Министерство науки и высшего образования Российской Федерации ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ОИВТ РАН)

УДК 662.997 Рег. № НИОКТР ГР АААА-А19-119111390086-4	
Рег. № ИКРБС	
	УТВЕРЖДАЮ Директор ОИВТ РАН, академик РАН
	О.Ф. Петров «» 2019 г.
ОТЧЕТ о ходе выполнения плана научно-исследо «Создание комбинированных энергетических экол получением ценных неорганических материалов, вы жизнеобеспечения (чистая вода) при комплексно ресурсов»	погически безопасных технологий с сококалорийных топлив и продуктов
(промежуточный за 20)19 год)
Руководитель НИР доктор хим. наук	Рамазанов

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

	А.Ш. Рамазанов
	(введение, заключение, общес
подпись, дата	редактирование)
,, ,,,	
	Г.А.Рабаданов
подпись, дата	(раздел 2, редактирование)
	Д.А. Свешникова
подпись, дата	(раздел 1,1.,1.2)
	Д.Р. Атаев
	(раздел1.1., 1.2)
подпись, дата	
	Т.О. Абдулмуталибова
	(раздел 2.1)
подпись, дата	(риздел 2.1)
	И.А.Камалудинова
подпись, дата	(раздел 2.2)
	Э.Д.Майсарова
	(раздел 2.1.,2.3)
подпись, дата	(раздел 2111,213)
	Г.Я. Ахмедов
подпись, дата	(раздел 2.2)
	п и Ребегомого
	Д.И. Рабаданова
подпись, дата	(раздел 1.2)
	К.Г. Кунжуева
подпись, дата	(раздел 2.2
	подпись, дата подпись, дата подпись, дата подпись, дата подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 38 с., 9 рис, 6 табл., 41 источников.

КОМБИНИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, ЦЕННЫЕ МИКРОКОМПОНЕНТЫ, НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ТЕПЛО, СОРБЕНТ, ПИТЬЕВАЯ ВОДА, ЭКОЛОГИЯ, ТОКСИЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ.

Объектом исследования являются геотермальные минерализованные ресурсы Восточно-Предкавказского артезианского бассейна различного теплового потенциала и минерализации (ВПАБ).

Цель работы — развитие технологии комплексного освоения энергетического и сырьевого потенциалов геотермальных вод с различной минерализацией; разработка способов получения соединений лития и извлечения щелочных, щелочноземельных металлов, соединений бора и сульфат-ионов из геотермальных вод с использованием сорбционных материалов, полученных из растительного сырья и глин различных месторождений Республики Дагестан; исследование состава наиболее перспективных месторождений низкопотенциальных вод для теплоснабжения и водоснабжения децентрализованного потребителя; оценка вероятностного образования карбонатных отложений на теплообменных поверхностях оборудования геотермальных систем и разработка способов их устранения.

Разработаны технологии получения важнейших литиевых соединений, таких как моногидраты хлорида лития и гидроксида лития, переработкой карбоната лития полученного из геотермальных вод. Технология получения моногидрата хлорида лития основана на реакции растворения карбоната лития стехиометрическим количеством 30-ной % соляной кислоты марки «хч», а технология получения моногидрата гидроксида лития основана на каустификации насыщенного раствора карбоната лития оксидом кальция высокой чистоты.

Изучены зависимости сорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, соединений бора и сульфат-ионов от температуры на активированных углях и глинистых материалах. Установлена возможность использования двухтемпературного метода концентрирования и разделения соединений бора и сульфат-ионов на угле КМ-2. Из динамических выходных кривых сорбции соединений бора из раствора NaCl (20 г/дм³) и десорбции при 2-х температурах найдены концентрации бора (≤100-150 мг/дм³), при которых уже в первом цикле возможно концентрирование целевого компонента в ~ 2,9

раза. Более высокая степень концентрирования этого компонента может быть достигнута при использовании многоступенчатых схем.

Синтезированы известные и новые сорбенты конденсацией эпихлоргидрина и аммиака с последующим введением в олигомер полиэтиленполиамина, аминоацетатных и тиолных групп в полимерную макромолекулу с целью комплексной очистки от загрязняющих компонентов (мышьяка, фенолов и нефтепродуктов) маломинерализованных низкопотенциальных артезианских вод. Полученные сорбенты имеют удельный объем 1,8 - 3,6 мл/г и показатель набухаемости в пределах - 1.32 – 1,82 мл/мл. Опыты по предварительному определению сорбционной емкости сорбентов в кислой форме по мышьяку показали высокие значения ДОЕ и СОЕ, хорошие показатели цветности воды, возможность регенерации, достаточную механическую и химическую стойкость. Полученные сорбенты могут быть использованы для очистки от мышьяка природных вод используемых для питьевого водоснабжения и улучшают показатели цветности.

Изучено влияние гидродинамических параметров на карбонатно-кальциевое равновесие в геотермальных водах (ГТВ) месторождений Махачкала-Тернаирское и Кизлярское Республики Дагестан. Выявлено, что при использование ГТВ этих месторождений с 101-105°С, минерализацией не более 30 г/дм³ и давлении ниже 0,4МПа образуется твердая фаза СаСО₃, для исключения которой необходимо увеличить парциальное давление СО₂ в системе 10-15 раз, что сдвигает карбонатно-кальциевое равновесие в сторону растворения карбонатов с образованием гидрокарбонатов. При повышении числа Рейнольдса Re с 2200 до 100000 наблюдается эффект уплотнения карбонатных отложений в 2 раза при одновременном уменьшении скорости образования отложений в три раза.

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

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

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

РАН – Российская академия наук

ТН – тепловой насос

УМ – углеродные материалы

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

БМЧ - биомониторинг

БТР-М — биотехнологический реагент полученный сбраживанием свекловичной мелассы, концентрированный с добавками химикатов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
Раздел 1. Разработка научных основ технологии извлечения соединений щелочных и щелочноземельных металлов из геотермальных вод	9
1.1.Разработка технологических схем получения литиевых соединений переработкой карбоната лития полученного из геотермальных вод (ГТВ)	8
1.2.Изучение методов терморегулируемой селективности различных сорбентов, в том числе глинистых и углеродных материалов, к различным ионам	15
Раздел 2. Экологические проблемы комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов с целью получения продуктов жизнеобеспечения (чистая вода) и высококалорийных топлив	19
2.1 Синтез сорбентов для селективной очистки артезианских вод	19
2.2. Изучение условий эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов	23
2.3. Переработка высоковязкой сернистой нефти	30
3. Заключение	33
4. Список использованных источников	34
5. Список опубликованных работ	37

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 хозяйственнобытового 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.

Раздел 1. Разработка научных основ технологии извлечения соединений щелочных и щелочноземельных металлов из геотермальных вод.

1. 1. Разработка технологических схем получения литиевых соединений переработкой карбоната лития полученного из геотермальных вод (ГТВ)

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].

При рассмотрении технологических методов переработки различного литийсодержащего сырья, успешно применяемых в настоящее время в промышленном масштабе, не трудно заметить, что все они (за исключением известкового) предусматривают получение готового продукта в виде Li₂CO₃. Карбонат лития потребляется в больших масштабах непосредственно и служит источником для получения многих соединений, среди которых особое значение имеют гидроокись лития и хлорид лития – пока единственный исходный материал для получения металлического лития.

Гидроксид лития является одним из наиболее востребованных литиевых продуктов [2], который получил широкое применение как компонент электролитов в щелочных аккумуляторах и как поглотитель углекислого газа в противогазах, подводных лодках и космических кораблях. Используется также как катализатор полимеризации. Применяется в стекольной и керамической промышленности, при производстве

водоупорных смазочных материалов, обладающих механической стабильностью в широком диапазоне температур [3].

Хлорид лития используется для получения металлического лития электролизом расплава смеси хлорида лития с хлоридом калия при 600 °C. Также используется как флюс при плавке и пайке алюминия и магния. Безводный хлорид лития используется как осущитель. Хлорид лития используется в органическом синтезе, например, как добавка в реакции Стилле. Ещё одним применением является использование хлорида лития для осаждения РНК из клеточных экстрактов. Также используется в пиротехнике для придания пламени темно-красного оттенка. Используется как твёрдый электролит в химических источниках тока [4].

На протяжении многих десятилетий получение гидроксида лития в России осуществлялось из сподуменовых концентратов по пирометаллургическому способу [5,6]. В связи с истощением Завитинского месторождения литиевых пегматитов были прекращены работы Забайкальского горно-обогатительного комбината (ГОК) по обогащению руды и поставке сподуменового концентрата производителю LiOH•H₂O – Красноярскому химико-металлургическому заводу (ЗАО «ХМЗ»). Россия оказалась в полной зависимости от поставок сырья в виде импортного сподуменового концентрата. С 2000 года в качестве сырья Россия импортирует чилийский карбонат лития [7].

Разработан способ получения моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития, импортируемого из-за рубежа. Процесс основан на электрохимической конверсии Li₂SO₄ в LiOH с предварительным переводом карбоната лития в сульфат [8]. Причем в результате анодного процесса происходит регенерация серной кислоты, которая используется в обороте. Образовавшийся щелочной раствор в катодной камере после упаривания и кристаллизации LiOH \cdot H₂O используется для осаждения примесей Ca²⁺, ${\rm Mg^{2+}},\ {\rm Fe^{3+}}$ и др., переходящих в раствор при растворении технического ${\rm Li_2CO_3}$ в ${\rm H_2SO_4}.$ Продукты электродных процессов позволяют не только использовать регенерационную серную кислоту для растворения карбоната лития, но и вывести из технологического процесса примеси, присутствующие в техническом карбонате лития. При этом повышается чистота получаемого моногидрата гидроксида лития. Избыток щелочных растворов подвергается карбонизации с получением Li₂CO₃, который после удаления раствора, содержащего Na₂CO₃ и K₂CO₃, поступает на переработку в основной технологический процесс. Физико-химические основы конверсии Li₂CO₃ в LiOH позволили разработать безотходную технологию получения LiOH•H₂O высокой степени чистоты, пригодного для получения металлического лития.

Исследования по экономической оценке производства LiOH•H₂O показали, что самым производительным и экономичным путем получения гидроксида лития является электрохимическая конверсия литиевого концентрата-раствора хлорида лития, произведенного из отечественных рассолов, в гидроксид лития [9].

Процесс электрохимической конверсии LiCl в LiOH изучен с использованием метода электродиализа и мембранного электролиза [10]. Конверсия хлорида лития в гидроксид при использовании метода электродиализа проводилась с использованием биполярных мембран МБ-3, на которых происходит генерация H⁺ и OH⁻, что позволяет проводить одновременное получение кислоты и щелочи:

$$LiCl + H^{+} + OH^{-} \rightarrow LiOH + HCl$$
 (1)

Повышение плотности тока в процессе электролиза с 8 до 12 А/дм², т.е. в 1.5 раза, позволяет увеличить производительность процесса в 3.3 раза [10]. При этом должно быть обеспечено постоянное оптимальное отношение концентрации хлорида лития к плотности тока, что достигается циркуляцией электролита через анодную камеру. Для обеспечения стабильной концентрации хлорида лития в анодной камере необходимо введение подпитывающего раствора в циркуляционную систему. Как показали результаты экспериментов, концентрация хлорида лития в подпитывающем растворе должна быть на уровне 350-380 г/л [10]. Согласно полученным данным, в качестве оптимальной концентрации конверсионной щелочи выбрана концентрация 45-50 г/л LiOH.

Наиболее изученным процессом для получения металлического лития является электролиз расплава, состоящего из равных частей LiCl и КСl образующих легкоплавкую эвтектику с температурой плавления 352 °C. В настоящее время в промышленном масштабе литий получают электролизом указанного расплава при температуре 400-450 °C, близкой к температуре эвтектики [5, 10]. В связи с близкими значениями потенциалов разложения NaCl и LiCl необходима очистка исходного хлорида лития от примесей натрия. Экспериментально показано, что ни промывка осадка насыщенным раствором LiCl, ни перекристаллизация вещества не приемлемы в технологической практике. Оба процесса сопровождаются большими потерями LiCl с маточными растворами.

Наиболее эффективны известные методы экстракционной очистки кристаллического LiCl [11,12]. Методы основаны на переводе хлорида лития в органическую фазу (использовали изопропанол) при отношении Ж:Т от 5:1 до 10:1. При этом примеси хлоридов натрия и калия не растворимые в изопропаноле, отделяются на фильтре, а органический растворитель после отгонки при 90 °C возвращается в технологический

процесс. Экстракционная очистка хлорида лития обеспечивает снижение примеси натрия в продукте до $\leq 0.01~\%$

Существующая технология получения металлического лития из моногидрата гидроксида лития включает воспроизводство хлорида лития из анодного хлора путем использования Fe-Ni – катализатора для конверсии LiOH в LiCl [6].

При использовании в качестве исходного сырья карбоната лития разработаны физикохимические основы процесса абсорбции Cl₂ пульпой карбоната лития в присутствии карбамида [13, 14].

В действительности, реакция воспроизводства LiCl в присутствии карбамида протекает с образованием побочных продуктов. Так, на первом этапе хлорирования образуется трихлорид азота (NCl₃), который в дальнейшем гидролизуется до хлораминов (NH₂Cl, NHCl₂). Последние, в свою очередь, разлагаются с выделением NH₃ и HClO. Таким образом, механизм взаимодействия хлора с карбамидом является сложным процессом, в котором, наряду с соляной кислотой, образуется в качестве примеси хлорамины и продукты их гидролиза, оксихлориды и другие промежуточные продукты, которые разрушаются в процессе многочисленных преобразований [3].

Целью данного этапа являлась разработка технологии получения LiOH и LiCl переработкой Li₂CO₃ полученного из геотермальной воды Берикейского месторождения Республики Дагестан (табл. 1) [15, 16].

Таблица 1. Состав геотермальной воды Берикейского месторождения

Наименование	Значение	Наименование	Значение
показателя	показателя	показателя	показателя
Дебит, м ³ /сут	4000	Ba ²⁺	230
pН	6,4 - 6,5	Fe общ.	23
T,°C	40 - 55	Cl ⁻	41050
ρ, г/cm ³	1,047	Br ⁻	165
Li ⁺ , мг/дм ³	39	I-	15
K ⁺	590	HCO ₃ -	1350
Na ⁺	24060	SO ₄ ²⁻	-
Rb ⁺	3,6	H ₃ BO ₃	330
Cs ⁺	0,6	H ₃ SiO ₃	24
Mg^{2+}	270	Минерализация	69810
Ca ²⁺	1400	$X\Pi K$,мг O_2 /дм 3	720
Sr ²⁺	260	Мех.примеси	4462

Технология получения моногидрата гидроксида лития основана на каустификации насыщенного раствора карбоната лития оксидом кальция высокой чистоты.

$$Li_2CO_3 + Ca(HO)_2 \rightarrow 2LiOH + CaCO_3$$
 (2)

Опыты по каустификации проводили следующим образом. Брали $16.8 \, \mathrm{r}$ CaO на $20.0 \, \mathrm{r}$ Li₂CO₃ химический состав, которого указан в таблице 2. Расход CaO - 105% от теоретически необходимого количества по уравнению химической реакции (2). Раствор CaO:H₂O 1:6 доводили до кипения, после чего вводили насыщенный раствор Li₂CO₃. Полученный раствор отфильтровали в горячем виде.

Компоненты	Содержание, %
Li ₂ CO ₃	98,81
Na ₂ CO ₃	0,26
K ₂ CO ₃	0,02
CaCO ₃	0,92

Таблица 2. Химический состав карбоната лития

В результате каустификации получили раствор с содержанием LiOH в количестве 36,8 г/л. Это примерно 36,7 % конверсии Li₂CO₃ в LiOH. Из данных по растворимости в системе Li₂CO₃ - Ca(OH)₂ - H₂O (табл 3.) следует, что максимальная концентрация LiOH в растворе не может быть выше \sim 36 г/л, а это означает, что даже при оптимальных условиях можно получить в процессе каустификации карбоната лития только разбавленные растворы гидроокиси лития [5]. Высушенный продукт имел состав, мг/г: LiOH 956,85, NaOH 37,24, KOH 3,49, Ca(OH)₂ 2,41.

Таблица 3. Растворимость соединений системе Li_2CO_3 - $Ca(OH)_2$ - H_2O

Растворимость	Li ₂ CO ₃	Ca(OH) ₂	LiOH	CaCO ₃
г/100г Н ₂ О	0,13	0,165	12,8	1,3·10-3
г-экв/100г Н ₂ О	3,6·10-2	4,45·10-3	0,535	2,6·10-3

Для повышения степени конверсии Li₂CO₃ в LiOH использовали трех стадийную противоточную промывку. При этом была достигнут выход LiOH 90%. После сушки и последующей перекристаллизаци получили гидроксид лития состава (масс. %):

LiOH -55,0, CO₃²⁻ -0,2, SO₄²⁻ -0,05, Cl⁻ -0,003, NaOH -0,05, Fe₂O₃ -0,005, CaO -0,08, нерастворимый осадок -0,01, H₂O - остальное. Полученный продукт соответствует техническим требованиям на «Лития гидроокись техническая» ЛГО-3 ГОСТ 8595-83 .

Достоинство данной технологической схемы получения гидроксида лития связано с расходом только доступных и дешевых материалов [5].

Технология получения моногидрата хлорида лития основана на реакции растворения карбоната лития стехиометрическим количеством 30-ной % соляной кислоты марки «хч». Хлорида лития из карбоната лития получали действием соляной кислоты марки х.ч. 24 % и 30%. Выбор данных концентраций соляной кислоты относительно концентрированного раствора был основан на том, что при данных концентрациях соляная кислота уже не «дымится». При этом процесс получения хлорида лития из карбоната лития действием соляной кислоты можно проводить при более экологически безопасных условиях. Опыты проводили с навеской по 5 г Li₂CO₃, которую помещали в колбу и добавлением по каплям устанавливали объем соляной кислоты соответствующей концентрации необходимый для полного перевода карбоната лития в хлорид. Полное растворение Li₂CO₃ наблюдалось при добавлении 3-х % избытка соляной кислоты от теоретически необходимого. При этом объем полученного раствора LiCl действием 24% HCl составил 22,0 мл, а действием 30 % HCl - 16,5 мл. Следовательно, использование 30 % HCl предпочтительнее, так как получается более концентрированный раствор хлорида лития. Для упаривания которого требуется меньше тепловой энергии (табл. 4).

Таблица 4. Состав хлорида лития (%), полученного конверсией карбоната лития действием 30 % HCl

Продукт	LiCl	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Опытный	99,5	0,1	0,01	0,06
LiCl хч	99,5	0,01	0,01	0,001
LiCl чда	99,3	0,1	0,1	0,01

Для очистки от примесей Ca^{2+} и Na^+ полученный раствор LiCl пропускали через катионит КУ-2 в Li $^+$ форме. Упариванием очищенного раствора получали хлорид лития высокой чистоты. Преимуществами получения хлорида лития действием соляной кислоты на карбонат лития, чем действием Cl_2 на пульпу карбоната лития в присутствии карбамида являются: упрощение процесса получения продуктов; отсутствие затрат на оборудование для обеспечения условий работы с газообразным и токсичным хлором.

1.2. Изучение методов терморегулируемой селективности различных сорбентов, в том числе глинистых и углеродных материалов, к различным ионам

Широкое применение сорбционных технологий для извлечения и концентрирования различных ионов из водных растворов на различных сорбентах сопряжено с рядом проблем, одной из которых является использование большого количества реагентов для десорбции адсорбированных ионов. В некоторых случаях при сильной зависимости адсорбции целевого компонента от температуры может быть

применен двухтемпературный метод сорбции, основанный на эффекте терморегулируемой селективности сорбента к определенному типу ионов. Теоретические основы этого метода и примеры практического применения описаны в [17-20].

Выполнен комплекс экспериментальных исследований по установлению зависимостей адсорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, соединений бора и сульфат-ионов на различных активированных углях и глинистых материалах различных месторождений Республики Дагестан. Установлено, что наиболее сильная зависимость сорбции от температуры, позволяющая использовать двухтемпературный метод концентрирования и разделения компонентов, наблюдалась для соединений бора и сульфат-ионов на угле КМ-2. Причем адсорбция соединений бора с ростом температуры уменьшалась, а адсорбция сульфат-ионов росла.

На изученных глинистых материалах месторождений Республики Дагестан сильной зависимости адсорбции исследованных ионов (Rb⁺, Cs⁺) не обнаружено.

Влияние температуры на сорбцию соединений бора и сульфат-ионов исследовали на активированном угле КМ-2 из модельных растворов борной кислоты, или сульфата натрия в фоновом растворе NaCl концентрацией 20 г/дм³.

Эксперименты проводили в динамическом режиме с использованием стеклянных колонок с термостатирующей рубашкой. Через колонку с АУ (h = 15 см, S = 0,785 см²) пропускали раствор H₃BO₃ со скоростью 40-45 см³/час при температуре 21° С. Затем колонку прогревали с помощью термостата до 65° С, и продолжали пропускать через колонку нагретый до той же температуры раствор борной кислоты. Выходящий из колонки раствор собирали в отдельную емкость, охлаждали до 21° С и пропускали через колонку второй ступени. Через заданные промежутки времени отбирали пробы на анализ. Определение содержания бора осуществляли титриметрически с использованием маннита [21].

Эксперименты по двухтемпературной сорбции сульфат-ионов осуществляли следующим образом: через прогретую до 65° С колонку пропускали нагретый до этой же температуры раствор сульфат-ионов, затем колонку охлаждали до 21° С и продолжали пропускать охлажденный до такой же температуры раствор ионов SO₄²⁻. Анализ содержания сульфат-ионов проводили комплексонометрическим методом [21]. И при низкой, и при высокой температурах процесс заканчивается установлением на выходе концентрации целевого компонента близкой к исходной.

На рис.1 представлены выходные кривые сорбции соединений бора при температурах 21° С (кривая 1) и 65° С (кривая 2), которые свидетельствуют об уменьшении с повышением температуры сорбционной емкости угля КМ-2 по бору.

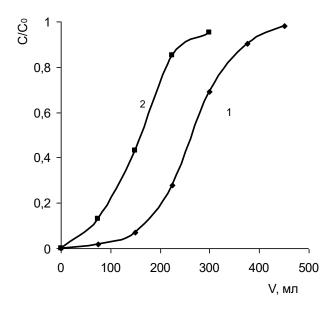


Рис. 1. Выходные кривые сорбции соединений бора из модельного раствора при температурах : 21° С (1) и 65° С (2)

На рис.2 представлены два последовательных цикла сорбции-десорбции соединений бора при пропускании в каждом цикле через слой АУ раствора H_3BO_3 (концентрация по $B \sim 40 \text{ мг/дм}^3$) вначале при температуре 21° C, а затем при 65° C.

На стадиях сорбции, соответствующих более низкой температуре, наблюдается очистка раствора от соединений бора. На стадии десорбции, соответствующей повышенной температуре, наблюдается увеличение концентрация соединений бора в выходящем растворе приблизительно в 2,9 раз по сравнению с исходной. Аналогичные результаты были получены и при концентрации раствора по бору 100 мг/дм³

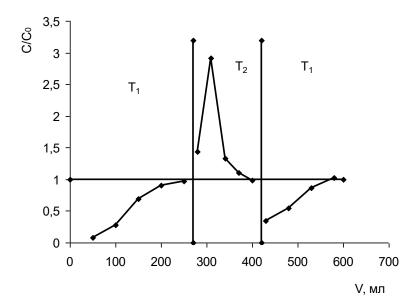


Рис.2. Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции соединений бора при пропускании раствора ($C_B = 40 \text{ мг/дм}^3$) через АУ при 21° С (T_1) и 65° С (T_2)

Полученные данные показывают принципиальную возможность использования двухтемпературного безреагентного концентрирования метода ДЛЯ растворов, содержащих невысокие концентрации соединений бора. Более высокую степень концентрирования данного компонента можно достичь с использованием различных способов концентрирования, умножения однократного эффекта например, использованием многоступенчатых каскадных схем.

В случае более высокого содержания бора в растворе ($\sim 150~\rm Mг/д M^3$) при повышенной температуре десорбируется меньшее количество целевого компонента и концентрация выходного раствора превышает исходную в $\sim 1,2$ раза. (рис. 3).

Представляло интерес использовать противоположное влияние температуры на селективность угля КМ-2 к соединениям бора и сульфат-ионам для разработки метода двухтемпературного разделения этих компонентов в природных водах.

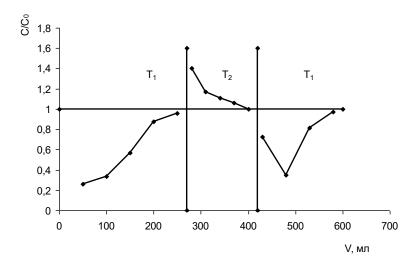


Рис.3. Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции соединений бора при пропускании раствора ($C_B = 150 \ \text{мг/дм}^3$) через АУ при 21° С (T_1) и 65° С (T_2)

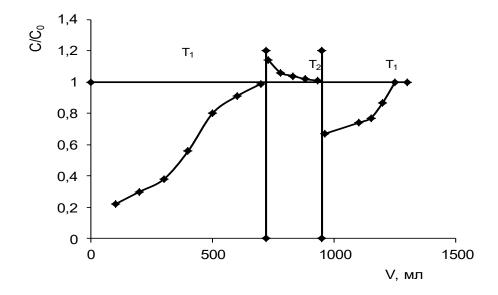


Рис.4. . Выходные кривые последовательных циклов двухтемпературного процесса сорбции-десорбции сульфт-ионов при пропускании раствора ($C_{SO4}2$ - = 1500 мг/дм³) через АУ при 65° С (T_1) и 21° С (T_2)

Из рис.4, на котором показаны выходные кривые сульфат-ионов, видно, что на низкотемпературной стадии, соответствующей десорбции сульфат-ионов, значительного увеличения концентрации ионов SO_4^{2-} в растворе не наблюдается, что может свидетельствовать о практически необратимой сорбции данных ионов на активированном угле КМ-2. Таким образом, двухтемпературный метод сорбции на АУ КМ-2 не может быть использован для концентрирования ионов SO_4^{2-} . Для разделения же ионов SO_4^{2-} и

соединений бора вероятно более эффективным может оказаться комбинированный способ, сочетающий реагентную десорбцию и двухтемпературное разделение.

Раздел 2. Экологические проблемы комплексного освоения низкопотенциальных геотермальных ресурсов с целью получения продуктов жизнеобеспечения (чистая вода) и высококалорийных топлив.

2.1 Синтез сорбентов для селективной очистки артезианских вод.

Подземные воды используются в хозяйственно-питьевых целях не только в связи с отсутствием достаточного объема вод поверхностных источников, но и с тем, что воды подземных источников по макро- и микрокомпонентному составу отвечают нормативным требованиям стандартов. Они также более стабильны и безопасны с микробиологической и токсикологической точек зрения. Однако, часто использование подземных вод для хозяйственно-питьевых целей связано с риском для здоровья в связи с присутствием элементов, таких как йод, бром, бор, мышьяк, кадмий, медь и т.д. в концентрациях превышающих предельно допустимые [22].

Одной из проблем при использовании подземных вод для хозяйственно-питьевого снабжения является загрязнение мышьяком. По мнению Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) «питьевая вода представляет собой наибольшую угрозу для здоровья населения из-за мышьяка». В настоящее время, согласно временной директиве ВОЗ, предельная концентрация As в питьевой воде составляет $10 \text{ мкг } \pi^{-1}$, до $1993 \text{ г.} - 50 \text{ мкг } \pi^{-1}$.

Ранее была проведена работа по составлению карты ареала расположения скважин с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде [23-24]

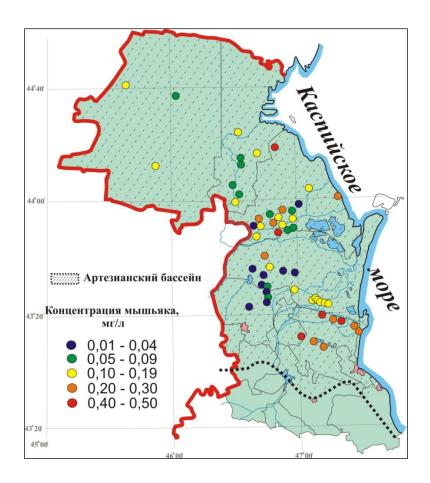


Рисунок 5. Населённые пункты с ранжированием по уровню содержания мышьяка в питьевой воде.

Как видно из рисунка 5 природные воды Северного Дагестана, используемые для питьевого водоснабжения могут содержать до 500 мкг/дм³ мышьяка. Поэтому для комплексного использования НПВ этих скважин с достаточно значительным дебетом, в питьевом водоснабжении необходимо довести величины показателей до требований СанПиН 2.1.4.559-96. Согласно этим требованиям показатель цветности не должен превышать 20 градусов, окисляемость не более 5 мг О₂/дм³, содержание фенолов не более 0,001 мг/дм³ и мышьяка 50 мкг/ дм³. В качестве объекта исследования была выбрана вода перспективной скважины №4т с.Кардоновка (Кизлярского района) с дебетом 1100 м³/сутки, температурой 45-47 °C. Содержание токсичных и загрязняющих компонентов в ней составляет (мг/дм³): фенолов — 0,09, мышьяка — 0,3 и показатель цветности 320 градусов.

В работе [25] приведены энергоэффективные технологии комплексного использования низкопотенциальных вод, дана оценка экологического состояния освоения ресурсов и приводится сложная технологическая схема очистки и умягчения воды с применением

осадителей, что приводит к образованию больших количеств токсичных отходов, которые необходимо утилизировать.

Представляло интерес создание полифункционального сорбента способного очистить питьевую воду, как от токсичных компонентов, так и по показателю цветности до соответствия требованиям стандартов.

Полимерные сорбенты представляют интерес для очистки растворов от нежелательных примесей и избирательного извлечения целевого продукта из растворов сложного состава. Во втором случае к ним предъявляются требования высокой селективности по отношению к одному из компонентов сложной смеси.

Для придания селективности полимерным сорбентам обычно в структуру полимерной матрицы вводят функциональные группы, известные как специфические комплексообразователи. Такие полимерные сорбенты способны поглощать только те элементы, с которыми эти функциональные группы могут образовывать комплексы. Известно, что сорбенты на основе азотсодержащих полимеров, сорбируют ионы некоторых переходных металлов. Такие сорбенты получают на основе полиэтиленимина [26], полиэтиленполиаминов (ПЭПА) [27] и др. Высокое содержание основного алифатического азота в указанных соединениях позволяет получать на их основе эффективные комплексообразующие сорбенты, которые находят применение для селективного извлечения ионов переходных металлов из растворов. Однако имеющиеся сорбенты не обладают достаточно высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к переходным металлам. При исследовании процесса сорбции соединений мышьяка из артезианской воды скважины №4т с.Кардоновка известными полиаминными сорбентами было обнаружено в десорбате присутствие перманганат ионов наряду с соединениями мышьяка. Это свидетельствует о том, что источником мышьяка в артезианских водах могут являться полиметаллические железо-марганцовые руды содержащие арсенопирит глубоких горизонтах, которые В окислительновосстановительных условиях мигрируют в верхние горизонты.

Поэтому на передний план вышла проблема создания сорбента с более высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к мышьяку и марганцу.

В качестве полимерной матрицы были выбраны сорбенты на основе ПЭПА сшитых олигомером. Для увеличения селективности сорбции по отношению к мышьяку в матрицу этих сорбентов были введены соединения, содержащие функциональные группы, известные как специфичные по отношению к мышьяку: роданид аммония [28], родиановодородная кислота [29] и 3,5-диаминобензойная кислота [29].

Для синтеза полимерной матрицы сорбентов получали олигомер эпихлоргидрина и аммиака (ЭХГА) в трехгорлой колбе с обратным холодильником и снабженной механической мешалкой и капельной воронкой. ЭХГА получали прибавлением по каплям при перемешивании 1 моля NH4OH (12,5 %-ный водный раствор) к 2 молям эпихлоргидрина при температуре 65-68 °C в течение часа и выдерживанием при этой температуре реакционной смеси в течение 2 часов. Температура реакционной смеси не должна превышать 68 °C в виду того, что возможно образование сшитых продуктов.

Молекулярная масса олигомера, определенная нами криоскопическим методом [30], составила 220. ЭХГА представляет собой смесь олигомеров. В качестве примера наиболее вероятная структура приведена ниже:

$$(CI - CH2 - CH - CH2)2 - NH2 - CH2 - CH - CH2$$

$$CI - CH2 - CH - CH2$$

Для синтеза сорбентов к водному раствору ЭХГА добавляли раствор роданида аммония, рубеановодородной кислоты или 3,5-диаминобензойной кислоты. Использовали также смесь рубеановодородной кислоты и 3,5-диаминобензойной кислоты. В случае родиановодородной кислоты и 3,5-диаминобензойной кислоты использовали натриевые соли ввиду того, что они плохо растворимы в воде. Затем реакционную смесь смешивали с соответствующим количеством ПЭПА и выдерживали при температуре 80 °C в течение 3 часов и 2 часа при 100-105 °C. Полученные полимерные сорбенты обрабатывали последовательно водой, кислотой, водой, щелочью И водой ДЛЯ низкомолекулярных продуктов. Вероятная структура одного из полученных сорбентов, с 3,5-диаминобензойной кислотой в качестве исходного мономера, представляется следующей структурой:

$$-- \left\{ \begin{array}{c} + \\ \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{NH$$

Другие синтезированные сорбенты отличаются тем, что за место остатка диаминобензойный кислоты находятся другие функциональные группы или несколько групп.

Полученные сорбенты имеют удельный объем 1.8 - 3.6 мл/г и набухаемость - 1.32 - 1.82 см 3 /см 3 . Опыты по предварительному определению сорбционной емкости сорбента в протонированной форме по мышьяку показали высокую сорбционную емкость,

способность к регенерации, достаточную механическую и химическую стойкость. Полученные сорбенты могут быть использованы для очистки от мышьяка и других нежелательных компонентов (загрязнителей) природных вод, используемых для питьевого водоснабжения.

2.2. Изучение условий эксплуатации геотермальных энергетических систем без солеотложения при утилизации попутных горючих газов

Так как добыча геотермальной энергии требует больших затрат на бурение, обустройство и эксплуатацию скважин, то утилизация как механического потенциала потока воды за счет разности давлений в устье скважины и в рабочей истеме, так и энергии попутного с геотермальной водой горючего газа может внести существенный вклад при использовании источников геотермальных вод. На месторождениях термальных вод Тернаир (Махачкала) и Кизляр в Республике Дагестан с температурой воды в устье $101^{\circ}\text{C} - 105^{\circ}\text{C}$ основным компонентом попутных горючих газов является метан. В среднем по скважинам содержание его в общей массе составляет от 50 до 90 %, а на месторождении Кизляр от 40 до 60%. Остальная часть газов представляет собой, в основном, азот и углекислый газ. При этом азот содержится в пределах 1- 4 % от общей массы газов. Что касается механического потенциала потока воды, то его энергия, в среднем, для одной скважины определяется давлением в устье 0.7 - 0.8 МПа при дебите около 2000 м³/сут. Однако попытка получения максимального эффекта от сопутствующих с тепловой энергией геотермальной воды дополнительных источников энергии наталкивается на проблему защиты оборудования от твердых отложений карбоната



Внешний вид отложений карбоната кальция в геотермальном оборудовании

кальция.

Оценка стабильности геотермальных вод с учетом возможности утилизации попутных горючих газов

Для рассматриваемых скважин месторождений Тернаир (Махачкала) и Кизляр при снижении общего давления в растворе воды нарушается карбонатно-кальциевое равновесие по реакции

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow (1)$$

При этом твердая фаза карбоната кальция $CaCO_3$ выделяется как в толще воды, так и на поверхности оборудования. В связи с этим при разработке новых технических устройств следует учитывать условия, при которых возможны отложения карбоната кальция [31]. Для этого необходимо знать количество углекислого газа (CO_2), соответствующее его парциальному давлению P_{CO_2} в смеси газов с общим давлением:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{N_2} + P_{CH_4} \qquad (2)$$

За величину давления P_{H_2O} принимается давление насыщенных паров при соответствующей температуре воды и давлении в системе. Используя уравнения (1) и (2) при известном значении P_{CO_2} и измеренном $P_{oбщ}$, можно также определить и возможное количество, получаемого из скважины, метана (в смеси с небольшим количеством азота). Соответственно, при равновесном значении P_{CO_2} количество утилизируемого метана лимитируется значением общего давления в системе, при котором еще не будет выпадение твердой фазы карбоната кальция из раствора геотермальной воды.

Ниже в таблице 5 дается растворимость некоторых газов в чистой воде. Растворимость дается в виде коэффициента абсорбции α, равного приведенному к нормальным условиям (0°С и 101,3кПа) объему газа (м³), поглощенному в одном кубическом метре воды при давлении этого газа в 101,3кПа, в м³/м³. Для наглядности на рис.1 также приводятся графики растворимости этих же газов в воде при давлении в 0,1 МПа, в г/л . Как видно из таблицы 5 и рис. 6, растворимость углекислого газа, примерно, на два порядка выше растворимости метана и азота, что позволяет технически легко реализовать устройство по утилизации метана в смеси с небольшим содержанием азота.

 Таблица 5

 Растворимости некоторых газов в воде

Газ	Температура, °С								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
CH ₄	0.055	0.041	0.033	0.027	0.023	0.021	0.019	0,017	0,017
CO_2	1.713	1.194	0.878	0.665	0.530	0.436	0.359	0.240	-
H_2	0.021	0.019	0.018	0.017	0.016	0.016	0.016	0,008	0
H_2S	4.670	3.399	2.582	2.037	1.660	1.392	1.190	-	_
N_2	0.023	0.019	0.016	0.014	0.012	0.011	0.010	0,005	0

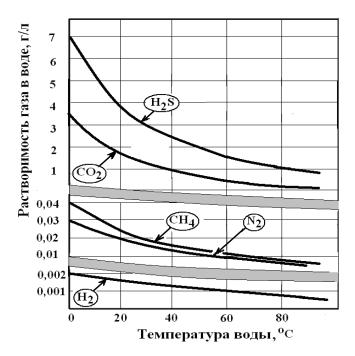


Рис. 6. Растворимость некоторых газов в воде при давлении в 0,1 МПа

При этом минимальное давление, при котором еще не выделяется из раствора воды твердая фаза карбоната кальция, для скважин месторождения Тернаир (Махачкала) и Кизляр с температурой воды 101°С - 105°С соответствует значению, примерно, в 0,4-0,5 МПа. В тоже время, необходимо учитывать, что согласно закону Сеченова растворимость газов в электролитах понижается. Поэтому при расчете растворимости газовых компонентов в геотермальной воде, как содержащей большое количество растворенных солей, необходимо использовать уравнение

$$N=N_0 \cdot e^{-KC}$$
, (3)

где N – растворимость газа в растворе, в котором содержится C молей/м³ электролита, N_0 – растворимость этого газа в чистом растворителе, как показано на рис.6 и в таблице 5; K – коэффициент для системы с P и T = const (в м³/моль). Фактически C представляет собой солесодержание раствора геотермальной воды. Уравнение (3) можно представить в виде линейной зависимости логарифма N от C

$$lgN = lgNo - \frac{K}{2.3} \cdot C, \tag{4}$$

что дает возможность оценить величину растворимости газов в зависимости от содержания солей в геотермальной воде. К примеру, на рис.7 показана растворимость метана в чистой воде (линии 1 и 2) и в 2М растворе NaCl (линии 3 и 4) в зависимости от давления. Из рисунка также видно, что при малых значениях давления (от 0 до1 МПа) растворимость метана приближенно можно принять за линейную зависимость.

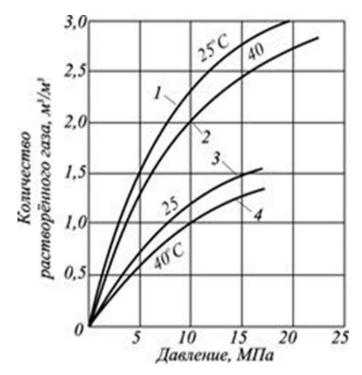


Рис. 7. Растворимость метана в зависимости от давления

Это позволяет при расчетах использовать закон Генри.

Для оценки минимального общего давления в системе, при котором энергетическое оборудование еще можно будет эксплуатировать в режиме без солеотложения, необходимо учесть, что химические элементы в геотермальной воде находятся как в форме свободных гидратированных ионов, так и в форме химических соединений — ассоциатов типа CaHCO₃⁺, CaCO₃^o, NaCO₃⁻ и т.д. [32]. Поэтому связь содержания двуокиси углерода в геотермальной воде с ее стабильностью можно установить, рассчитывая концентрацию ионов в ней только с учетом комплексообразования. Для этого составляется система уравнений, включающая:

уравнения баланса масс по каждому иону, к примеру, для Са

$$\sum Ca = C_{Ca^{2+}} + C_{CaHCO_3^+} + C_{CaOH^+} + C_{CaSO_4^0} + C_{CaCO_3^0}; \qquad (5)$$

закона действующих масс по каждой ионной паре типа

$$C_{CaHCO_3^+} = \frac{f_2 c_{Ca^{2+}} \cdot f \cdot \text{fico}}{f}; \qquad (6)$$

где f_1 и f_2 - коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов, определяемых по уравнению Дебая-Хюккеля

$$lgf_1 = \frac{0.5z^2\sqrt{\mu}}{1+1.5\sqrt{\mu}},\tag{7}$$

где z — валентность иона; μ — ионная сила раствора, определяемая его солесодержанием, моль/л

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2); \tag{8}$$

Используется также формула для расчета концентрации, входящих в раствор, компонентов при насыщении воды карбонатом кальция

$$\Pi P_{\text{CaCO3}} = f_2^2 \cdot C_{ca^{2+}} \cdot \mathcal{E}_0 \qquad , \tag{9}$$

и уравнение, связывающее изменение pH раствора с изменением суммарной концентрации углекислых соединений

$$\Delta C_{\mathrm{H^+}} = \sum \Delta C_{\mathrm{HCO_3}} - \sum \Delta C_{\mathrm{OH}} - \sum \Delta C_{\mathrm{HSO_4}} + \sum \Delta C_{\mathrm{CO_3}}(10)$$

Ниже в таблице 6 дается концентрация ионных форм в геотермальной воде скважины 3Т (Кизляр), в которой можно проследить изменение их с температурой [33]. Например, для ионов кальция с увеличением температуры воды их концентрация в состоянии равновесия уменьшается, что приводит к перераспределению ионных форм, связанных с кальцием.

Таблица 6 Изменение концентраций ионных форм в геотермальной воде скважины 3Т (Кизляр) с температурой

Ионные	Концентрация, (моль/л) $\cdot 10^3$						
формы	в исходной при температуре, ^о С						
	воде	20	40	60	80	100	
Na ⁺	98,5	97,86	97,81	97,77	97,54	97,33	
Ca ²⁺	4,1	3,086	2,634	2,021	1,491	1,046	
Mg^{2+}	1,67	1,517	1,513	1,446	1,380	1,290	
Cl ⁻	100	не	образует ко	мплекса			
HCO ₃ -	6,4	5,72	5,72 5,62 5,46 5,26 5,04				
CO ₃ ²⁻	не определена	0,036	0,058	0,095	0,139	0,182	
SO ₄ ²⁻	1,62	1,251	1,220	1,179	1,125	1,079	
CaSO ₄ °	не определена	0,079	0,075	0,065	0,054	0,041	
MgSO ₄ °		0,066	0,074	0,089	0,104	0,118	
CaCO ₃ °		0,812	1,24	1,82	2,31	2,69	
MgCO ₃ °		0,0131	0,0223	0,047	0,086	0,14	
CaHCO ₃ ⁺		0,122	0,146	0,183	0,240	0,319	
MgHCO ₃ ⁺	-«-«-	0,069	0,076	0,082	0,089	0,097	
NaHCO ₃ °		0,370	0,358	0,341	0,319	0,297	
pН	7,4	7,79	7,88	8,01	8,15	8,29	

Аналогичная картина наблюдается и с ионами бикарбоната (HCO_3 -), где динамическое равновесие между отдельными формами углекислоты

выражается уравнением

$$2HCO_3^{-} = CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$$
 (11)

Используя концентрацию ионных форм углекислоты можно вычислить и равновесную концентрацию углекислого газа в растворе воды для данной температуры. После этого согласно закону Генри можно рассчитать и его парциальное давление

$$P_{CO2} = C_{CO2}/K_r,$$
 (12)

где K_{Γ} - константа Генри, моль/(м³ · Па). Далее по формуле (2) можно оценить общее давление в системе, соответствующее равновесному значению, то есть стабильному состоянию раствора геотермальной воды.

Схемы реализации защиты оборудования от карбонатных отложений

На рис.8 представлена (на примере района «Черемушки» в г. Кизляре) типичная схема термораспределительных станций (ТРС) на месторождениях Кизляр и Тернаир (Махачкала).

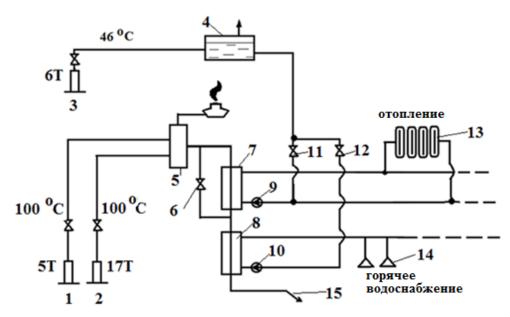


Рис.8. Схема эксплуатации геотермальных скважин на месторождениях Тернаир (Махачкала) и Кизляр

В дегазаторе 5, выделившийся из скважины 5Т и 17Т, газ сжигают на факеле. Согласно расчетам, выполненным как по вышеприведенной методике, так и экспериментально, равновесное давление в дегазаторе при температуре воды 100°С можно снизить максимально до, примерно, 0,4 МПа. Далее геотермальная вода подается в теплообменники отопления 7 и горячего водоснабжения 8, которые по вторичному контуру задействованы на систему отопления 13 и горячего водоснабжения 14, соответственно. Во вторичном контуре теплообменника проходит, соответствующая санитарным нормам, питьевая вода из артезианской скважины № 6Т. В зимний период с

увеличением теплопотребления появляется необходимость увеличения дебита скважины, что приводит к снижению давления в устье скважины с возможными последствиями по зарастанию теплового оборудования твердой фазой карбоната кальция. Так, на скважине 3Т (ТРС №2 «Центральная» г. Кизляр) от устья скважины до глубины 100-150 метров в трубе в настоящее время имеются отложения толщиной 2-3 см. В тоже время, экспериментальные работы, проведенные на скважинах 3Т и 5Т [34], показывают, что отложения начинаются при давлениях больших, чем рассчитанные в работе [33].Это свидетельствует о необходимости учета уравнения Сеченова, а также учета погрешностей при использовании закона Генри для углекислого газа.

С учетом исследований, проведенных в работах [34-38], а также данных из исследований опыта эксплуатации энергетического оборудования геотермальных предлагается техническое решение эффективному систем ПО использованию геотермальных вод, аналогичных месторождениям Тернаир (Махачкала) и Кизляр. Схемное решение этой задачи показано на рис. 9. Вода из скважины 1 поступает в дегазатор-отстойник 2, где осуществляется процесс дегазации, очистки от песка, а также стабилизационная обработка воды кристаллической затравкой [38]. Используемый в устройстве 2 песок в качестве затравки является одновременно и центром дегазации воды.

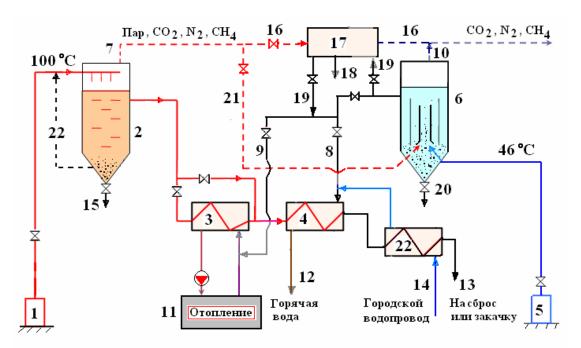


Рис. 9. Схема энергетической системы по использованию тепловой энергии геотермальных вод:

1, 5– скважины; 2 –устройство для обработки воды с горизонта чокрак; 3, 4, 22 – теплообменники; 6 – устройство для обработки воды с горизонта апшерон, караган; 7, 10 – линии отвода газа; 8, 9 – запорная арматура для горячего водоснабжения и отопления; 15,

20 — сброс отработанного шлама; 16 — линия отвода газовой среды на синтез; 17 — бойлер для утилизации тепла отходящей газовой среды; 18 — конденсат; 19 — арматура подключения бойлера; 21 — линия подачи газовой фазы в устройство 6; 22 — линия рециркуляции песка

Включение в схему отбора теплоты от геотермальной воды теплообменника 22 наряду с теплообменниками 3 и 4 дает возможность снизить температуру сброса до 40 – 50 °C. Что касается воды с горизонтов апшерон или караган, то обработка ее в устройстве 6, позволяет очистить от песка, газа и гумусовых веществ, а также стабилизирует в случае нарушения углекислотного равновесия [38]. В случае образования твердых отложений CaCO₃ в теплообменном оборудовании очистку его можно осуществить подключением чистого теплообменника последовательно с очищаемым [39]. При этом концентрация углекислого газа в очищаемом теплообменнике поддерживается выше равновесного значения. Газовая среда (пар, CO₂, N₂, CH₄) из устройства 2 поступает либо в устройство 6 по линии 21, либо на линию 16 подачи на синтез через бойлер 17. По линии 10 туда же поступает и газовая среда из устройства б. Предлагаемая схема энергетической системы позволяет использовать весь комплекс энергетического потенциала геотермального теплоносителя с одновременной защитой ее оборудования от карбонатных отложений. Что касается закачки геотермальной воды обратно в водоносный горизонт и защиты окружающей среды от вредных газовых выбросов, то в этом плане предлагается полная очистка закачиваемой воды от твердых примесей с растворением в ней углекислого газа для исключения выделения твердой фазы карбоната кальция в самой скважине [40, 41].

Инициативный раздел отчета

2.3. Переработка высоковязкой сернистой нефти.

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность играет важную, а в некоторых случаях и главнейшую роль в экономике любой страны. В мире наблюдается постоянный рост потребления бензина, а в последнее время особенно интенсивно и потребления дизельного топлива. Моторные топлива в настоящее производятся практически только из нефти и газового конденсата [1]. Актуальность углубления переработки нефти всё более возрастает в связи со снижением прироста добычи нефти, увеличением затрат на добычу и транспортировку. Ограниченность запасов «традиционной нефти» ведёт к необходимости вовлечения в переработку тяжёлых и битумных нефтей. Однако, выход светлых фракций у таких нефтей составляет в среднем 10%. В России глубина переработки нефти составляет не более 70 %, в то время как в развитых странах достигает 90-95 %. Мазут, получаемый на нефтеперерабатывающих

установках в России, используется преимущественно в качестве котельного топлива, в то время как он мог является сырьем для нефтехимической промышленности и в этом случае безвозвратно теряется. Выработка топочного мазута в России составляет около 30 % от объёма перерабатываемой нефти в то время как в США – 5%. В структуре выпуска нефтепродуктов в России продолжает доминировать производство тяжелых и средних фракций, прежде всего мазута и дизельного топлива. По состоянию развития процессов, углубляющих переработку нефти, Россия отстает от среднемирового и европейского уровня в два раза, от уровня США – более чем в три раза, в развитие важнейших из этих процессов, каталитического крекинга и гидрокрекинга - в 4—7 раз [2]. Для решения существующих проблем и производства большего объема моторных топлив основными процессами являются каталитический крекинг, гидрокрекинг и гидроочистка [1]. составе нефти сера присутствует в виде трех модификаций: меркаптановая, сульфидная и дисульфидная. В случае гидроочистки применяют стойкие к сере катализаторы – алюмокобальтовые или алюмо-никель-молибденовые. В процессе гидроочистки нефтепродукта, содержащего сульфидную (тиофеновую) серу, происходит разрыв тиофенового кольца с образованием сероводорода, а углеводородная часть превращается в бутан путем насыщения водородом свободных и двойных связей. Помимо этой целевой реакции протекают и побочные – частичное расщепление углеводородов и насыщение водородом непредельных углеводородов до парафинов, доля этих реакций при гидроочистке невелика. Гидроочистку осуществляют при температуре 350-400 °C и P=3-5 Мпа [3].

Представляло интерес очистить нефть от сернистых соединений и металлов, которые являются нежелательными компонентами при переработке нефти. Высоковязкие нефти обычно в своем составе содержат сернистые соединения и металлы, основными из которых являются ванадий, и никель. Нами предлагается технологическое решение проблемы глубокой переработки высоковязкой сернистой нефти с использованием биотехнологического реагента, основной компонент которого получен спиртовым брожением мелассы (БТР-М). Промысловую высоковязкую сернистую нефть, без предварительной очистки от солей и воды, подвергают атмосферной и вакуумной перегонке с реагентом, что позволяет перевести в летучее состояние присутствующие металлы и увеличить выход светлых нефтепродуктов. Для очистки от металлов водной части и углеводородной части фракций отгона используется сорбент, полученный на основе у- оксида алюминия, промотированного хлоридом цинка. После деметализации нефтепродукты, для очистки от сернистых соединений пропускают над новым гетерогенным молибден-никель-медным катализатором промотированным щелочноземельными металлами в потоке водорода, используемого в качестве газа-носителя и восстановителя, при температуре 250- 350 C^0 и объемной скорости 3-6 час⁻¹. При температуре $350C^0$ на катализаторе нефтепродукты очищаются от серы на 100%. Ароматические соединения в условиях эксперимента подвергаются гидрированию с образованием нафтеновых углеводородов и затем раскрытию кольца и превращением их в насыщенные алифатические углеводороды.

Технологическая схема опробована на экспериментальной лабораторной каталитической установке вертикального типа в пределах $250-350~{\rm C^0}$ и объемных скоростях до 6 час $^{-1}$. Лабораторные испытания подтвердили эффективность нового способа, испытанного при переработке образцов высоковязкой нефти Республики Казахстан и Пензенской области.

Предлагаемая новая технологическая схема с использованием реагента, сорбента и катализатора удешевляет процесс переработки высоковязкой сернистой нефти в связи с отсутствием предварительной очистки ее от растворенных солей и воды. Проведение процесса при низких давлениях каталитических процессов гидрообессеривания нефтепродуктов удешевляет конструкцию аппаратуры.

Предлагаемая технологическая схема превосходит по своей эффективности известные. Реагентная обработка нефти, при которой распадается первичная коллоидно-дисперсная структура ее с образованием летучих новых структур металлов с компонентами реагента, позволяет количественно выделить стратегические металлы и получить значительное количество нефтепродуктов, что отличает данная технология. Полученные нефтепродукты по качеству превосходят моторные топлива удовлетворяющие требованиям Евро-5. Новая технология с использованием реагента позволяет получить дополнительное количество нефтепродуктов, выделить ванадий и никель и увеличить глубину переработки нефти в мягких условиях.

Сведения о патентоспособности и патентной защите разработки:

Подана заявка на патент от 24.06.2019 регистрационный № 2019119633 на способ получения компонента реагента БТР-М «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АВТОЛИЗАТА ДРОЖЖЕЙ»

Заключение

Разработаны технологии получения важнейших литиевых соединений, таких как моногидраты хлорида лития и гидроксида лития, переработкой карбоната лития

полученного из геотермальных вод. Технология получения моногидрата хлорида лития основана на реакции растворения карбоната лития стехиометрическим количеством 30-ной % соляной кислоты марки «хч», а технология получения моногидрата гидроксида лития основана на каустификации насыщенного раствора карбоната лития оксидом кальция высокой чистоты.

Изучены зависимости сорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов, соединений бора и сульфат-ионов от температуры на активированных углях и глинистых материалах. Установлена возможность использования двухтемпературного метода концентрирования и разделения соединений бора и сульфат-ионов на угле КМ-2. Из динамических выходных кривых сорбции соединений бора из раствора NaCl (20 г/дм³) и десорбции при 2-х температурах найдены концентрации бора (≤100-150 мг/дм³), при которых уже в первом цикле возможно концентрирование целевого компонента в ~ 2,9 раза. Более высокая степень концентрирования этого компонента может быть достигнута при использовании многоступенчатых схем.

Синтезированы новые сорбенты конденсацией эпихлоргидрина и аммиака с последующим введением в олигомер полиэтиленполиамина, аминоацетатных и тиолных групп в полимерную макромолекулу с целью комплексной очистки от загрязняющих компонентов маломинерализованных низкопотенциальных артезианских вод. Полученные сорбенты имеют удельный объем 1,8 - 3,6 мл/г и показатель набухаемости в пределах - 1.32 — 1,82 мл/мл. Опыты по предварительному определению сорбционной емкости сорбентов в кислой форме по мышьяку показали высокие значения ДОЕ и СОЕ, хорошие показатели цветности воды, возможность регенерации, достаточную механическую и химическую стойкость. Полученные сорбенты могут быть использованы для очистки от мышьяка природных вод используемых для питьевого водоснабжения и улучшают показатели цветности.

Использование геотермальных вод часто сопровождается образованием в энергетическом оборудовании твердых отложений, в основном, карбоната кальция, что вызвано нарушением карбонатно-кальциевого равновесия в растворе воды при выходе ее на поверхность Земли. Особые опасения вызывают отложения на теплообменной поверхности в связи с большими тепловыми потерями из-за резкого ухудшения теплопередачи. Учет равновесного давления при соответствующей температуре воды позволяет исключить карбонатные отложения в оборудовании при одновременной утилизации горючих газов с помощью несложных технических решений, основанных на разной растворимости углекислого газа и метана в растворе геотермальной воды.

Список использованных источников

- 1. Ю.И. Остроушко, Т.В. Дегтярева Гидроминеральное сырье Неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. Мв: Изд. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1999, 64 с.
- 2. Плющев, В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия, цезия // М.: Химия, 1970. 406 с.
- 7. Гидроксид лития [Электронный ресурс] // (https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1 %81%D0%B8%D0%B4_%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%8F). (Дата обращения 21.01.2019).
- 4. Хлорид лития [Электронный ресурс] // (https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B4_%D 0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%8F). (Дата обращения 21.01.2019).
- 5. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В., Маковецкая Т.Ф. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 299 с.
- Двинских Е.М., Крылов Г.Б., Владимиров А.Г. Перспективы производства лития и его соединений из сподуменового сырья // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, №1. С. 49-53.
- 7. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия с солями лития и их использование в промышленной практике // Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2016. 155 с
- 8. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития методом мембранного электролиза // Журн. Прикл. Химии. 2004. Т.77 вып. 7. С. 1123-1131.
- 9. Ягольницер М.А., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Оценка эффективности производства продукции при комплексной переработке литийсодержащего сырья // Там же. 2012. Т. 20, №1. С. 55-60.
- 10. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео», 2008. 291 с.
- 11. Pat. 4271131 U.S., MKII C 01 D 15/04. Production of highly pure lithium chloride from inpure brines / P. Browne et al. Deel. 04.11.79; Pabl. 02.06.81/
- 12. Pat. 4980136 U.S., МКИ С 01 D 15/00. Получение хлористого лития, пригодного для получения металла из литийсодержащих рассолов / R.M. Browne, S.I. Beckerman. Заявл. 14.07.89; Опубл. 12.11.90.

- 13. Рябцев А.Д. Переработка литиеносного поликомпонентного гидроминерального сырья на основе его обогащения по литию: Автореф. Дис. ... д-ра техню наук. Томск, 2011. 48 с.
- 14. Рябцев А.Д., Серикова Л.А. и др. Хлорирование пульпы карбоната лития в присутствии карбамида // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, №1. С. 71-78.
- 15. Патент. № 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.
- 16. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Атаев Д.Р. Получение карбоната лития из природных рассолов // Современные достижения и проблемы химической науки и образования. Материалы Российской научно-практической конференции с международным участием. г. Махачкала, 3-4 октября 2019 г. С.117 120.
- Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V., The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification // J. Radioanalyt. Nucl. Chemistry, 1996, V. 208, P.23-45.
- 18. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. Dual-temperature ion exchange: A review. // *React. Funct. Polym*, 2010, Vol. 70, pp. 521-530.
- 19. Окуджава Н.Г., Беруашвили Ц.А., Мамукашвили Н.Ш. Получение обогащенного калием природного цеолита двухтемпературным ионообменным методом с использованием морской воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. С. 875-880.
- 20. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Кузьминова И.Г. Двухтемпературный безреагентный и комбинированный методы выделения тиоцианатов из растворов на высокоосновном анионите // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. С. 8-16. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра. 1970. 488 с.
- 21. СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества."
- 22. Абдулмуталимова Т. О., Ревич Б. А. Сравнительный анализ содержания мышьяка в подземных водах северного Дагестана. Юг России: экология, развитие. №2, 2012. С. 81-86.
- 23. 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. т. 96, №8 с. 743-746. Doi: 10.18821/0016-9900-2017-96-8-743-746.
- 24. Алхасов А.Б. Освоение низкопотенциального геотермального тепла. / Под ред. Академика В.Е.Фортова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 20123. 280 с. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин

- В.А. Полиэтиленимин. М.: Наука, 1971, 203 с.
- 25. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, 336 с.
- 26. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др. 3-е изд., испр. Л.: Химия, 1971. T. 2. 1168 с.
- 27. Химическая энциклопедия. Т.4. М.: Советская энциклопедия, 1995. С. 586-587.
- 28. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, 416 с.
- 29. Ахмедов Г.Я. Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах//Альтернативная энергетика и экология.- 2010.- № 11.- С. 81- 86.
- 30. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, И.Л. Крайст. М.: Мир, 1968. 308 с.
- 31. Абдуллаев А.Н., Залбеков Н.М., Гаджиев Я.М.-И. Изменение химического состава геотермальных вод при нагревании/Научно-технические проблемы комплексного использования возобновляемых источников энергии: Сб. научн. тр.\ЭНИН им. Г.М. Кржижановского.- М.- 1986.- С. 81 − 86. Ахмедов Г.Я. Проблемы солеотложения при использовании геотермальных вод для горячего тепловодоснабжения //Промышленная энергетика.- 2009.- № 9.- С. 50-54.
- 32. 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.
- 33. 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.
- 34. 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.
- 35. Ахмедов Г.Я. Стабилизационная обработка геотермальных вод //Водоснабжение и санитарная техника.- 2010.- № 6.- С. 33-38.
- 36. Ахмедов Г.Я. Очистка геотермальных систем отопления и горячего водоснабжения от карбонатных отложений//Водоснабжение и санитарная техника.- 2012.- № 1.- С. 59-63
- 37. Ахмедов Г.Я. Обеспечение долговечности работы подземных циркуляционных систем в геотермальной энергетике//Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2010. Т. 18. № 3. С. 45-52.

- 38. Ахмедов Г.Я. К вопросу об использовании внутрискважинных теплообменников в геотермальной энергетике//Промышленная энергетика.- 2011.- № 9.- С. 13-17.
- 39. Ткачёв С. М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций [Текст]: уч.-методич. комплекс, в двух частях. Часть 1. Курс лекций / С. М. Ткачёв. Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 2006. 345 с.
- 40. Козин В. Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: Учебное пособие / В. Г. Козин и др. Казань: , 2008. 328 с.
- 41. Химия и технология комплексной переработки органического сырья: учебнометодический комплекс /сост. Н.Г. Величкина СПб.: Изд-во СЗТУ, 2008. 149 с.

Список опубликованных работ

- 1. Рабаданова Д.И., Свешникова Д.А., Ахмедов И.Р., Гафуров М.М., Какагасанов М.Г. К вопросу получения активированных углей из растительного сырья Республики Дагестан // Вестник ДГУ. Серия 1. Естественные науки. 2019. № 4. С. 86-90. DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-86-90
- 2. Свешникова Д.А., Сулейманов С.И., Магомедов К.Э. Квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} // Вестник Дагестанского государственного университета Серия 1. Естественные науки. 2019. Том 34. Вып. 4. С. 104-109. DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-104-109.
- 3. Свешникова Д.А., Сулейманов С.И. Квантово-химическая оценка взаимодействия катионов щелочнозе- мельных металлов с кислородсодержащим углеродным кластером // Вестник Дагестанского государственного университета Серия 1. Естественные науки. 2019. Том 34. Вып. 4. С.110-117. DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-110-117.
- 4. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Атаев Д.Р. «Получение карбоната лития из природных рассолов» Современные достижения и проблемы химической науки и образования. Материалы Российской научно-практической конференции с международным участием. г. Махачкала, 3-4 октября 2019 г. С.117 120.
- 5. Сулейманов С.И., Свешникова Д.А. Квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca²⁺ // Мат. Российской научно-практической конференции с международным участием «Современные достижения и проблемы химической науки и образования» Махачкала. 2019. С. 75-77.

- 6. Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А. Димерные ассоциации молекул воды и их распад\\ Материалы II Съезда химиков Республики Дагестан, Махачкала 14-15 июня 2019 г. С. 37-40.
- 7. Султанов Ю.М-А., Рабаданов Г.А., Апандиев Р.Б. Сшитые полимерные комплексы меди для процесса окисления этилбензола. // Материалы II Съезда химиков Республики Дагестан, Махачкала 14-15 июня 2019 г. С. 123-127.
- 8. Султанов Ю.М-А., Рабаданов Г.А., Апандиев Р.Б. Нурмагомедов И.Н. Получение ацеталей в присутствии оксидных катализаторов. // Сб. материалов XI итоговой научнотехнической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ НЕДЕЛЯ НАУКИ -2019. С.143-144.
- 9. Султанов Ю.М-А., Рабаданов Г.А., Апандиев Р.Б, Абдулселимов Ю.А. Получение водорода из попутного газа в присутствии активных углей. // Сб. материалов XI итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ НЕДЕЛЯ НАУКИ -2019. С.145-146.
- 10. Султанов Ю.М-А., Рабаданов Г.А., Алимирзоева З.М. Превращения углеводородных газов на гетерогенных оксидных катализаторах. // Сб. материалов XI итоговой научнотехнической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ДГТУ НЕДЕЛЯ НАУКИ -2019. С.147-149.
- 11. Рабаданов Г.А., Султанов Ю.М., Майсарова Э.Д., Магомедмирзоева Р.Г. Комплексное использование биомассы амаранта, адаптированного к условиям Дагестана. // Сб. материалов IX Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Повышение качества и безопасности пищевых продуктов», г. Махачкала 23-24 октября 2019 г. С. 196-198.
- 12. Султанов Ю.М., Рабаданов Г.А., Майсарова Э.Д., Оруджева Б.М., Алимирзоева З.М. Исследование липидного состава масла семян облепихи сорта «Янтарная». // 2019 г. С. 200-202.
- 15. Рабаданов Г.А., Султанов Ю.М., Гаджиева А.М., Алхасов Б.А., Майсарова Э.Д., Апандиев Р.Б. Исследование биохимического состава плодов и семян масличного растения Свидина Южная для комплексного использования. Известия ДГПУ. Естественные и точные науки. 2019. Т.13. №1. С. 5-15.
- 16. Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Verdiev N.N., Rabadanov G.A., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. Phase equilibrium in system (LiF)2 Li2CO3 Li2SO4 / Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. N 1. P. 20-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5727