

УДК 628.165.08

Мурадов Шухрат Одилевич, доктор технических наук, профессор

Тураев Улугбек Муртазоевич, ассистент

Каршинский инженерно-экономический институт, Узбекистан, г.Карши
Кашкадарьинской области.

ДЕКАРБОНИЗИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОД

Аннотация Обоснована декарбонизированная газогидратная технология получения дополнительных водных ресурсов путем их деминерализации. Приводится обзор истории и методик исследований газовых гидратов. На основании ретроспективного анализа существующих технологий деминерализации вод, разработан наиболее эколого-экономичный способ, основанный на физико-химических процессах. Доказана эффективность наиболее усовершенствованной конструкции способа деминерализации вод. Катализатором образования газового гидрата явилась барбатажно-цилиндрическая колонна, перемешивающее устройство и система азотного охлаждения. Подтверждено технико-экономическое преимущество над известными методами.

Ключевые слова: деминерализация, газогидратная технология, подземные, коллекторно-дренажные, озерные и морские воды.

Abstract. The decarbonized gas hydrate technology for obtaining additional water resources through their demineralization is substantiated. A review of the history and methods of gas hydrate research is provided. Based on a retrospective analysis of existing water demineralization technologies, the most environmentally-economical method based on physical and chemical processes has been developed. The effectiveness of the most advanced design of the water demineralization method has been proven. The catalyst for the

formation of gas hydrate was cylindrical bubble columns, a mixing device and a nitrogen cooling system. The technical and economic advantage

Keywords: demineralization, gas hydrate technology, underground, collector-drainage, lake and sea waters.

Введение

Дефицит пресной воды ощущается в мире на территории 40 стран, расположенных главным образом в аридных, а также засушливых областях и составляющих около 60% всей поверхности земной суши (по расчетам, к началу 21 в. достигнет $120-150 \times 10^9 \text{ м}^3$). 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 [1]. В настоящее время более 2,5 миллиарда человек живут в населенных пунктах, которые испытывают острую нехватку воды [2]. Проблема нарастающего дефицита пресной воды благоприятного состава признана проблемой международного значения [3]. Этот дефицит может быть покрыт утилизацией соленых вод после деминерализации, объективно востребованное как обществом, так и природой. Искусственное опреснение соленых вод перспективно. Наибольших успехов в этой области достигло Государственное управление по использованию соленых вод США [4].

Недостаток пресной воды может быть ликвидирован и подачей её по трубопроводам или каналам из районов, в которых она имеется в избытке. Однако при значительном удалении пресноводных источников опреснение солёной воды на месте стоит дешевле пресной воды, поступающей по водоводам. По оценкам специалистов, при водопотреблении до $1000 \text{ м}^3/\text{сут}$ опреснение солёной воды на месте выгоднее, чем подача пресной воды на расстояние больше 40-50 км, при водопотреблении $100000 \text{ м}^3/\text{сут}$ — выгоднее, чем подача пресной воды на расстояние, больше 150-200 км. В

высокоразвитых странах – США, Япония, Голландии – уже применяются подобные технологии.

1 Методики и объект исследования

Все существующие технологии очистки и деминерализации подземных, сточных, включая коллекторно-дренажные 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 (флотация, экстракция, адсорбция, коагуляция, диализ, обратный осмос и др.). 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.

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, что и явилось объектом исследования

1.1 Ретроспективный анализ газовых гидратов

Как отмечают Ф.А. Кузнецов и другие [5], 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 . Далее французские физики Атаназ Пельтье и Карстен получили гидрат хлора (1785-1786). Однако они полагали, что имеют дело с твердым хлором. 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 П. Виллар с 1888 г. В эти же годы разрабатываются методы определения состава газовых гидратов (французские физико-химики Анри Луи Ле Шателье и др.). Последующие исследования были проведены многими учеными [6-25].

В последние годы в Китае Гуо с соотрд.; в Японии Хонда, Учида, Эбинума, Нарита, Танака и др.; в Дании Расмуссен с соотрд.; в США Слоан с соотрд., Холдер с соотрд., Ю.Ф.Макогон и др.; в Канаде группа Рипмистера, группа Бишну, Энглезос и др.; в Великобритании группа Тохиди с сотрудниками [5] и в других странах [7; 11; 13-17; 25] были продолжены работы в этом направлении.

Дальнейшие исследования газовых гидратов (вплоть до начала тридцатых годов XX века) носили чисто академический характер. И основная причина этого, по-видимому, заключалась в том, что газовые гидраты не находили применения в промышленных технологиях. Только после начала развития газовой промышленности изучение газовых гидратов получило практический толчок, так как возникла необходимость разработки методов предупреждения их образования и скопления в трубопроводах и аппаратах при добыче и транспорте газа.

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 [5].

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 (деминерализация воды, разделение газов, рассеяние туманов, облаков 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 [26]. Подземные воды глубокого залегания засолены и могут быть задействованы только при условии их опреснения [27].

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: 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 [28]. Как отмечают Л.А.

Коренева и М.К.Адылова, ... опреснительные технологии требуют использования дорогостоящих оборудования и материалов, следовательно, проблема разработки дешёвых технологий весьма актуальна [29]. При сравнении технико-экономических параметров различных способов, самой эколого-экономичной технологией явилась газогидратная [табл].

Таблица

№	Наименование способов	Минерализация опресняемой воды, г/л	Производительность, м ³ /час	Удельные энергозатраты на 1 м ³ воды, кВт ч/м ³	Стоимость 1 м ³ деминерализованной воды, сум (01.04.2024 г.)	Стоимость 1 м ³ пресной питьевой воды, сум (01.04.2024г.)
1	Газогидратная технология	2-3÷500	50-500	2-6	1800-5400	Для бюджетных организаций 6000 для оптовых организаций 10000
2	Обратный осмос	2÷36	0,005-50	2-2,5	1800-2250	
3	Электродиализ	2÷36	0,05	3-6,5	2700-5850	
4	Термическое обессоливание	Не зависит от минерализации воды	1-12	5,5-25	4950-22500	
5	Вымораживание	Не зависит от минерализации воды	20	9,2-10	8280-9000	
6	Дистиляция	Не зависит от минерализации воды	0,06	До 18	До 16200	

Суть этой технологии состоит в том, что при контакте газогидратообразователя 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 «Coppers» в качестве газа-гидратообразователя используют пропан [29].

Низкая энергоёмкость гидратной технологии деминерализации природных и сточных вод базируется на том, что основной процесс протекает в температурной интервале 0-10⁰С.

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 растворимы 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 [30] 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 0⁰С). 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 СО₂). Во-вторых, Δ Н₁ для двуокиси углерода равно 59,9 кДж/моль, что в 2 раза ниже, чем для пропана. В-третьих, гидрат двуокиси углерода образуется в наиболее широком интервале положительных температур. Для СО₂ 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 СО₂ 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. Если пропан может быть получен из горючих подземных и попутных нефтяных газов, то источником СО₂ являются газы топочные, металлургические, хлебопекарного производства, спиртового брожения и др.

Формула гидрата двуокиси углерода изменяется от СО₂·6Н₂О до СО₂·17Н₂О (при давлениях до 70 МПа). Нижняя квадрупольная точка системы СО₂+Н₂О (газ-гидрат-лёд) характеризуется следующими параметрами: Т=273,1⁰ К; Р=1250 кПа, а верхняя квадрупольная точка (газ-гидрат-вода-жидкий гидратообразователь) – параметрами: Т=283,1⁰ К, Р=4490 кПа. При нормальном атмосферном давлении (Р=101,3 кПа) равновесная температура существования гидрата Т=218,1⁰ К (-55⁰С).

Для реализации разработанного способа важное значение имеют Р-Т-условия гидратообразования, так как они определяют режимные характеристики технологического процесса деминерализации вод, а также выбор насосов, компрессоров и материалов конструктивных 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).

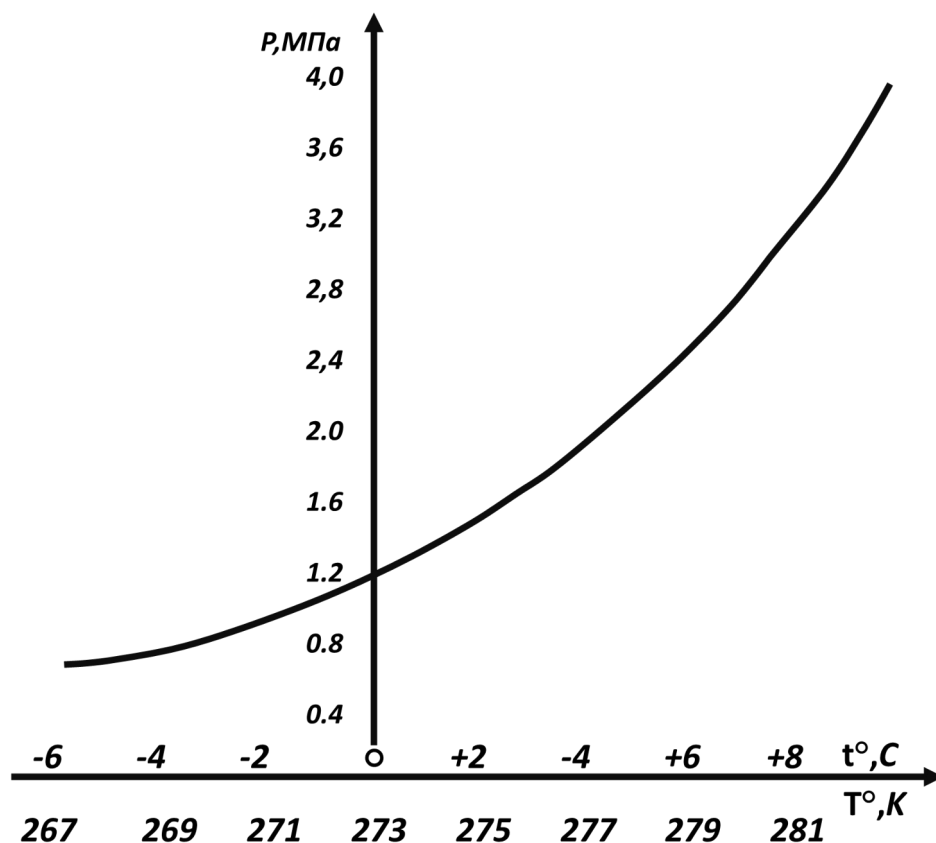


Рисунок 1. Условия образования гидрата двуокиси углерода в системе $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Поле выше кривой-область существования гидратов.

Исходя из экспериментальных данных, в качестве оптимального температурного интервала принят интервал от 275 до 279⁰ К, которому соответствуют равновесные давления гидратообразования от 1400 до 2500 кПа. Температурные интервалы 273,1 274,9⁰ К и 279,1 283,1⁰ К 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).

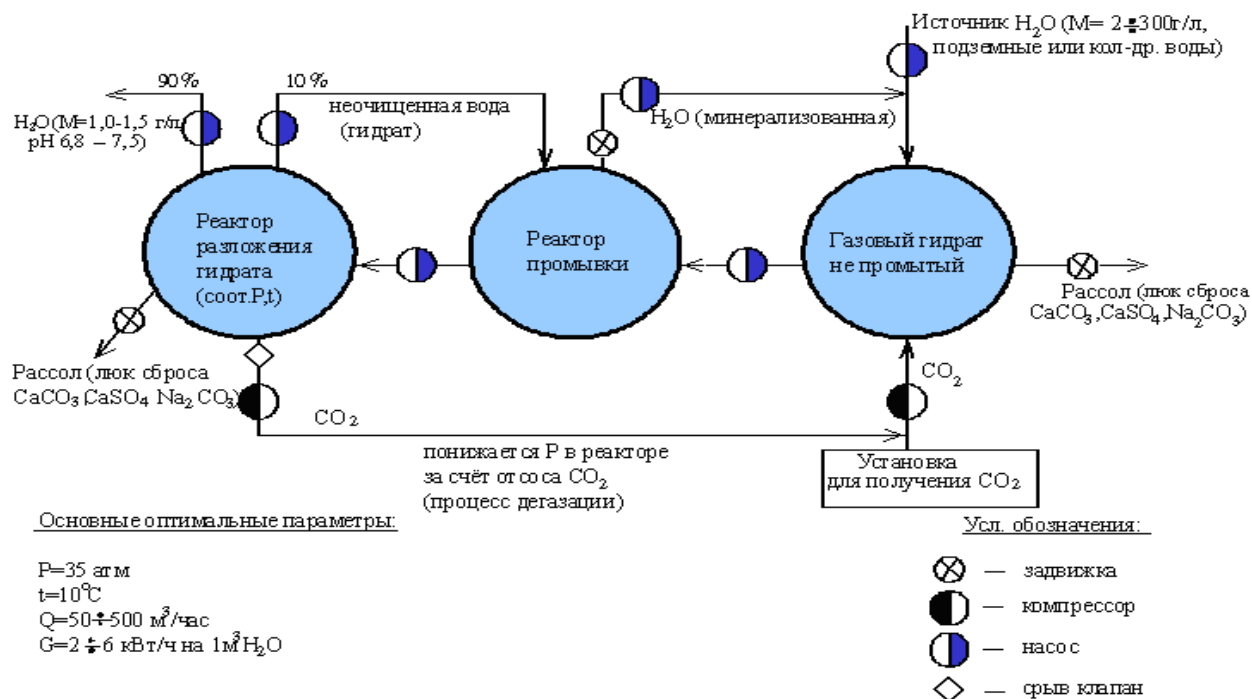


Рисунок 2. Технологическая схема способа деминерализации вод

Предлагаемый способ деминерализации 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. Дальнейшие исследования позволили разработать модернизированную технологию и новую установку [33] (рис. 3).

Способ деминерализации воды [рис.3], включающий получение в цилиндрической колонне (1) газового гидрата (3) при контактировании минерализованной воды (2) с сжатой под давлением или сжиженную двуокисью углерода, используемой в качестве газа-гидратообразователя, промывку газового гидрата (24) и его разложение с образованием

деминерализованной воды и газа (29), отличающийся тем, что подачу минерализованной воды (4) в цилиндрическую колонну (1) охлаждают азотной системой (6), для ускорения перемешивания газа-гидратообразователя с минерализованной водой производят барботирование и вращение устройством в виде ротора (18), а в реакторе для разложения газового гидрата (29) нагревают терморегулирующий теплообменник (31), причем система электроснабжения (34) получает электроэнергию от солнечной системы (35).

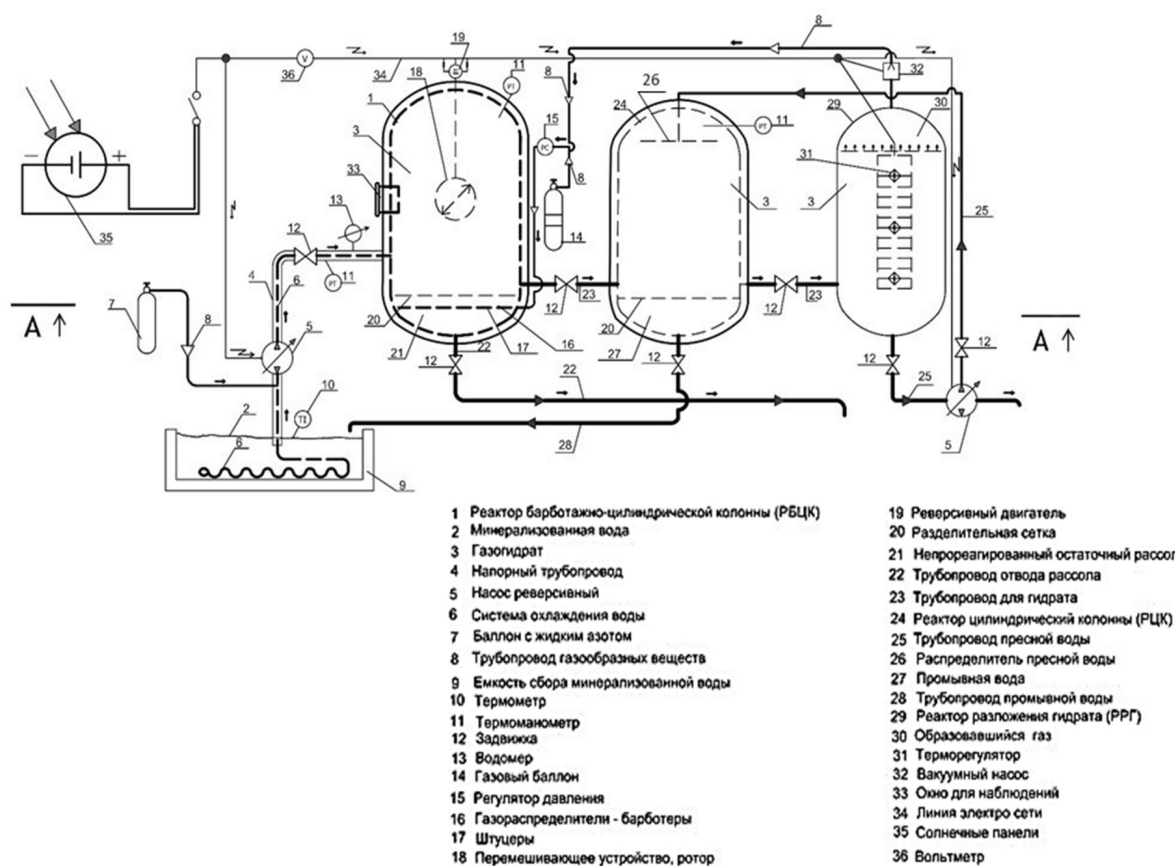


Рисунок 3. Модернизированная технологическая схема установки

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: рН 3÷12; минерализации – от 2-3 до 200-

300 г/л (кстати в апреле 2009г. засоление вод Восточного Арала достигло 253г/л [32]); она обладает селективностью, т.е. тип загрязнений – как неорганический, так и органический. Это означает, что для деминерализации вод, даже резко отличающихся по составу, могут быть использованы одни и те же типовые гидратные установки, а подземные и сбросные воды многих гидромелиоративных и коммунально-бытовых систем могут неограниченно объединяться в общий сток для их централизованной очистки.

Конечным продуктом деминерализации является пресная вода. Гидратная технология предусматривает следующие требования к ней: рН 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 [33]. Проектная мощность промышленных установок от 50 до 500 м³/ч.

Надо отметить, что одним из ярких объектов Мира, где востребовано применение данной технологии, является Центрально-Азиатский регион, где около 40% воды забранной из источников, участвует в формировании соленых дренажно-сбросных вод [32]. Описание перспективных ресурсоэкономичных технологий и технических средств для очистки дренажных и сбросных вод гидромелиоративных систем в СНГ приведены в каталоге [36].

Репрезентативным государством необходимости деминерализации соленых вод является Узбекистан, которое диктуется тем, что как отмечают В.А.Борисов и др., 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 [35]. Необходимость деминерализации соленых вод в одной из самых засушливых районов, которым является юг Узбекистана, объясняется 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 [36].

Заключение

1. Деминерализация вод рекомендуется как наиболее кардинальный вариант решения их утилизации.
2. Деминерализованные воды являются дополнительным ресурсом в повышении водообеспеченности отраслей экономики.
3. Разработанный усовершенствованный способ газогидратной технологии деминерализации вод соответствует современному уровню науки и техники, повышает безопасность работ, снижает дефицитность газо-гидратообразования, а также энергоемкость и повышает технологичность процессов: ускоряет образование гидратов и расширяет интервал положительных температур гидратообразования.
4. Экологичность данной технологии заключается в использовании одного из безопасного газа (СО₂) усиливающим метаболизм в организме человека, в декарбонизации за счет сокращения выброса, разрушающего озоновый слой и повышающий парниковый эффект, который влечет за собой глобальное потепление.

Литература:

1. Шикломанов А.И., Георгиевский В.Ю. Проблемы изучения формирования и оценки изменений водных ресурсов и

водообеспеченности в России // Метеорология и гидрология. - Москва: 2010. - № 1. - С.23 – 32.

2. Matthew E. Suss, Volker Presser. Water Desalination with Energy Storage Electrode Materials. Joule 2, 10–15, January 17, 2018 © 2017 Elsevier Inc.

3. Безднина С.Я. Концепция экологически безопасного функционирования систем водопользования в АПК. В кн.: Методы и технологии комплексной мелиорации и экосистемного водопользования // Научное издание ВНИИГиМ РАСХН. – Москва, 2006.- С .132 – 280.

4. Хамраев Н.Р., Денисов Ю.М., Давранова Н.Г., Азимбаев С.А. Основы управления местными водными ресурсами пустынь (на примере Ц. Кызылкума). – Ташкент: АО «Агросаноатахбороти», 1997. – 130 с.

5. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. журн. – Москва, 2003. – т. XLVII. - № 3. – С. 5 – 18.

6. Истомин В.А. Перспективные направления в технологии предупреждения газовых гидратов // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, 1998, Т. 6. № 1. С. 83 – 92.

7. Истомин В.А. О возможности перегрева гидратов природных газов и других водосодержащих кристаллических структур// Журн. физ. химии, 1999, Т. 73, № 11. С. 2091-2095.

8. Макогон Ю.Ф., Хольсти Дж. С. Вискерные кристаллы газогидратов // Рос. хим. журн. – Москва, 2003. – т. XLVII. - № 3. – С. 43 – 48.

9. Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. Газовые гидраты при высоких давлениях // Рос. хим. журн. – Москва, 2003. – Т. XLVII. № 3. С. 28 – 42.

10. Мурадов Ш.О. Гидроэкология субаридной зоны. // Экологический вестник.- Ташкент: 2001, - № 3. – С. 8-10.

11. Мурадов Ш.О. Опыт применения газовых гидратов очистки сточных вод промышленных предприятия. // Материалы международной конференции.: «Достижения биотехнологии и будущее человечества» Самарканд, 11 – 14 июня 2001- Самарканд: 2001. – С. 191 – 192.
12. Мурадов Ш.О. Орошение и улучшение эколого-мелиоративных условий Узб.// Экологический вестник. – Ташкент: 2001. - № 4. – С. 26 – 28.
13. Мурадов Ш.О. Гидроэкологический способ утилизации сточных вод // Экологический вестник. – Ташкент: 2002. - № 3. – С. 34 – 35.
14. Мурадов Ш.О. Экологический способ деминерализации вод // Экология и промышленность России.- Москва: 2005. – январь. – С. 18 – 19.
15. Мурадов Ш.О., Валуконис Г.Ю., Ёров У.Б., Газовые гидраты и газогидратные технологии. – Карши: «Насаф», 2000. – 82 с.
16. Прохоров А.Ю., Сухаревский Б.Я., Васюков В.Н., Леонтьева А.В. Квазиаморфное состояние метаногидрата // Журн.структ. химии, 1998, Т. 39. № 1. С. 86-91.
17. Istomin V.A., Derevyagine A.M., Seleznev S.V. Proceedings of the 4th international Conference on Gas Hydrates, Yokogama (Japan), May 19-23, 2002, p. 439-443.
18. Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. – 128 с.
19. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Недра, 1980. – 296 с.
20. Claussen W.F.J. Chem. Phys., 1951. V. 19. P. 259-260, 1425-1426.
21. Frost E.M., Deaton M.N. Gas Hydrates and their Relation to the Operation of Natural Gas Pipelines. N-Y.: Bur. Mines, 1942. - 219 p.
22. Pauling L., Marsh R.E. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 1952. V. 38. P. 112.
23. Stakelberg M., Miller H.R.Z. Elektrochem., 1954. Bd. 58. S. 23-39.

24. Tamman G., Krige J.R.Z. Anorg. Allg. Chem., 1925. V. 146 P. 179.
25. Suga H.J., Yamamuro O. Thermal Analysis, 1989, v. 35, p. 2025 – 2064
26. Кирейчева Л.В., Дубенок С.Н. Современная проблема мелиораций и пути их решения. Оптимизация использования дренажно-сбросных вод на орошаемых землях. М., 1992. Т.2 (99). С. 342-356.
27. Алиханов Б.Б. Выступление Председателя Государственного Комитета Республики Узбекистан по охране природы // Экологический вестник Узбекистана. – Ташкент, 2007. - № 11 (80). – С. 6-8.
28. Кирейчева Л.В. Дренажная система на орошаемых землях: прошлое, настоящее, будущее. – М.: ВНИИГиМ, 1999. – 184 с.
29. Коренева Л.А., Адилова М.К. Адсорбционная технология опреснения дренажной воды//Сб.научн.тр. САНИИРИ, Ташкент, 2003. С.116-120
30. Патент США № 2904511, кл. 210-59
31. Мурадов Ш.О., Валуконис Г.Ю. Способ деминерализации коллекторно-дренажных вод. Патент Узб. ИДР № 04339, 2000
32. Положительное решение о выдачи патента на изобретение. Способ деминерализации вод. №IAP 2023 0118 от 27.03.2024 г
33. Трешкин С.Е., Кузьмин Ж.В. Восстановление деградированных земель Приаралья в условиях изменения климата // Землеустройство, кадастр и мониторинг земель. – Москва: 2010. - № 1. – С. 79 – 82.
34. Oakes D.B. 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, 1976. Medmenhat-Stevenage, 1977, pp. 611 – 623.
35. Каталог перспективных ресурсоэкономичных технологий и технических средств для очистки дренажных и сбросных вод гидромелиоративных систем. М.: Россельхозакадемия. 2007. С.27-29.

36.Борисов В.А., Вавленко Л.И., Мусаева Т.П., Султанова Д.Г. Индексная оценка качества питьевых подземных вод Узбекистана//Проблемы питьевого водоснабжения и экологии. Ташкент:Изд-во»Университет», 2002. С. 83-91.

37. Абиров А.А., Галустян А.Г., Сидоренко О.Ф. Подземные воды- значительный резерв в повышении водообеспеченности орошаемых земель Узбекистан//Сб.науче.тр. «САНИИРИ», Ташкент, 2003. С.62-68.