

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОД

Шухрат Одилович Мурадов

Каршинский инженерно-экономический институт, профессор

E-mail: m.oikos@mail.ru,

Улугбек Муртазоевич Тураев

Каршинский инженерно-экономический институт, ассистент

u.m.turaev7@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Обоснован наиболее эколого-экономичный газогидратный способ деминерализации вод. Разработан усовершенствованный вариант установки. Доказано преимущество над известными методами.

Ключевые слова: деминерализация, газогидратная технология, подземные, коллекторно-дренажные и озерные воды, аридный, орошение, промышленность.

ENVIRONMENTAL AND ECONOMICAL TECHNOLOGY OF WATER DEMINERALIZATION

ABSTRACT

The most environmentally-economical gas hydrate method of water demineralization is substantiated. An improved version of the installation has been developed. Proven advantage over known methods.

Key words: demineralization, gas hydrate technology, underground, collector-drainage and lake waters, arid, irrigation, industry.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный рост промышленности должен быть в максимальной степени обеспечен не вследствие увеличения водозаборов свежей воды, а в результате интенсивного развития систем оборотного и повторно-последовательного водоснабжения [23]. Проблема нарастающего дефицита пресной воды благоприятного состава признана проблемой международного значения [3]. Этот дефицит может быть покрыт утилизацией соленых вод путем деминерализации. Искусственное опреснение соленых вод перспективно. Наибольших успехов в этой области достигло Государственное управление по использованию соленых

вод США [22]. Как считает Н.П.Карпенко (2004), одним из основных направлений в решении проблемы повышения надежности функционирования мелиоративных систем является деминерализация сбросных и коллекторно-дренажных вод, утилизация дренажно-сбросных вод. Около 40% воды в Центрально-Азиатском регионе, забранной из источников, участвует в формировании дренажно-сбросных вод [8]. Необходимость деминерализации соленых вод юга Узбекистана диктуется и тем, что наличие пресных (до 1,0 г/л) подземных вод в регионе незначительно (Сурхандарьинском - 29,14 а в Кашкадарьинском -15,6 м³/с) по сравнению с Ферганским (111,4 м³/с), Приташкентским (90,8 м³/с) и Зарафшанским (46,4 м³/с) гидрогеологическими районами [1]. Как отмечают В.А.Борисов и др (2002), количество пресных питьевых подземных вод в Узбекистане за 30 лет (1965-1995) уменьшилось с 471 до 294 м³/с и стало составлять 34% вместо 56% от общей величины ресурсов подземных вод с минерализацией 5 и более г/л. Количество же последних даже несколько возросло с 844 до 853 м³/с.

Очевидно, что данная проблема может быть решена несколькими способами и в том числе:

а) созданием технологических приемов и технических средств, позволяющих регулировать качество воды на сброс с оросительных систем;

б) регулированием качества коллекторно-дренажных вод (КДВ) в процессе формирования их непосредственно на массивах орошения с учетом геологических, геоморфологических и гидрогеологических условий, а также климатических и мелиоративных параметров.

Вторая задача решается в каждом конкретном случае и повторное использование дренажных вод будет зависеть от мелиоративного состояния орошаемого массива, вида культур, типа почв, минерализации воды и т.д. [5].

В принципе нами выбран первый способ. Все существующие технологии очистки и деминерализации сточных, включая коллекторно-дренажные, подземные и озерные воды могут быть подразделены на две большие группы. Первая группа технологий основана на удалении из воды загрязняющих компонентов, вторая группа технологий базируется на противоположном принципе: из сточной воды выделяются не загрязняющие компоненты, а молекулы чистой воды.

К первой группе технологий относятся способы технологической, биологической, химической, а также многие способы физико-химической очистки сточных вод. Ко- второй группе относятся способы, основанные на выпаривании сточных вод, кристаллизации сухого остатка и конденсации дистиллята.

Использование первой группы технологий предпочтительно в тех случаях, когда доля загрязняющих компонентов в массе сточных вод незначительна. Если же концентрация загрязняющих компонентов достигает десятков и более грамм на литр, целесообразно использование второй группы технологий.

Именно вторая группа технологий наиболее перспективна при деминерализации подземных, коллекторно-дренажных, озёрных и сбросных вод, содержащих повышенные концентрации хлоридных, сульфатных, карбонатных и других неорганических солей. Однако существующим технологиям второй группы присущ весьма существенный недостаток: эти технологии характеризуются весьма высокой энергоёмкостью.

Разработка эффективных и экономичных технологий опреснения имеет решающее значение для удовлетворения растущих во всем мире потребностей в питьевой воде [27].

Современный уровень техники характеризуется гидратной технологией деминерализации сточных вод, которая лишена указанного выше недостатка – высокой энергоёмкости процессов. Человеческая практика непрестанно ставит перед наукой все новые и новые вопросы, нарастающие числом и сложностью. Успешное их решение является мощным стимулом прогресса человечества. Однако, бывает и так, что некоторые явления и закономерности первоначально недооцениваются. Так было с группой веществ, получивших название газовых гидратов.

1 МЕТОДИКИ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Как отмечают Ф.А. Кузнецов и другие (2003), первым исследователем, что наблюдал образование газовых гидратов, по всей вероятности, был английский химик Джозеф Пристли (1777-1778). Он получил необычный лед-гидрат сернистого газа, существующий при положительных температурах, который, в отличие от обычного гексагонального льда тонул в водных растворах SO_2 . И все-таки, началом более «осознанной» химии газовых гидратов сейчас принято датировать 1811 годом, когда английский химик и физик Гемфри Дэви сообщил о получении - гидрата хлора (хлор пропускался через охлажденную до 0°C воду). Великий английский физик Майкл Фарадей ещё 1823 году приблизительно выполнил анализы состава гидрата хлора и приписал ему стехиометрическую формулу $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В 1829 г. Левич открыл гидрат брома, а в 1840 г. немецкий химик Фридрих Вёлер получил гидрат сероводорода, причем с высокой точностью установил его состав ($\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Позднее польский физик Зыгмунт Вроблевски (1882 г.) синтезировал гидрат диоксида углерода. В 1884 году

Нидерландский физико-химик Хендрик Розебом предложил формулу состава гидрата-хлора $8\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}_2$. Гидраты метана, этана, пропана, этилена, аргона, криптона, ксенона и ряда других газов исследовал французский физик П.У.Виллар с 1888 г. В эти же годы разрабатываются методы определения состава газовых гидратов (французские физико-химики Анри Луи Ле Шателье и др.).

Дальнейшие исследования газовых гидратов (вплоть до начала тридцатых годов XX века) носили чисто академический характер. Начиная с 1940-х годов публикуются и патентуются многочисленные и весьма перспективные предложения по использованию газогидратов в различных технологических процессах и в частности, как опреснение воды, обессоливание морской воды, концентрирование и разделение водных растворов и др.

Отдельных успехов в практическом отношении достигли в Великобритании, где создана опытно-промышленная установка по получению гидратов производительностью 1 т/сут. В Японии построены полупромышленные установки по получению лед – газогидратных «таблеток» которые можно хранить и перевозить при низких температурах [12].

Последующие исследования были проведены многими учеными [6, 7, 12-18, 20, 24, 25].

Резюмируя можно отметить, что это лишь перечень исследований газовых гидратов, однако практическая их ценность – огромна, они составляют научно-техническую базу для гидроэкологических, гидрохимических, гидрологических, геологических и экологических исследований.

Впоследствии было обращено внимание на то, что газовые гидраты могут быть использованы в различных промышленных технологиях (разделение газов, рассеяние туманов, облаков, деминерализация воды и др).

1.2 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОД

Как отмечают Л.В. Кирейчева и др., минерализованные дренажные воды – это отходы гидромелиоративной системы. Их утилизация – серьезнейшая проблема современной науки (1999). Подземные воды глубокого залегания засолены и могут быть задействованы только при условии их опреснения [2].

Современный уровень науки и техники требует разработку эколого-экономичных технологий деминерализации вод. В настоящее время в целях деминерализации вод применяют различные способы очистки: химические-ионный обмен, опреснение клатратами; физические: вымораживание, дистилляция, активация; физико-химические: флотация, экстракция, коагуляция, сорбция, электродиализ, обратный осмос, газовые гидраты;

биологические и биохимические- аэробные и анаэробные микроорганизмы, микрофиты, гидромакрофиты, сорбенты.

Метод ионного обмена используется для деминерализации вод с содержанием солей 1,5 -10 г/л. Однако при опреснении сильно минерализованных вод расход химических реагентов увеличивается и составляет 3-5% количества опресняемой воды [10]. Как отмечают Л.А. Коренева и М.К.Адылова, ... опреснительные технологии требуют использования дорогостоящих оборудования и материалов, следовательно, проблема разработки дешёвых технологий весьма актуальна [11]. При сравнении технико-экономических параметров различных способов, самой эколого-экономичной технологией явилась газогидратная. Суть этой технологии состоит в том, что при контакте газа-гидратообразователя со сточной водой при соответствующих температурах и давлениях образуется газовый гидрат, в который входят только газ и пресная вода, а соли остаются в растворе, так как молекулы их слишком велики и не помещаются в полостях молекул воды. После выделения кристаллов гидрата из рассола их промывают и разлагают с образованием пресной воды и газа, который вновь направляют в цикл. В промышленных установках фирмы «Копперс» в качестве газа-гидратообразователя используют пропан [19].

Низкая энергоёмкость гидратной технологии деминерализации природных и сточных вод базируется на том, что основной процесс протекает в температурном интервале 0-10 °С.

Существенные недостатки этого способа в основном связаны с выбором газа-гидратообразователя, так как именно этот газ определяет конечный результат, а также параметры и эффективность всех звеньев в технологической цепочке. В данном способе, как уже указывалось выше, в качестве газа-гидратообразователя используют пропан. Однако этот газ, во-первых, огне-и взрывоопасен. Во-вторых, он дефицитен, особенно в странах и регионах, не имеющих собственных нефтяных и газовых месторождений.

Пропану присущи также следующие недостатки технологического плана. Как газообразный, так и сжиженный пропан плохо растворим в воде, что отрицательно сказывается на кинетике гидратообразования. Газовый гидрат этого углеводорода существует в весьма узком интервале положительных температур, что также накладывает ограничения на технологический процесс его использования.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной задачей, решаемой нашим предложением, является устранение отмеченных выше недостатков. Предложенное техническое решение [18]

включает получение газового гидрата при контактировании газа-гидратообразователя с водой, выделение кристаллов гидрата, их промывку и разложение с образованием пресной воды и газа, причём в качестве газа-гидратообразователя используют растворимый в воде газ. По своим параметрам наиболее пригодным для этих целей является двуокись углерода (CO_2). При этом образование гидрата двуокиси углерода осуществляют в интервале температур 275- 179⁰К при давлениях 1400 2500 кПа.

В настоящее время известно довольно большое количество газов, образующих гидраты. Однако далеко не все они пригодны для осуществления гидратного процесса деминерализации вод. В качестве критериев выбора оптимального газа-гидратообразователя могут быть использованы следующие: во-первых, гидрат должен образоваться при положительных температурах, т.е. контактируя с жидкой водой, при давлениях выше атмосферного (для исключения попадания в систему воздуха), но не более 20-25 Мпа (для уменьшения металлоёмкости конструкций, исходя из условий прочности); во-вторых, предпочтителен газ, хорошо растворимый в воде, и, в-третьих, газ-гидратообразователь должен соответствовать условиям гигиеничности и экологичности.

Очень многие газы-гидратообразователи, полностью соответствуя одним критериям, совершенно не отвечают другим. Так, гидраты ряда галоидированных углеводородов (фреонов) существуют при температурах до 21⁰С (например, хлористый метил CH_3Cl) и давлениях не выше 1,6 кПа (бромистый метил CH_3Br). Однако фреоны опасны с экологической точки зрения (разрушают озоновый слой земли), к тому же весьма дорогостоящи.

Весьма привлекательно применение хлора. Этот газ хорошо растворим в воде (461 мл в 100 г. воды при 0⁰ С). Кроме того, он имеет очень высокую критическую температуру гидратообразования (28,7⁰С). Однако хлор высокотоксичен и является сильным корродирующим агентом.

Перечисленным выше критериям в наибольшей степени соответствует двуокись углерода. Именно этот газ обладает существенными преимуществами по сравнению с газом, используемым в способе- США (пропаном).

Во-первых, двуокись углерода хорошо растворима в воде (при 0⁰С в 100 г воды растворяется 171,3 мл CO_2). Во-вторых, гидрат двуокиси углерода образуется в наиболее широком интервале положительных температур. Для CO_2 максимальная температура существования гидрата равна 283,1⁰ К, т.е. интервал положительных температур гидратообразования почти в два раза шире, чем для гидрата пропана.

Двуокись углерода неопасна в обращении (в противоположность горючему и взрывоопасному пропану), водные растворы CO_2 нетоксичны для человека, поэтому не требуется полное ее удаление из конечного продукта (пресной воды). Двуокись углерода более широко распространенный в природе и более дешёвый газ по сравнению с пропаном. Формула гидрата двуокиси углерода изменяется от $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до $\text{CO}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (при давлениях до 70 МПа). Нижняя квадрупольная точка системы $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (газ-гидрат-лёд) характеризуется следующими параметрами: $T=273,1^0 \text{ K}$; $P=1250 \text{ кПа}$, а верхняя квадрупольная точка (газ-гидрат-вода-жидкий гидратообразователь) – параметрами: $T=283,1^0 \text{ K}$, $P=4490 \text{ кПа}$. При нормальном атмосферном давлении ($P=101,3 \text{ кПа}$) равновесная температура существования гидрата $T=218,1^0 \text{ K}$ (-55^0C).

Для реализации разработанного способа важное значение имеют P-T-условия гидратообразования, так как они определяют режимные характеристики технологического процесса деминерализации вод, а также выбор насосов, компрессоров и материалов конструкционных элементов используемых устройств и установок. На основании обобщения разрозненных литературных (зачастую противоречивых) данных и проведения специальных экспериментальных прецизионных исследований, а также проведения расчётов, получены следующие условия образования гидрата CO_2 в системе $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.).

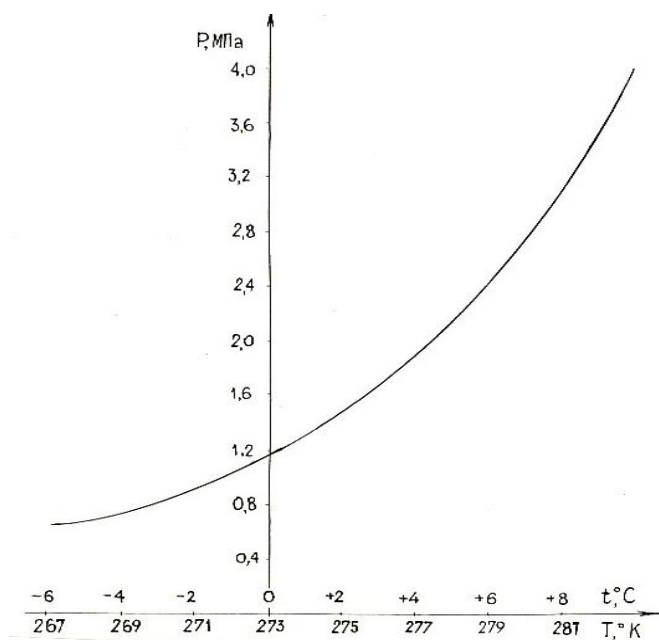


Рисунок 1- Условия образования гидрата двуокиси углерода в системе $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Поле выше кривой-область существования гидратов.

Исходя их экспериментальных данных, в качестве оптимального температурного интервала принят интервал от 275 до 279⁰K, которому соответствуют равновесные давления гидратообразования от 1400 до 2500 кПа. Температурные интервалы 273,1 274,9⁰K и 279,1 283,1⁰K составляют некий режимный “запас прочности” (они примыкают к верхним и нижним квадрупольным точкам, вблизи которых процесс гидратообразования резко ослабевает; кроме того, они необходимы для регулирования процессов теплообмена).

Предлагаемый способ деминерализации коллекторно-дренажных вод включает получение газового гидрата при контактировании газа-

гидратообразователя с минерализованной водой, выделение кристаллов гидрата, их промывку и разложение с образованием пресной воды и газа, причём в качестве газа-гидратообразователя используют растворимый в воде газ-двуокись углерода, а сам процесс гидратообразования осуществляют в интервале температур 275- 279⁰ К и при давлениях 1400-2500 кПа.

Технологическая схема деминерализации приведена на рис.2 Здесь отражены всевозможные процессы. На основе этого разработана модернизированная технологическая схема установки.

Разработанная схема усовершенствованной установки отличается тем, что в качестве источника для образования гидратов CO₂ предполагается использовать сжатую под давлением или сжиженную двуокись углерода, что существенно упрощает конструкцию.

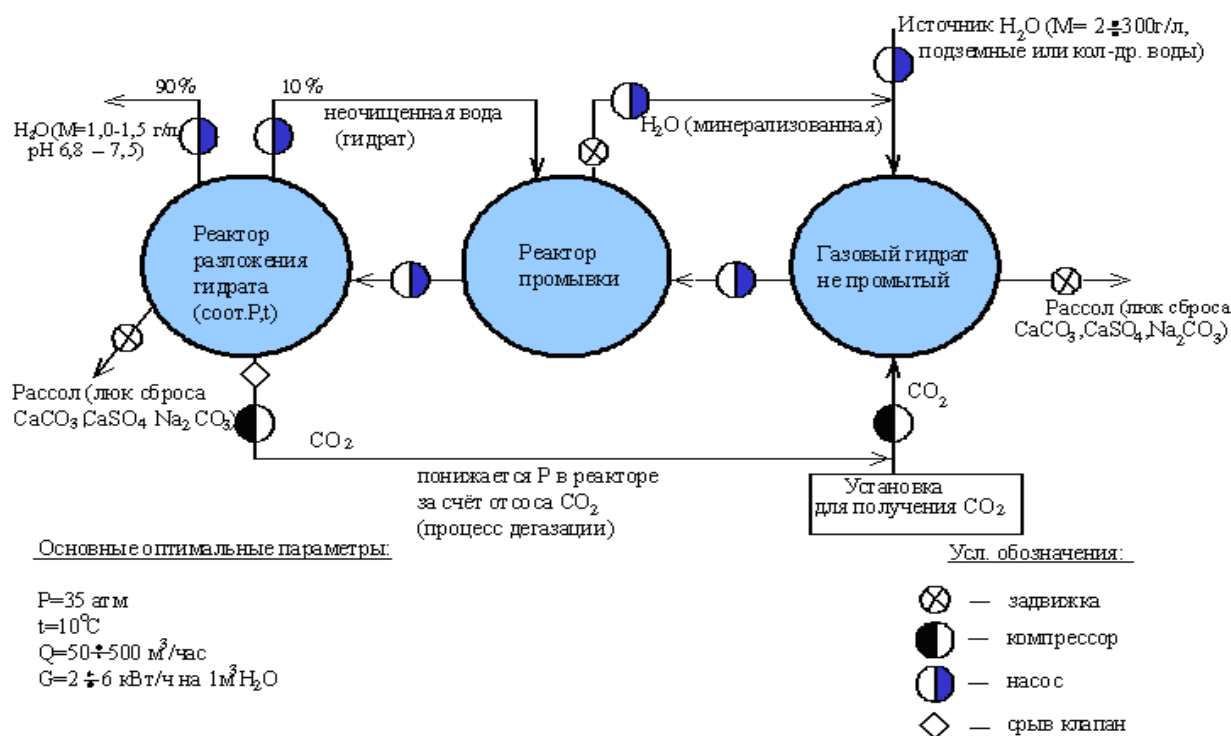


Рисунок 2- Технологическая схема способа деминерализации вод

Еще одна особенность предложенного модернизированного решения – его универсальность.

Поэтому деминерализации могут быть приняты подземные, коллекторно-дренажные, озерные и иные сточные воды весьма широкого спектра показателей: pH 3-12; минерализации – от 2-3 до 200-300 г/л (кстати в апреле 2009г. засоление вод Восточного Арала достигло 253г/л [24]); она обладает селективностью, т.е. тип загрязнений – как неорганический, так и органический.

Конечным продуктом деминерализации является пресная вода. Гидратная технология предусматривает следующие требования к ней: pH 6,8+7,5; сухой остаток — не выше 1,0-1,5 г/л; по химическому, бактериальному составу,

содержанию взвесей и физическим свойствам вода соответствует действующим нормативам. Как известно воды минерализацией от 0,7 до 2,0 г/л считаются хорошими по качеству для орошения [26]. Проектная мощность промышленных установок от 50 до 500 м³/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деминерализация коллекторно-дренажных, подземных и озёрных вод рассматривается как наиболее кардинальный вариант решения проблемы их регенерации, утилизации и повышение водоустойчивости регионов.

Предложенный эколого-экономичный способ газогидратной технологии деминерализации вод соответствует современному уровню науки и техники, повышает безопасность работ, снижает дефицитность газо-гидратообразования, а также энергоёмкость и повышает технологичность процессов: ускоряет образование гидратов и расширяет интервал положительных температур гидратообразования. Данное решение проблемы объективно востребовано как обществом, так и природой.

Одним словом, мы надеемся, что технология опреснения на основе гидратов будет экологически чистой, недорогой и широко используемой технологией опреснения в ближайшем будущем [28].

Мы считаем, что это время уже наступило.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Абирова, А.А., Галустян, А.Г., Сидоренко, О.Ф. (2003). Подземные воды – значительный резерв в повышении водообеспеченности орошаемых земель Узбекистана // Сб. науч. трудов «САНИИРИ». – Ташкент, - С. 62-68.
2. Алиханов, Б.Б. (2007). Выступление Председателя Государственного Комитета Республики Узбекистан по охране природы // Экологический вестник Узбекистана. – Ташкент, - № 11 (80). – С. 6-8.
3. Безднина, С.Я. (2006). Концепция экологически безопасного функционирования систем водопользования в АПК. В кн.: Методы и технологии комплексной мелиорации и экосистемного водопользования // Научное издание ВНИИГиМ РАСХН. – Москва, - С .132 – 280.
4. Борисов, В.А., Вавленко, Л.И., Мусаева, Т.П., Султанова, Д.Г. (2002). Индексная оценка качества питьевых подземных вод Узбекистана. В кн.: Проблемы питьевого водоснабжения и экологии. – Ташкент.: Университет, – С. 83 – 91.
5. Гранкин, Ю., Рыбинцев, Ю. (2002). Технология подготовки высокоминерализованных дренажных вод для орошения // Материалы международного семинара ИКАРДА. – Тараз: ИЦ «АКВА», - С.118 – 129.

6. Истомина, В.А. (1998). Перспективные направления в технологии предупреждения газовых гидратов // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, Т. 6. № 1. С. 83 – 92.
7. Истомина, В.А. (1999). О возможности перегрева гидратов природных газов и других водосодержащих кристаллических структур// Журн. физ. химии. - Москва, Т. 73, № 11. С. 2091-2095.
8. Каримов, А., Мирзаджанов, К., Исаев С. (2002). Повышение продуктивности использования водных ресурсов на уровне фермерских хозяйств // Материалы международного семинара ИКАРДА. - Тараз: ИЦ «АКВА», - С.38 – 49.
9. Карпенко, Н.П. (2004). Повышение экологической надежности функционирования мелиоративных систем // Мелиорация и водное хозяйство. - Москва, - №5. – С.30 – 32.
10. Кирейчева, Л.В. (1999). Дренажная система на орошаемых землях: прошлое, настоящее, будущее. – М.: ВНИИГиМ, – 184 с.
11. Коренева, Л.А., Адылова, М.К. (2003). Адсорбционная технология опреснения дренажной воды // Сб. науч. трудов «САНИИРИ». – Ташкент, - С.116-120.
12. Кузнецов, Ф.А., Истомина, В.А., Родионова, Т.В. (2003). Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. – Москва, – т. XLVII. - № 3. – С. 5 – 18.
13. Макогон, Ю.Ф., Хольсти, Дж. С. (2003). Вискерные кристаллы газогидратов // Рос. хим. журн. – Москва, – т. XLVII. - № 3. – С. 43 – 48.
14. Манаков, А.Ю., Дядин, Ю.А. (2003). Газовые гидраты при высоких давлениях // Рос. хим. журн. – Москва, – Т. XLVII. № 3. С. 28 – 42.
15. Мурадов, Ш.О. (2001). Гидроэкология субаридной зоны. // Экологический вестник. - Ташкент, - № 3. – С. 8-10.
16. Мурадов, Ш.О. (2002). Гидроэкологический способ утилизации сточных вод // Экологический вестник. – Ташкент, - № 3. – С. 34 – 35.
17. Мурадов, Ш.О. (2005). Экологический способ деминерализации вод // Экология и промышленность России. - Москва, – январь. – С. 18 – 19.
18. Мурадов, Ш.О., Валуконис, Г.Ю. (2000). Способ деминерализации коллекторно-дренажных вод. Патент Узб. ИДР № 04339,
19. Патент США № 2904511, кл. 210-59
20. Прохоров, А.Ю., Сухаревский, Б.Я., Васюков, В.Н., Леонтьева, А.В. (1998). Квазиаморфное состояние метаногидрата // Журн.структ. химии. - Москва, Т. 39. № 1. С. 86-91.

21. Трешкин, С.Е., Кузьмин, Ж.В. (2010). Восстановление деградированных земель Приаралья в условиях изменения климата // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – Москва, - № 1. – С. 79 – 82.
22. Хамраев, Н.Р., Денисов, Ю.М., Давранова, Н.Г., Азимбаев, С.А. (1997). Основы управления местными водными ресурсами пустынь (на примере Ц. Кызылкума). – Ташкент: АО «Агросаноатахбороти», – 130 с.
23. Шикломанов, А.И., Георгиевский, В.Ю. (2010). Проблемы изучения формирования и оценки изменений водных ресурсов и водообеспеченности в России // Метеорология и гидрология. - Москва: - № 1. - С.23 – 32.
24. Istomin, V.A., Derevyagine, A.M., Seleznev, S.V. (2002). Proceedings of the 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokogama (Japan), May 19-23, p. 439-443.
25. Suga, H.J., Yamamuro, O. (1989). Thermal Analysis, v. 35, p. 2025 – 2064
26. Oakes, D.B. (1977). Use of idealized models in predicting the pollution of water supplies due to leachate from land fill sites. Groundwater Qual., Mesur. Predict. And Prat. Paper and Proc. Water Res. Cent. Conf., Reading, Medmenhat-Stevenage, pp. 611 – 623.
27. Nordstrand, J., Dutta, J. (2021). Design principles for enhanced up-scaling of flow-through capacitive deionization for water desalination. [Desalination Volume 500](https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114842), 114842 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114842>
28. Zheng, J., Cheng, F., Li, Yu., Lü, X., Yang M. (2019). Progress and trends in hydrate based desalination (HBD) technology: A review. [Chinese Journal of Chemical Engineering Volume 27, Issue 9, Pages 2037-2043. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.017](https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.017)