблемы и Перспективы» Том 1. 23-26 октября 2017 г. Махачкала. С.290-297.

**31.** Алхасов А.Б., Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Перспективы использования раздельного ассоциирования молекул и ионов для опреснения минерализованных вод. "Успехи современного естествознания" №10. 2017, С. 7-11.

**32.** ИсмаиловЭ.Ш., Захаров С.Д., Рабаданов Г.А., Алхасов Б.А., Минхаджев Г.М., Исмаилова Э.Э. Состояние и перспективы использования растительной биомассы в энергетике.// Материалы XXIII Международного Конгресса «Новые технологии нефтяной и газовой промышленности, энергетики и связи». 21-22 сентября 2017 года Россия, Краснодарский Край, город Сочи, Красная Поляна, с. Эсто-Садок ГТЦ ПАО «Газпром». С.300-312.