

Краткие сообщения / Brief reports Оригинальная статья / Original article УДК 628.4.002.8:662.7 DOI: 10.18470/1992-1098-2017-4-192-197

ОБЕСФЕНОЛИВАНИЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПЕРЕД СБРОСОМ В ОТКРЫТЫЕ ВОДОЕМЫ

¹Джабраил Р. Чалаев, ²Нариман Д. Чалаев*

¹ОАО «Геотермнефтегаз», Махачкала, Россия

²Управление Росприроднадзора по РД, Махачкала, Россия,
пarimanchalaev@mail.ru

Резюме. Цель. Обесфеноливание геотермальных вод перед сбросом в открытые водоемы. Методы. Предложены технологические решения для утилизации отработанных геотермальных фенолсодержащих вод путем использования озона и активированного угля для решения вопросов их очистки. Оценка эффективности предложенных технологий осуществлена с получением натурных и экспериментальных физико-химических данных. Результаты. В последние годы в России наблюдается уменьшение объемов и сокращение областей использования высокопотенциальных геотермальных ресурсов, содержащих в своем составе фенолы. Проведены исследования по очистке фенолсодержащих геотермальных вод Кизлярского, Тернаирского и других месторождений Республики Дагестан, в зависимости от дозы озона, времени озонирования, температуры воды и рН. Показано, что после комбинированной очистки с применением озона и активированного угля фенолсодержащие до 15 мг/л отработанные термальные воды можно сбрасывать в открытые водоемы без ущерба окружающей среде. Заключение. Решение вопросов утилизации отработанных фенолсодержащих геотермальных вод позволит вовлечь в хозяйственную деятельность огромные запасы уже пробуренных геотермальных вод будет гораздо ниже, чем потенциал с использованием природного газа или других теплоносителей для обогрева воды.

Ключевые слова: геотермальная вода, обесфеноливание, озонирование, активированный уголь, открытый водоем.

Формат цитирования: Чалаев Д.Р., Чалаев Н.Д. Обесфеноливание геотермальных вод перед сбросом в открытые водоемы // Юг России: экология, развитие. 2017. Т.12, N4. С.192-197. DOI: 10.18470/1992-1098-2017-4-192-197

DEPHENOLIZATION OF GEOTHERMAL WATERS BEFORE DISCHARGING INTO SURFACE WATERS

¹Dzhabrail R. Chalaev, ²Nariman D. Chalaev*

¹Geotermneftegaz JSC, Makhachkala, Russia

²Department of Federal Service for Supervision of Natural Resource Usage,
Republic of Dagestan, Makhachkala, Russia,
narimanchalaev@mail.ru

Abstract. *Aim.* Dephenolization of geothermal waters before discharging into open reservoirs. *Methods*. Technological solutions are proposed for utilization of spent geothermal phenol-containing waters by using ozone and activated carbon for solving the purification problems. The evaluation of the efficiency of the proposed technologies is carried out with obtaining of the field and experimental physical and chemical data. *Results*. In recent years, Russia has seen a decrease in volumes and a reduction in the use of high-potential geothermal resources containing phenols. Studies have been carried out on the purification of phenol-containing geothermal waters of the Kizlyar, Ternair and other deposits of the Republic of Dagestan, depending on the dose of ozone, the time of ozone treatment, water temperature and pH. It has been shown that, after combined treatment using ozone and activated carbon, spent thermal waters containing phenol up to 15 mg/l can be discharged into open reservoirs without damage to the environment. *Conclusions*. Solving the problems of utilization of spent phenol-containing geothermal water will allow involving huge reserves of geothermal already drilled wells in the economic activity. At the same time, the cost of the heat potential of thermal waters will be much lower than using natural gas or other heat carriers.



Keywords: geothermal water, dephenolization, ozone treatment, activated carbon, open reservoir.

For citation: Chalaev D.R., Chalaev N.D. Dephenolization of geothermal waters before discharging into surface waters. *South of Russia: ecology, development.* 2017, vol. 12, no. 4, pp. 192-197. (In Russian) DOI: 10.18470/1992-1098-2017-4-192-197

ВВЕДЕНИЕ

Россия располагает большими геотермальными ресурсами, энергия которых на порядок превышает весь потенциал органического топлива.

Тепловой потенциал ресурсов геотермальной энергии России равен 1702 трлн.т.у.т. [1].

Широкое использование геотермальных вод для целей теплоснабжения в основном сдерживается нерешенностью экологических проблем.

Кроме того, до конца не решены вопросы коррозии и солеотложений в минерализованных геотермальных водах [2; 3]. В связи с этим в настоящее время в теплоэнергетике используются двухконтурные системы с использованием теплообменников для подогрева водопроводной воды термальными водами. Однако и применение двухконтурных систем не привело к улучшению экологической обстановки. Зачастую, после

теплообменников отработанные термальные воды сбрасываются в естественные водоемы с температурой 40-50°C.

Невысокий уровень использования разведанных запасов геотермальной энергии объясняется некоторыми факторами, характеризующими эту отрасль.

К ним относятся:

- большие затраты на бурение геотермальных скважин;
- проблемы утилизации отработанного теплоносителя, имеющего в своем составе ряд токсичных веществ, значительно превышающих предельно-допустимые концентрации (ПДК);
- коррозионно-агрессивные свойства геотермальных вод и склонность к отложению нерастворимых солей;
- трудности передачи геотермальных вод на значительные расстояния.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее эффективной областью применения геотермальных вод на сегодняшний день является теплотехника: отопление, горячее и техническое водоснабжение объектов различного назначения, с использованием ранее пробуренного фонда геотермальных скважин, решив при этом вопросы экологии.

В Научно-производственном центре «Подземгидроминерал» накоплен большой опыт очистки высокоминерализованных геотермальных вод от органических и других загрязнителей перед сбросом в открытые водоемы [4-7]. Кроме этого были разработаны эффективные методы борьбы с коррозией и солеотложениями [8-9].

В настоящее время возникают перспективы расширения использования геотермальных ресурсов в хозяйственной деятельности, основными из которых являются:

широкое использование ранее пробуренных хорошо сохранившихся скважин;

- широкое применение ГЦС (геотермальных циркуляционных систем) с закачкой отработанного флюида обратно в пласт, где это возможно;
- использование эффективных методов очистки отработанных геотермальных вод от вредных ингредиентов, превышающих ПДК;
- применение разработанных методов и технологий борьбы с коррозией и солеотложением;
- использование низко потенциального геотермального флюида, не содержащего фенолов в своем составе, с применением тепловых насосов.

Основными загрязнителями высокопотенциальных геотермальных вод являются фенолы, содержание которых находится в пределах $0.01-15~{\rm Mr/n}$ при ПДК $_{{\rm рыб.xos.}}$ - $0.001~{\rm Mr/n}$. Поэтому в некоторых случаях ставится под сомнение сама возможность эксплуатации целых геотермальных месторождений, содержащих фенолы в своем составе.

Как показали проведенные нами исследования и литературный обзор [1-9], основными эффективными методами очистки геотермальных вод от фенолов являются озонирование, электрохимическая очистка и адсорбция.

По результатам исследований геотермальных вод Тернаирского, Кизлярского, Ханкальского, Майкопского, Казьминского и др. месторождений при обработке озоном и последующей сорбцией на активированном угле установлено, что обеспечивается глубокая очистка этих вод от фенолов. Однако, без дополнительной доочистки на ак-

тивированном угле, невозможно одним озонированием довести норму фенолов до $\Pi Д K_{\text{рыб.хоз.}}.$

При этом степень очистки геотермальных вод от фенолов зависела от дозы озона, времени озонирования, температуры и рН воды. Оптимальная доза озона при очистке от фенолов составляла 5-6 мг на 1 мг фенола.

На рис. 1 показана зависимость эффективности очистки геотермальных вод скв. 5-Т Кизляр и скв. 32-Т Тернаир, содержащих в своем составе фенолы 1,1 и 14,0 мг/л соответственно от дозы озона.

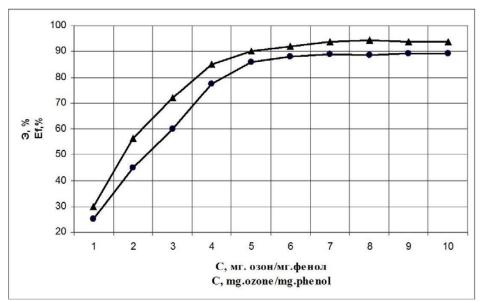


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки от дозы озона (● - Скв. 5-Т; ▲ - Скв. 32-Т)

Fig. 1. Dependence of the effectiveness of purification on the dose of ozone (• - Well 5-T; ▲ - Well 32-T)

Дальнейшее увеличение дозы озона до 10 и более мг на 1 мг озона не приводило к уменьшению концентрации фенолов. Аналогичная картина наблюдается и для других фенолсодержащих термальных вод.

Для изучения зависимости кинетики окисления фенолов при озонировании от температуры нами были проведены эксперименты в термостате, где пробы термальных вод с температурой от 20 до 90°С обрабатывали в течение 10 минут при дозе озона 5 мг на 1 мг фенола.

На рис. 2 приведена зависимость степени очистки термальной воды скв. 5-T

Кизляр и 32-Т Тернаир от температуры волы.

Из рисунка следует, что эффективность очистки зависит от температуры. Это связано с тем, что растворимость озона уменьшается при понижении или повышении температуры от оптимальной. Наибольшая степень очистки достигается при температуре около 30°С. При более высокой температуре требуется увеличение дозы озона для получения одинакового эффекта, что обусловлено, прежде всего, уменьшением растворимости озона при повышении температуры.



Степень очистки термальной воды зависела также от продолжительности озонирования. При одинаковых дозах озона эффективность очистки увеличивалась с уве-

личением времени озонирования до 10 минут. Дальнейшее увеличение времени озонирования не давало существенного эффекта.

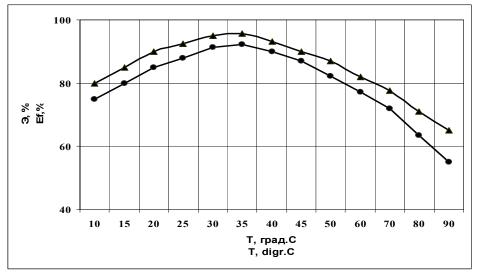


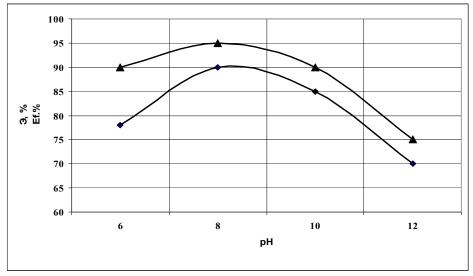
Рис. 2. Зависимость эффективности обесфеноливания от температуры (● - Скв. 5-Т; ▲ - Скв. 32-Т)

Fig. 2. Dependence of the efficiency of dephenolation on temperature (● - Well 5-T; ▲ - Well 32-T)

Для выявления влияния рН на процесс озонирования нами были проведены эксперименты с искусственным изменением рН геотермальной воды (подкислением, подщелачиванием).

На рисунке 3 показано влияние pH воды на эффективность очистки от фенолов

термальных вод скважин 5-Т и 32-Т. Как видно из полученных данных, максимальная эффективность очистки наблюдается при рН=8. Уменьшение или увеличение рН воды приводило к падению степени очистки. Это было связано с тем, что растворимость озона в воде при рН=8 была максимальной.



Puc. 3. Зависимость степени очистки от pH (• - Скв. 5-Т; ▲ - Скв. 32-Т) *Fig. 3.* Dependence of the degree of purification on pH (• - Well 5-T; ▲ - Well 32-T)



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненных нами многолетних лабораторных и натурных исследований, а также литературных данных установлено:

- целесообразность использования комбинированного метода озонирования и сорбционной технологии на активированных углях различных марок для эффективной очистки высокоминерализованных геотермальных вод от фенолов и др. органических веществ;
- степень очистки этих вод зависела от дозы озона, времени озонирования, температуры и рН воды;
- очищенные данным методом отработанные геотермальные воды можно сбрасывать в естественные водоемы, предварительно разработав и согласовав в контролирующих органах нормативы допустимых сбросов (НДС).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Богуславский Э.В. Использование геотермальной энергии для целей теплоснабжения. URL: http://www.baltfriends.ru/node/67 (дата обращения: 13.11.2016).
- 2. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика: проблемы, ресурсы, технологии. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- 3. Чалаев Д.Р., Чалаев Н.Д. Коррозионная стойкость металлов и сверхпластичных сплавов в термальных водах // Мониторинг. Наука и технологии. 2012. N4. C. 93–97.
- 4. Чалаев Д.Р., Гусейнов В.К. Озонная очистка термальных вод // Газовая промышленность. 1995. N10. C. 18–22.
- 5. Омаров М.А., Чалаев Д.Р. Методы очистки отработанных геотермальных вод // Газовая промышленность. 1998. N2. C. 67–69.

- 6. Омаров М.А., Гаджидадаев И.Г., Чалаев Д.Р., Гаджиханов М.М., Алексеева Л.П., Драгинский В.Л. Очистка и утилизация геотермального сырья // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. Т.1, N2. С. 17–21.
- 7. Чалаев Д.Р., Чалаев Н.Д. Комбинированное обесфеноливание геотермальных вод // Геология и полезные ископаемые Кавказа. Сб. научных трудов Института геологии ДНЦ РАН. Махачкала, 2011, вып. 57. С. 270–271.
- 8. Натанов Н.Х., Чалаев Д.Р., Алклычев М.М., Магомедов М.А. Способ обработки воды. АС N1330075 СССР, 1987.
- 9. Натанов Н.Х., Чалаев Д.Р., Магомедов М.А., Керимханов Э.А. Предупреждение отложений карбоната кальция в системах геотермального теплоснабжения // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. 1988. N1. C.18–22.

REFERENCES

- 1. Boguslavsky E.B. *Ispol'zovanie geotermal'noi energii dlya tselei teplosnabzheniya* [Use of geothermal energy for heat supply purposes]. Available at: http://www.baltfriends.ru/node/67 (accessed: 13.11.2016).
- 2. Alkhasov A.B. *Geotermal'naya energetika: problemy, resursy, tekhnologii* [Geothermal energy: problems, resources, technologies]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2008. 376 p. (In Russian)
- 4. Chalaev D.R., Chalaev N.D. Corrosion resistance of metals and superplastic alloys in thermal waters. Monitoring. Nauka i tekhnologii [Monitoring. Science and technology]. 2012, no. 4. pp. 93–97. (In Russian)
- 5. Chalaev D.R., Guseynov V.K. Ozone purification of thermal waters. Gazovaya promyshlennost' [GAS Industry of Russia]. 1995, no. 10. pp. 18–22. (In Russian)
- 6. Omarov M.A., Chalaev D.R. Methods for purification of spent geothermal waters. Gazovaya promyshlennost' [GAS Industry of Russia]. 1998, no. 2. pp. 67–69. (In Russian)

- 7. Omarov M.A., Gadzhidadaev I.G., Chalaev D.R., Gadzhikhanov I.M., Alekseeva L.P., Draginsky V.L. Treatment and Utilization of Hydromineral Raw Materials. Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika [Water Supply and Sanitary Technique]. 2005, vol. 1, no. 2. pp.17–21. (In Russian)
- 8. Chalaev D.R., Chalaev N.D. Combined dephenolation of geothermal waters. In: *Geologiya i poleznye iskopaemye Kavkaza* [Geology and mineral resources of the Caucasus]. Makhachkala, 2011, iss. 57. pp. 270–271. (In Russian)
- 9. Nathanov N.Kh., Chalaev D.R., Alklychev M.M., Magomedov M.A. *Sposob obrabotki vody* [Method of water treatment]. Patent USSR, no. 1330075, 1987.
- 10. Natanov N.Kh., Chalaev D.R., Magomedov M.A., Kerimkhanov E.A. Prevention of deposits of calcium carbonate in geothermal heat supply systems. Izvestiya Severo-Kavkazskogo nauchnogo tsentra vysshei shkoly [Izvestiya of the North Caucasian Scientific Center of Higher Education]. 1988, no. 1. pp.18–22. (In Russian)



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ Принадлежность к организации

Джабраил Р. Чалаев – кандидат физикоматематических наук, зам. Генерального директора ОАО «Геотермнефтегаз», г. Махачкала, Россия, e-mail: chalaev1946@mail.ru

Нариман Д. Чалаев* – Заместитель Руководителя Управления Росприроднадзора по РД, 367015, Россия, г. Махачкала, пр. Шамиля, 66а, e-mail: narimanchalaev@mail.ru

Критерии авторства

Джабраил Р. Чалаев – постановка задачи, проведение экспериментальных исследований. Нариман Д. Чалаев – отбор проб, проведение экспериментальных исследований. Авторы в равной степени участвовали в написании рукопись и несут ответственность при обнаружении плагиата, самоплагиата и других неэтических проблем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 29.06.2017 Принята в печать 02.08.2017

AUTHORS INFORMATION Affiliations

Dzhabrail R. Chalaev – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Deputy General Director of Geotermneftegas JSC Makhachkala, Russia,

e-mail: chalaev1946@mail.ru

Nariman D. Chalaev* – Deputy Head of the Department of Federal Service for Supervision of Natural Resource Usage, Republic of Dagestan 367015, Russia, Makhachkala 66a Shamilya st.,

e-mail: narimanchalaev@mail.ru

Contribution

Dzhabrail R. Chalaev formulated the problem, conducted experimental studies. Nariman D. Chalaev carried out sampling, conducted experimental studies. All authors equally participated in writing of the article and are responsible for avoiding the plagiarism, self-plagiarism or any other unethical issues.

Conflict of interest

The authors state that there is no conflict of interest.

Received 29.06.2017 Accepted for publication 02.08.2017