

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.T.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМЙ КЕНГАШИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ - ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ТЎРАЕВ ТОЛИБ БОЗОРОВИЧ

**ИШЛАТИЛГАН ЭТАНОЛАМИНЛАР ЭРИТМАЛАРИНИ
ТОЗАЛАШ ВА УЛАР АСОСИДА КОМПОЗИЦИОН
АБСОРБЕНТЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2024

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Content of dissertation abstract of doctor of science (DSc)

Тўраев Толиб Бозорович

Ишлатилган этаноламинлар эритмаларини
тозалаш ва улар асосида композицион
абсорбентлар олиш технологияси3

Тураев Толиб Бозорович

Очистка отработанных растворов этаноламинов
и технология получения композиционных
абсорбентов на их основе 25

Turaev Tolib Bozorovich

Purification of waste solutions of ethanolamines
and technology for obtaining composite absorbents
based on them 47

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 51

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ - ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ТЎРАЕВ ТОЛИБ БОЗОРОВИЧ

**ИШЛАТИЛГАН ЭТАНОЛАМИНЛАР ЭРИТМАЛАРИНИ
ТОЗАЛАШ ВА УЛАР АСОСИДА КОМПОЗИЦИОН
АБСОРБЕНТЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.08 - Нефть ва газ кимёси ва технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2024

Фан доктори (DSc) диссертация мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясида B2021.2. DSc /Г162. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Тошкент кимё - технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.tkti.uz ва «Ziynet» ахборот таълими порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Икрамов Абдувахоб
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Юнусов Мирахмат Пўлатович
техника фанлари доктори, профессор

Адизов Бобиржон Замирович,
техника фанлари доктори.

Сайдахмедов Элёр Эгамбердиевич,
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

**Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат
техника университети**

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.Г.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2024 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳри, Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32. Тел.: (99871) 244-79-20; факс: (99871) 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz. Тошкент кимё-технология институти маъмурий биноси, 2-қават, анжумалар зали).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳри, Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2024 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2024 йил «__» _____ рақамли реестр баённомаси).

Туробжонов С.М.

Илмий даража берувчи илмий
кенгаш раиси, т.ф.д., академик

Кадиров Х.И.

Илмий даража берувчи илмий
кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

Рахмонбердиев Г.Р.

Илмий даража берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Жаҳонда қазиб олинаётган газларни олтингугурт бирикмалари водород сульфид, меркаптанлар, углерод олтингугурт оксиди, углерод сульфид ва углерод дикосидидан тозалаш учун абсорбцион-десорбцион усул қўлланилиб, бу жараёнда абсорбент сифатида этаноламинлардан моно- ва диэтанолламин, метилдиэтанолламинларнинг 25 - 30 % ли сувли эритмаларидан фойдаланилади. Табiiй газларни олтингугурт ва унинг бирикмаларидан тозалашда ишлатиладиган этаноламинларнинг абсорбцион хусусиятларини ошириш, таркиби ва ишлаб чиқариш технологиясини модификациялаш, уларни қайта тиклаш технологик режимларини мақбуллаштириш, абсорбентларнинг янги авлодини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда дунёда газни қайта ишлаш технологиялари ва материалларининг назарий асосларини ривожлантириш, бирламчи тозалаш технологик жараёнида ишлатилувчи абсорбентларни янги авлодини яратиш, ишлаб чиқаришнинг энергиятежамкор технологиясини қўллашга қаратилган чуқур тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бу борада абсорбентларнинг ишлатилиш муддатларини узайтириш, ишлатилган абсорбентларни қайта ишлаш соҳаларини аниқлаш, тўйинган ишлатилган абсорбентларни регенерациялашнинг энергия сарфни қисқартириш имконини берувчи кам босқичли технологияларини жадаллаштириш ва синовдан ўтказишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда углеродли материалларни қайта ишлаш тармоғида ишлаб чиқаришни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, модернизациялаш ва диверсификация қилиш, инновацион технологияларни кенг жорий этиш, ишлаб чиқарилаётган маҳсулот ҳажми ва сифатини ошириш ҳамда турларини кенгайтиришга йўналтирилган илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқди. Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида «саноатни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини чуқур қайта ишлаш, тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ўзлаштириш»¹ каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада газ тозалаш жараёнида ишлатилган тўйинган этаноламинларни регенерациялаш, маҳаллий хомашёлардан таркибида амин гуруҳи сақловчи фаоллаштирувчи қўшимчалар синтез қилиш, улар асосида композицион абсорбент олиш ва абсорбцион эритмани физик-кимёвий, ишчи хоссаларини яхшилаш ҳамда уни яна газ тозалаш жараёнига қайта қўллаш бўйича илмий-тадқиқот ишлари олиб бориш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-60-сон 2022 йил 28 январдаги «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, ПФ-2298-сон 2017 йил 11 февралдаги «2017-2019 йилларга буюм ва материалларни маҳаллийлаштириш дастури тўғрисида»ги,

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида».

ПФ-4891-сон 2017 йил 6 апрелдаги «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги, 2022 йил 10 октябрдаги ПҚ-388-сонли «Кимё ва газ-кимё саноатини стратегик ривожлантиришнинг мақсадли дастурини тасдиқлаш тўғрисида»ги ва 2022 йил 7 июлидаги ПҚ-309-сон «Нефть ва газ соҳасида таълим-ишлаб чиқариш кластерини ташкил этиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармонлари ва қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа норматив-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республикада фан ва технологияларни ривожлантиришнинг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи². Табиий газни зарарли бирикмалардан абсорбцион-десорбцион усулда тозалаш, абсорбент сифатида этаноламинларни қўллаш ва уларни регенерациялаш жараёнларини такомиллаштиришга йўналтирилган илмий ишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Silesian University of Technology (Польша), Валенсия политехника университети (Испания), Хитой нефть университети (Хитой), University of Texas Petroleum Refining (АҚШ), Азарбайжон давлат нефть ва саноат университети, Азарбайжон нефть ва кимё институти (Азарбайжон), Қозон миллий тадқиқотлар технологиялари университети, Менделеев номидаги Россия кимё-технологиялар университети, М.И. Губкин номидаги Россия давлат нефть ва газ институти, Астрахан давлат техника университети (Россия), Ўзбекистон Республикаси фанлари академияси Умумий ва ноорганик кимё институти, Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти, Тошкент техника университети, Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Табиий газни этаноламинлар билан тозалаш, абсорбцион жараёнларнинг самарадорлигини ошириш, этаноламинларни зарарли бирикмалардан тозалашнинг самарали усулларини ишлаб чиқиш, абсорбентларни физик - кимёвий ва ишчи хоссасини тиклаш бўйича qator, jumladan, quyidagi ilmiy-amaliy natijalar olingan: табиий газ таркибидаги олтингугурт бирикмаларни танлаб тозалаш технологияси ишлаб чиқилган (Karlsruhe Institute of Technology ва BASF концерни (Германия)); табиий газни ишқорий эритмалар билан тозалаш асослари яратилган (University of Texas Petroleum Refining (АҚШ) ва Томск илмий тадиқот политехника университети (Россия)); кислотали газларни МДЭАнинг сувли

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: www.czu.cz, www.iitb.ac.in, www.unipage.net, www.cnr.it, www.put.poznan.pl, www.polandstudy.com, www.cextremelab.edu.rs, www.upm.es, www.umt.edu.pk, www.hotcourses.ru, www.gatech.edu, www.unist.ac.kr, www.tdtu.uz, www.tkti.uz, www.urmon.uz ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

эритмаси билан носелектив тозалаш тизими яратилган (Silesian University of Technology (Польша) ва Газпром ВНИИГАЗ (Россия)); ДЭАнинг сувли эритмалари билан табиий газдан кислотали компонентларни рационал тозалаш технологияси ишлаб чиқишган (Астрахан Давлат техника университети (Россия)); маҳаллий хомашёлар асосида олинган углеродли адсорбент билан тўйинган амин эритмаларини тозалаш тизими такомиллаштирилган (Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти (Ўзбекистон)).

Дунёда табиий газни этаноламинлар билан тозалаш жараёнини жадаллаштириш, унинг самарадорлигини ошириш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: этаноламинларни зарарли бирикмалардан тозалашнинг самарали усулини аниқлаш; таркибида амин гуруҳи сакловчи фаоллаштирувчи қўшимчалар ишлаб чиқариш, абсорбентларни физик - кимёвий ва ишчи хоссасини қайта тиклаш; ишлатилган этаноламинларни регенерациялаш омилларини аниқлаш ва шароитларни оптималлаштириш ва уни яна газ тозалаш жараёнига қайта қўллаш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Табиий газни агрессив бирикмалардан тозалашда ишлатилган ишчи эритмани регенерациялашнинг энергия ва ресурстежамкор технологияларини ишлаб чиқиш бўйича G.F. Versteeg, С.Т. Geankoplis, Е.Е. Довгополый, К.И. Иванова, А.С. Колбоновская, А.А. Гуреев, L.M. Gohian, А.В. Руденский, Э.Г. Теляшев, В.Д. Галдина, В.А. Золотарев, Т.С. Худякова, А.А. Алимов, Д. Юсупов, М.П. Юнусов, А. Икрамов, С.М. Туробжонов, А.С. Ибадуллаев, Р. Ҳайитов, Ф. Юсупов, А. Қурбонов, Б. Шерматов ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб боришган.

Улар томонидан, табиий газни зарарли бирикмалардан (CO_2 ва H_2S) хемосорбцион, физик ва оксидловчилар иштирокида тозалаш жараёнларининг назарий асосларини ривожлантирилган, этаноламинли абсорбентларнинг босим ва ҳароратнинг кескин ўзгариши билан таркиб ўзгаришлари аниқланган, фойдаланилган абсорбентларни регенерациялаш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилган.

Шу билан бирга табиий газни тозалашда ишлатиладиган этаноламинларни газни зарарли бирикмалардан тозалаш жараёнида юқори температурада узлуксиз регенерациялаш натижасида деструкцияга учраши, десорберция жараёнида эритмага ютилган олтингугурт ва кислородли бирикмалардан оксидланиш, олигомерланиш, полимерланиш реакциялари бориши этаноламинларнинг ди-, три- ва тетрамерларининг ҳосил бўлиши, абсорбент таркиби N-(оксиэтил)- ва N,N-бис-(оксиэтил)-имидазолидон, трис-(оксиэтил) этилендиамин, N-(оксиэтил)- ва диэтанолпиперазин, N-(оксиэтил)-оксазолидон каби аминларнинг ҳарорат ва босим тасирида ўзгарган маҳсулотлари, термик бардошли тузларни (ТБТ), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} бошқа тузлар (сульфидлар, сульфитлар, сульфатлар ва ҳ.к.) саклаган мураккаб таркибга эга ишчи эритмаларни регенерациялаш, тозаланган аминларни қайта табиий газларни тозалашда қўллаш билан технологик тизимни такомиллаштириш борасида илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий тадқиқот ишлари режасининг А-12-93 «Газ тозалаш корхоналарида ишлатилган тўйинган ДЭАнинг сувли эритмаларини тозалаш ва қайта ишлаб чиқаришга қўллаш технологиясини ишлаб чиқиш» (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади табиий газни заҳарли бирикмалардан тозалашда ишлатилган этаноламин эритмасини деградацияга учраш сабабларини аниқлаш, абсорбентларни тозалаш ва ишчи хоссаларини қайта тиклаш, композицион абсорбентлар олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

табиий газни H_2S ва CO_2 лардан тозалаш жараёнида этаноламинларнинг тўйиниши ва тўйинган ҳолга келишининг асосий сабабларини аниқлаш;

табиий газни зарарли бирикмалардан тозалашда этаноламин эритмаси таркибида деструкция маҳсулотлари ва термик барқарор тузлар ҳосил бўлиши сабабларини аниқлаш;

таркибида термик барқарор тузлар сақлаган этаноламин эритмаларини ион алмашилини усулида ва деструкция маҳсулотларини комбинирланган филтрлаш усулида тозалашни самарали усулларини танлаш;

танланган усул ёрдамида ишлатилган-тўйинган этаноламинларни тозалаш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини яхшилаш учун фаоллаштирувчи қўшимчалар танлаш;

тозаланган этаноламин ва фаоллаштирувчи қўшимчалар нисбатини тўғри танлаб, композицион абсорбент тайёрлаш ва уни газ тозалаш жараёнида қўллаш технологиясини такомиллаштириш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида табиий газни зарарли бирикмалардан тозалашда ишлатилган абсорбент - этаноламин ишчи эритмаси, деструкция маҳсулотлари, водород сульфид, термик бардошли тузлар, этилендиамин, пиперазин, бицин, боғланган аминлар, аминокислоталар ва регенерацияланган этаноламин эритмаларини фаоллаштирувчи амин сақловчи қўшимчалар олинган.

Тадқиқотнинг предметини ишлатилган этаноламин ишчи эритмаларни регенерация, абсорбцион тозалаш технологияларини модификациялаш ташкил этади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда замонавий физик-кимёвий, кимёвий, статистик ва технологик тадқиқот усуллари (ИК-спектроскопияси, газ-суюқлик хроматографияси, раман-спектрометрияси, хромато-масс-спектрометрия ва элемент таҳлилари)дан ва замонавий компьютер дастурларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

абсорбент таркибидаги N-(оксиэтил)- ва N,N-бис-(оксиэтил)-имидазолон, трис-(оксиэтил)этилендиамин, N-(оксиэтил)- ва диэтанолпиперазин, N-(оксиэтил)-оксазолон каби аминларнинг ҳарорат ва босимнинг таъсирида

ўзгарган маҳсулотлари, органик бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, термик барқарор тузлар, Na^+ , K^+ , Ca^+ каби анорганик тузлар сақлаган мураккаб таркиб алканолламинларнинг абсорбция ва десорбция жараёнларининг термик деструкцияланиш маҳсулотлари эканлиги исботланган;

таркибида термик барқарор тузлар сақлаган аминли ишчи эритмани ионалмашилиш усулида тозалашнинг оптимал шароитлари ўрганилиб, оғир метали ионларидан модификацияланган полистирол асосидаги анионитлар ёрдамида самарали тозаланиши аниқланган;

ишлатилган этаноламин эритмасини деструкция маҳсулотларидан уч босқичли комбинирланган филтрлаш усулида тозалаш исботланган;

тозаланган техник этаноламинга амин гуруҳи сақловчи фаоллаштирувчи қўшимчалар қўшиш йўли билан абсорбентнинг физик-кимёвий ва ишчи кўрсаткичлари яхшилаш ва эритманинг рН-9,8 дан 10,4 га, абсорбцион ҳажми 0.40-0,44 моль/молдан 0,45-0,55 моль/молгача ошганлиги, кўпириш баландлиги ва турғунлик камайганлиги ва газ тозалаш самарадорлигини ошириш, абсорбент эритмасини ишлаш муддатини узайтириш асосланган;

ишлатилган этаноламинлар эритмаларини тозалаш ва улар асосида композицион абсорбентлар олиш технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

таркибида термик барқарор тузлар сақлаган этаноламин эритмасини ионалмашилиш усулида, деструкция маҳсулотларидан активланган кўмир ва комбинирланган филтрлаш йўли билан тозалашнинг оптимал шароитлари яратилган;

термик барқарор тузлар оғир метали ионларидан модификацияланган полистирол асосидаги анионитларда, деструкция маҳсулотлари эса активланган кўмир ва комбинирланган филтрларда тозалаш усули яратилган;

тозаланган техник этаноламинга амин гуруҳи сақловчи фаоллаштирувчи қўшимчалар қўшиш билан абсорбцион самарадорлигини оширишнинг мақбул шароитлари аниқланган;

ишлатилган этаноламин эритмасини тозалаш, улар асосида композицион абсорбент олиш ва уларни табиий газни зарарли бирикмалардан тозалашда қўллаш учун мавжуд газ тозалаш технологияси такомиллаштирилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Таҳлилда замонавий физик-кимёвий усуллар ИҚ-спектроскопияси, газ-суюқлик хроматографияси, хромато-масс-спектрометрия элемент таҳлиллари термоаналитик таҳлиллардан, экспериментал маълумотларга статистик ишлов беришда органик синтез жараёнлари кинетика ва термодинамикасининг замонавий назарияларидан фойдаланилганлиги, назарий ва тажриба тадқиқот натижаларининг ўзаро мутаносиблиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти табиий газларни зарарли бирикмалардан этаноламинлар билан тозалашда термик барқарор тузлар ва деструкция маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши исботланиб, абсорбентнинг фаоллиги, физик-

кимёвий хоссалари ва эксплуатацион хусусиятларини қайта тиклашнинг илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, ишлатилган этаноламин ишчи эритмаларининг комбинирланган филтрлаш усулда самарали тозалаш орқали фаоллиги қайта тикланган этаноламин асосида таркибида амин гуруҳи сақловчи бирикмалар ёрдамида композицион абсорбент яратилиб, улар асосида табиий газни зарарли бирикмалардан тозалашнинг такомиллаштирилган технологияси қурилмаларни, абсорбентни ишлаш муддатини узайтиришга ва газ тозалаш самарадорлигини оширишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Табиий газларни зарарли бирикмалардан тозалашда ишлатилган этаноламин эритмаларни регенерациялаш, фаоллаштирувчи қўшимчалар асосида композицион абсорбент олиш ва уни газ тозалаш жараёнига қўллаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ишлатилган тўйинган этаноламинларнинг ишчи эритмаларини регенерациялаш технологияси Шўртан газ кимё мажмуаси ва «Муборак ГҚИЗ» МЧЖ нинг «2024-2025 йиллар амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 18 февралдаги 03-17-5/27-сон маълумотномаси). Натижада фойдаланилган 30 %-ли ишчи эритмани N-(оксиэтил)- ва N,N-бис-(оксиэтил)-имидазолидон, трис-(оксиэтил) этилендиамин, N-(оксиэтил)- ва диэтанолпиперазин, N-(оксиэтил)-оксазолидон ва термик бардошли тузлардан регенерациялаб, қайта фойдаланиш имконини берган;

табиий газларни зарарли бирикмалардан тозалашда ишлатилган этаноламин эритмаларни регенерациялаш, фаоллаштирувчи қўшимчалар асосида композицион абсорбент олиш технологияси «Муборак ГҚИЗ» МЧЖнинг «2024-2025 йиллар амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 18 февралдаги 03-17-5/27-сон маълумотномаси). Натижада самарали, селектив, фаол композицион абсорбент олиш имконини берган;

ишлатилганган диэаноламин ишчи эритмасини регенерациялаш технологияси Шўртан газ кимё мажмуаси ва «Муборак ГҚИЗ» МЧЖнинг «2024-2025 йиллар амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Ўзбекнефтьгаз» АЖнинг 2023 йил 18 февралдаги 03-17-5/27-сон маълумотномаси). Натижада регенерацияланган этаноламинларга таркибида азот сақловчи қўшимчалар қўшиб композицион абсорбентда газларни агрессив компонентлардан тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 11 та халқаро ва 12 республика миқёсида ўтказилган илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларини эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 38 та илмий ишлар чоп этилган бўлиб, Ўзбекистон Олий Аттестация Комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этилиши тавсия қилинган илмий нашрларда, 15 та мақола, 6 таси хорижий ва 9 таси республика журналларда нашр этилган ва 1 монография нашр қилинган.

Халқаро ва Республика илмий-амалий анжуманларда 23 та маъруза тезислари чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 189 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация иши мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари таърифланган, тадқиқот объекти ва предмети очиб берилган, тадқиқотни Ўзбекистон Республикасида фан ва технологиялар тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги белгиланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, тажриба натижаларининг аниқлиги асосланиб, уларнинг илмий ва амалий аҳамияти баён қилинган, тажриба-саноат синовлари, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Табиий газни ва абсорбентларни зарарли бирикмалардан тозалаш технологиялари таҳлили»** деб номланган биринчи бобида мавзуга доир илмий тадқиқотлар натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил баён этилган. Табиий газларни H_2S , CO_2 ва бошқа нордон компонентлардан абсорбцион тозалашда абсорбентларнинг асослилигини ортиши, тозалаш ва ишчи эритманинг регенерация жараёнининг ҳоссалари батафсил ўрганилиб, табиий газни тозалаш жараёнини интенсификациялашни абсорбцион эритманинг хоссаларини тиклаш ва оптималлаштиришга оид илмий-техник адабиётларда келтирилган маълумотлар таҳлил қилинган. Эълон қилинган ишларни танқидий таҳлил қилиш натижасида тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган.

Диссертациянинг иккинчи **«Табиий газни тозалашда ишлатилган этаноламинларни тўйиниш сабабларини ва таркибини таҳлил қилиш»** деб номланган иккинчи-бобида Табиий газни зарарли бирикмалардан тозалашда ишлатилган этаноламинларни тўйиниш сабаблари ўрганилди ва таҳлил қилинди. Газ тозалаш жараёнида абсорбент таркибида йиғилган зарарли бирикмалар (ТБТ, органик карбон кислоталар, бицинлар, аминларнинг ди-, три-, тетра- бирикмалари, анорганик тузлар) этаноламин эритмаларини физик-кимёвий ва ишчи хоссасига салбий таъсир қилиши изоҳланган. Этаноламиннинг деструкция маҳсулотлари ДЭА эритмасини абсорбцион-десорбцион жараёнида бир неча мартаба қайта-қайта қўлланиши, газ тозалаш жараёнида кислород, азот, олтингугурт, хлоридларни, карбонатларни турли йўллар билан кириб қолиши, температура ва босимнинг кескин ўзгариши натижасида вужудга келиши билан изоҳланган. Абсорбент таркибида бундай кимёвий бирикмаларни йиғилиб қолиши технологик қурилмаларда дашқолларни ҳосил бўлиши натижасида коррозияланишига ва ностабил ишлашига олиб келиши мумкинлиги исботланди.

Газ тозалаш системасидаги абсорбцион эритма таркибида ТБТларнинг пайдо бўлишини, *биринчидан* ҳосил бўлган ДДМ органик ҳамда анорганик кислоталар билан ўзаро таъсирлашиб ТБТ ҳосил бўлиши орқали, *иккинчидан*

тўйинган этаноламин эритмаси унда ютилган кислород, азот, олтингугурт бирикмалари ва CO₂ билан бирга десорберда юқори хароратда регенерациялаш жараёнига берилиши натижасида шу шароитда борадиган оксидлаш, гетероцикллаш ва полимерланиш реакциялари билан изоҳланади. Ишлатилган абсорбентлар таркибида ДДМ бўлиши, уларнинг эксплуатацион фаоллигини сўндириши билан бирга эритмаларнинг қовушқоқлиги ва кўпик ҳосил бўлишини оширади. Шунинг учун ДДМ ва ТБТ маҳсулотларини максимал эритма таркибидан ажратиш талаб этилади.

Тадқиқотлар давомида ишлатилган-тўйинган ишчи эритманинг таркиби таҳлил қилинганда (1-жадвал) унинг таркибида этаноламинларнинг миқдори 30 % дан 22,37 % гача камайиб, аминокислоталар, гликолятлар, ацетатлар ҳосил бўлганлигини, ТБТнинг миқдори 2,5 мартага, бицинлар 2,8 мартага, оксалатлар 2 мартага, темир бирикмалари миқдори 24 мартага кўпайганлигини кўраимиз.

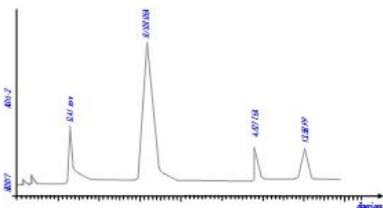
1-жадвал

Табиий газни тозалашда ишлатилган 30 %-ли ДЭА эритмасининг таркиби

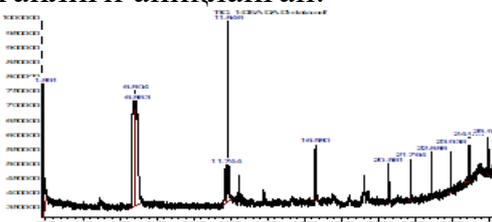
№	Ишлатилган ДЭА эритмасининг таркиби	Ўлчов бирлиги	Эритмада-ги миқдори	изоҳ
1.	Эркин ДЭА	%	22,37	74,6 %
2.	Боғланган ДЭА	%	7,63	25,4 %
3.	Термик барқарор тузлар	ppm	2553	2,5 маротаба кўп
4.	Термик барқарор амин тузлари	%	0,49	меъёрдан юқори
5.	Кучли катионлар	ppm	67	меъёрдан юқори
6.	Аминокислотлар	ppm	4233	хавфли даража
7.	Гликолятлар	ppm	627	1,3 маротаба кўп
8.	Ацетатлар	ppm	439	меъёрдан юқори
9.	Бицинлар	ppm	1648	2,8 марта кўп
10.	Оксалат	ppm	498	2 маротаба кўп
11.	Темир бирикмалари	ppm	118	24 маротаба кўп
12.	Чўккан зарралар	мг/л	93	меъёрдан юқори
13.	S тутган бирикмалар кўпи билан	%	2,4–2,8	меъёрдан юқори
14.	Смоласимон моддалар	%	2,5–3,5	меъёрдан юқори
15.	Гидратлар	%	3,5–4,0	меъёрдан юқори
16.	Механик аралашмалар	мг/л	779–1059	меъёрдан юқори
17.	H ₂ S	мг/м ³	5-7	меъёр
18.	CO ₂ , %	%	1,5	меъёр

Тоza ва ишлатилган ДЭА эритмаси таркибини таҳлил қилиш мақсадида хар иккала намуна «Шўртан газ кимё мажмуаси»да ишлатилаётган 30 %-ли ДЭА эритмасидан олинди ва хроматомасс-спектроскопия усулида таҳлилдан ўтказилди. Биринчи намуна тоza ДЭА эритмаси таҳлили қилинганда (1-расм), абсорбент эритмаси таркибини асосан ДЭА ташкил этганлигини, шу билан бирга, қисман триэаноламин ва пиперазин ҳам мавжудлигини кўрсатди. Иккинчи намуна ишлатилган абсорбцион эритма филтрланиб, курук қолдиқ таркибнинг органик қисми хроматомасс-спектроскопия ёрдамида таҳлил қилинди. Иккинчи намуна ишлатилган абсорбцион эритма филтрланиб, курук қолдиқ таркибнинг органик қисми хроматомасс-спектроскопия ёрдамида таҳлил қилинди. Тадқиқотларнинг кейинги босқичларида ишлатилган-тўйинган ДЭА эритмасининг таркиби хроматомасс-спектроскопия ва элемент таҳлил усуллари

билан ўрганилди (2-расм). 2-Расмдаги хроматомасс-спектроскопия таҳлили натижалари шуни кўрсатадики, этаноламинларнинг термик декструкция маҳсулотлари диэтанолпиперазин, N-(гидроксиэтил)-имидазолидон, трис-(гидроксиэтил) этилендиамин, N,N бис-(гидроксиэтил)-имидазолидон, N-(гидроксиэтил) пиперазин, N-(гидроксиэтил)-оксазолидонлар ва регенерацияланмайдиган барқарор олтингугурт бирикмалари ҳосил бўлганлиги аниқланган.



1-расм. Тоза ишлатилмаган ДЭА эритмаси хромато-масс-спектроскопия таҳлили



2-расм. Ишлатилган ДЭА эритмаси хроматомасс-спектроскопия таҳлили

Ишлатилган ДЭА эритмаси таркиби тўғрисида аниқ маълумот олиш ва уни тозалашнинг оптимал усулини танлаш мақсадида абсорбент эритмаси элемент таҳлил қилинди. Таҳлил натижасидан эритма таркибида S, Cl, K, Na, Mg, Ca, Cr, Mn, Al, Cu, Zn ва Fe микдори меъёрдан юқори эканлиги, P, Si, Ni элементларининг ҳам борлиги билан изоҳланди.

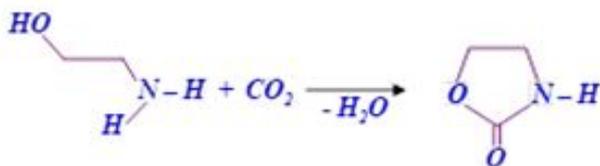
2-жадвал

Фойдаланилган ДЭА эритмасининг элементлар таҳлили

Намуна IDси	Таҳлил ўтказилган сана	Li 7 (мг/л)	Be 9 (мг/л)	B 11 (мг/л)	Na 23 (мг/л)	Mg 24 (мг/л)	Al 27 (мг/л)	Si 28 (мг/л)	P 31 (мг/л)	K 39 (мг/л)	Ca 42 (мг/л)
1	09.11.2022 17:23:38 pm	0.339	0.023	6.233	445.541	90.74	17.033	83.440	642.157	124.320	1440.307
2	09.09.2021 17:27:13 pm	0.297	0.021	3.655	375.139	79.288	11.661	84.132	614.999	90.549	1430.774

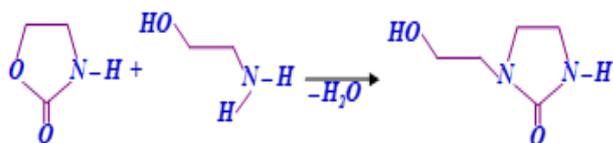
Намуна IDси	Таҳлил ўтказилган сана	Ti 48 (мг/л)	V 51 (мг/л)	Cr 52 (мг/л)	Mn 55 (мг/л)	Fe 57 (мг/л)	Co 59 (мг/л)	Ni 60 (мг/л)	Cu 63 (мг/л)	Zn 66 (мг/л)	Ca 69 (мг/л)
1	09.11.2022 17:23:38 pm	12.467	0.499	94,8	24.400	168.143	0.019	1.518	1.486	1.557	0.158
2	09.11.2022 17:27:13 pm	11.751	0.764	16.780	20.521	119.414	0.009	1.056	1.187	1.184	0.135

Абсорбцион эритма таркибида элементлари ер ости сувларида эриган ҳолда табиий газ билан бирга чиққан. Табиий газ сепарациялаш жараёнларидан юқоридаги элементлардан тўлиқ тозаланмаганлиги сабабли улар тозаланадиган газ билан абсорбцион тозалаш жараёнига кириб келганлиги, Ca, P, Si эса газларни адсорбцион (цеолит) тозалаш ва қуритиш жараёнларида газларни таркибига қўшилиши, Mg, K, Ca, Fe, Cr, , Ti, Ni каби элементлар колонна ва насадкаларнинг коррозияланиб,



қисман емирилиши натижасида, K, Ca ва Cl элементларининг сақланиши ер ости сувларидан табиий газ намлиги билан абсорбцион эритма таркибида вақт ўтиши билан тўпланганлиги исботланди. Қуйида газ тозалаш жараёнидаги ДЭАнинг парчаланишидан деструкцияси маҳсулотларини ҳосил бўлишининг кимёвий формуллари келтирилган. Ишлатилган этаноламинлар таркибидаги регенерацияланмайдиган

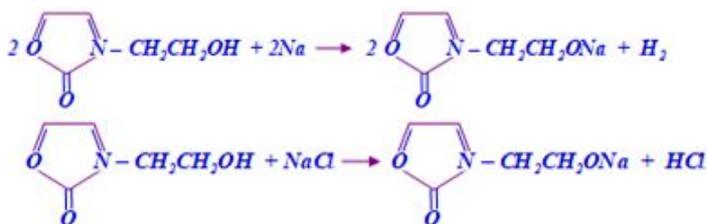
кўшимчаларнинг аксари гетероцик-лик бирикмалар бўлиб, улар ДЭАнинг CO_2 билан ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлиши билан асосланади. Жараёндаги кўплаб бошқа гетероциклларнинг кимёвий ўзгаришига сабаб



бўладиган бирикма, бу асосли хоссаларга эга ва реакцион фаол бўлган 2-оксазолидонни этанол-амин эритмаси таркибида ҳосил бўлишидир. 2-оксазолидон шу муҳитда

ДЭА билан реакцияга кир-ишиб, 1-(2-окси-этил)-2 имидозоли-донга айланади. Сўнгра у қулай муҳит содир бўлиши билан гидролизга учраши натижасида N-(2-оксиэтил)-этилендиаминни ҳосил қилади. Газ тозалашда абсорбцион-десорбцион жараёнда ҳарорат ва босимнинг мунтазам ўзгариб туриши этаноламин эритмасида ютилган кимёвий бирикмаларга таъсир кўрсатиб, жараёнда турли кимёвий ўзгариш содир бўлишига олиб келади. Бунинг натижасида мураккаб эфирлар, карбон кислоталар, карбон кислоталар ангидридлари ва хлор ангидридлари ҳосил бўлиши асослаб берилган.

Бизга маълумки газ тозалаш жараёнида тозаланадиган газ, абсорбцион эритмани тайёрлашда ишлатиладиган сув билан ва бошқа вазиятларда этаноламин эритмаси таркибида K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , Cl^- ва бошқа бирикмалар кўшилиб қолади. Эритма таркибидаги натрий ҳамда натрий хлориди билан қуйидаги кимёвий бирикмалар ҳосил бўлади:



Олиб борилган таҳлилий натижалардан кўриниб турибдики, ишлатилган-абсорбентлар таркибида юқоридаги деструкция маҳсулотларининг бўлиши уарнинг ишчи хоссасини пасайтириш билан бирга этаноламин эритмаларнинг қовушқоқлигини ва кўпик ҳосил қилишини ошириши аниқланди. Бу моддаларни газни тозалашдаги абсорбент таркибида бўлиши, этаноламин эритмасини H_2S ва CO_2 нисбатан абсорбцион ҳажмини камайтиришга олиб келади.

Иккинчи бобда этаноламин эритмаларини тадқиқотларида қўлланилган усулларнинг баёни, термик-кимёвий комбинирланган усули билан регенерацияланган аминларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда замонавий таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

Диссертациянинг «Ишлатилган - тўйинган этаноламинларни ишчи хоссасини қайта тиклашнинг самарали усуларини тадқиқ» учинчи бобда газ тозалаш жараёнида ишлатилган-тўйинган этаноламин эритмаларини зарарли бирикмалардан тозалашнинг 4 хил усул тавсия этилди:

Ион алмашинув усули. Бунда ДЭА эритмасида ҳосил бўлган тузлар, смоласимон моддалар ва бошқа кимёвий бирикмалардан ион алмашиниш усули билан тозалашга асосланган. Бунда эритма дастлаб кварц табиий дарё қумидан, иккинчи АГ-3 типидagi фаоллаштирилган кўмрдан ва учинчи Россия Федерациясида ишлаб чиқарилган АВ-17-8 (ёки АКШнинг Tulsion компаниясининг А-23) гель типидagi кучли асосли анионитлардан кетма-кет

Ўтказиш йўли билан тозалаш жараёни амалга оширилди. Анионитларни тайёрлаш ГОСТ 20301-74; ГОСТ 20255.1-89; ГОСТ 20255.2-89 талабларига мувофиқ ўтказилди. Ишлатилган этаноламин эритмаси биринчи 1,5-2,1 л/соат тезликда қумли филтрдан ўтказилиб механик аралашмалардан тозаланган эритма иккинчи шу тезликда 100 см³ ҳажмдаги фаоллаштирилган кўмир қатламидан ўтказилди ва смоласимон моддалар ҳамда бошқа зарарли органик бирикмалардан тозаланадиганга эришилди. Учинчи филтлда эса А-23 (АВ-17-8) анионит тўлдирилган филтрга 1,5-2,1 л/соат тезликда берилади. Бу ерда эритма қолган ТБТ ва К⁺, Na⁺, Са⁺, Mg⁺, Cl⁻ тузлардан тозаланади.

Ишлатилган ДЭА эритмаси термик тозалаш икки хил усулда олиб борилади;

Термик тозалашнинг биринчи усули ишлатилган–тўйинган этаноламин эритмасини юқори ҳароратда ва вакуумда ҳайдаб тозалашга асосланган. Жараён 2,0-2,5•10³ Па босимда аста секинлик билан 160–170°С да қиздирилади. Бунда биринчи сув, иккинчи этаноламин ажралиб чиқади ва колбанинг остида смоласимон моддалар, ТТБ ва бошқа зарарли бирикмалар қолади.

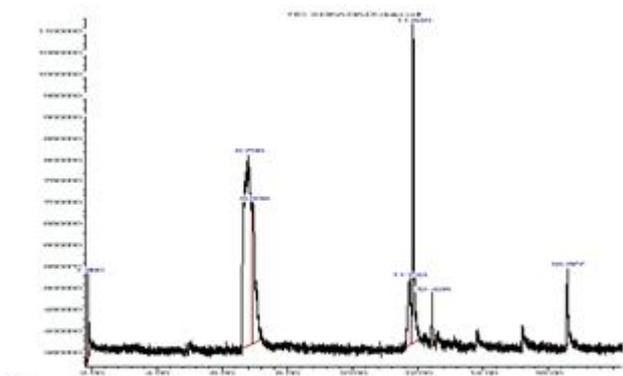
Термик тозалашнинг иккинчи усули ишлатилган ДЭА эритмасини паст ҳароратда совутиб зарарли бирикмалардан тозалашга асосланган. Ишлатилган ДЭА эритмасидан 50 мл олиниб, конуссимон колбага солинади ва совутгич музхонасида 0-5 °С ҳароратда совитилади. Намуна музлатгичда 10 соат давомида шу ҳароратда сақланади. Совитилган эритмада оқ, оч сариқ рангдаги тузлар ва куйқалар чўкмалар ҳосил бўлаётганлигини кўрамыз. Ҳосил бўлган чўкмалар ДЭА эритмасидан филтрлаш йўли билан ажратиб олинди. Бу усул билан ишлатилган ДЭАни 60-70%ни газ тозалашга қайтариш имконияти пайдо бўлди.

Вакуум-экстракция усули. Ишлатилган этаноламинларни зарарли бирикмалардан тозалашнинг бу усули икки босқичда олиб борилади.

1. Ишлатилган этаноламин эритмасини вакуум жараёнида 160-180°С ҳароратда сувсизлантирилади.

2. Сувсизлантирилган этаноламин экстрагентда эритилади. Экстрагентда эримаган демтрукция маҳсулотлари ва бошқа қўшимчалар чўктирилади. Экстрагентда эриган этаноламин буғлатиш йўли билан ажратиб олинади ва колбадаги куб қолдиғи, смоласимон моддалар ишлаб чиқаришнинг бошқа соҳасига иккиламчи хомашё сифатида ишлатишга тавсия этилади.

Ишчи эритмани комбинирланган ион алмашиниш усулида дастлаб, абсорбцион эритмани регенерациялаш-да ионалмашиниш билан термик усуллари биргаликда қўлланганда яхши натижага эришилди. Бунинг учун кварц дарё қумидан 75-80 °С, мине-ралсизлантирилган сув ва 0,1 нормалли хлорид кислота билан ювиб тозаланган ҳамда термик ишлов берилган бентонитдан ва АГ-3 типидagi фаоллаш-тирилган кўмирдан иборат филтрдан 60-65 °С ва анионитлардан (А-23 ва АВ-17-8) 45-50 °С ҳароратда кетма-кет ўтказиш йўли билан амалга оширилди.



3-расм. Комбинирланган усулда тозаланган ишчи ДЭА эритмасининг хроматомасс-спектроскопияси

Комбинирланган усулда тозаланган ДЭА эритмасининг хромато-масс-спектроскопия таҳлили 3-расмда келтирилган. Таҳлиллари натижалари 3 босқичли комбинирланган ионал-машиниш усули, ишчи ДЭА эритмаси таркибига кирувчи тузлардан, ТБТ-лардан ва оғир органик бирикмалардан тозалашда фойдаланилиш мумкинли-гини исботлади. Хромато-масс-спек-три таҳлилдан комбинирланган усулда

регенерацияланган ДЭА таркибидаги ТБТ 5,2 % дан 0,03 % гача, ДДМ миқдори 7,6 г/л дан 0,5-0,7 г/л гача, чумоли кислотасини 667,3 мг/л дан 36-41 мг/л гача камайганлиги аниқланди (3-жадвал).

3-жадвал

Тозаланган техник ДЭА эритмасининг таҳлил натижалари

Ишлатилган ДЭА эритмасининг таркиби	Норма бўйича	Эритмадаги миқдори, %	Тозалангандан кейинги миқдори
Эркин ДЭА, %	30	22,37	22,0
Пиперазин, %	4,0	3,0	3,0
Темир(Fe ⁺), мг/л	10,0-15,0	315	7,0-9,0
Боғланган ДЭА (ДДМ), г/л	0,5-1,0	7,6	0,5-0,7
Гермик барқарор тузлар (ТБТ), %	0	5,2	0,02-0,03
Натрий (Na ⁺) тузлари, мг/л	0	59,2	0,97
Калий (K ⁺) тузлари, мг/л	0	12,2	0,03-0,04
Чумоли кислотаси, мг/л	50,0	667,3	36-41
Чўккан зарралар, мг/л	50,0	93	6.7

Тозаланган намуналар элемент таҳлил ҳам қилинди ва дастлабки таркиб билан таққосланди. Элемент таҳлили натижаларидан ДЭА ишчи эритмаси таркибидаги Na, Mg, K, Ca, Si, P, Ti, Ni ва Fe элементлари миқдори талаб даражасигача камайганлигини аниқланди (4-жадвал).

4-жадвал

3-босқичли ионалмашиниш усулда тозаланган ДЭА эритмасининг элемент таҳлили

Намуна IDси	Таҳлил ўтказилган сана	Li 7 (мг/л)	Be 9 (мг/л)	B 11 (мг/л)	Na 23 (мг/л)	Mg 24 (мг/л)	Al 27 (мг/л)	Si 28 (мг/л)	P 31 (мг/л)	K 39 (мг/л)	Ca 42 (мг/л)
1	09.11.2022 17:23:38 pm	0.03	0.09	0.147	63.1	5.019	0.23	2.09	8.057	4.132	21.127
2	09.11.2022 17:27:13 pm	0.002	0.003	0.015	0.049	0.056	0.008	0.012	0.29	0.29	0.12

Намуна IDси	Таҳлил ўтказилган сана	Ti 48 (мг/л)	V 51 (мг/л)	Cr 52 (мг/л)	Mn 55 (мг/л)	Fe 57 (мг/л)	Co 59 (мг/л)	Ni 60 (мг/л)	Cu 63 (мг/л)	Zn 66 (мг/л)	Ga 69 (мг/л)
1	09.09.2021 17:23:38 pm	1.467	0.099	0.96	1.409	1.143	0.019	1.518	0.486	0.557	0.018
2	09.09.2021 17:27:13 pm	0.026	0.024	0.018	0.021	0.014	0.009	0.056	0.087	0.014	0.009

5-жадвал таҳлилий маълумотларидан, тозаланган ДЭА эритмасини физик-кимёвий хоссаларининг ўзгарганлигини кўриш мумкин, жумладан: абсорбцион эритманинг кўпириши меъёригача яқинлашиб, 2,3 см/мин. бўлса, кўпикнинг турғунлиги 13 сек. бўлиб, меъёр талабларига билан тўла мос келади, бу ўз набаотида эритма таркибида барқарор кўпик ҳосил қилувчи сирт фаол моддаларнинг камайиб, бу моддалар таъсирида вужудга келувчи сирт таранглик коэффициентининг пасайиши билан бирга, қайта фойдаланиш назарда тутилган этаноламинларнинг деструкциясини олдини олиш имконини беради. Шу билан бирга ДЭА ишчи эритмасининг рН, абсорбцион ҳажми, H_2S ва CO_2 га нисбатан селективлиги ҳам ошганлигини исботланди.

5-жадвал

Тозаланган техник ДЭА эритмасини физик-кимёвий хоссаларини таҳлили

Физик-кимёвий хоссалари	30 % (тоза) ДЭА эритмасининг кўрсаткичлари	Комбинирланган усулида тозаланган 30% ДЭА эритмасининг кўрсаткичлари
Эритманинг рН	10,4	10,2
Қовушқоқлиги, сПз	2,6	2,8
Сирт таранглиги, дин/см	71,65	71,35
Абсорбцион ҳажми, моль/моль	0,40-0,44	0,40-0,44
H_2S , CO_2 га селективлиги, %	95,0	95,0
Кўпирувчанлиги, см/мин	2,2	2,3
Кўпикнинг турғунлиги, сек.	13	13
Амин миқдори	21,4	21,3

Диссертациянинг «Ишлатилган этаноламин эритмаларини регенерациялаш технологиясини такомиллаштириш ва уни газ тозалаш жараёнида қўллаш» деб номланган тўртинчи бобида Шўртан ГКМ АЖ газ тозалаш жараёнида ишлатилган ДЭА, “Муборак ГҚИЗ” МЧЖда ишлатилган МДЭА ва Навоийазот АЖда ишлатилган МЭА эритмалари таҳлил қилинганда ҳар учала эритма таркибида смолисимон моддалар, азот, олтингугурт бирикмалари, нитрат, сульфат, хлорид тузлари, қаттиқ жинслардан темир сульфид, темир оксидлари ва гидрооксидлари ва бошқа аралашмалар борлиги аниқланди.

7-жадвалда Шўртан ГКМ АЖ газ тозалаш жараёнида ишлатилган ДЭА, “Муборак ГҚИЗ” МЧЖда ишлатилган МДЭА ва Навоийазот АЖда ишлатилган МЭАларнинг таркибий таҳлили келтирилган.

Олиб борилган таҳлил натижаларига кўра ишлатилган абсорбцион эритмаларни зарарли қўшимчалардан тозалашда, уларни физик-кимёвий хоссаларини қайта тиклашда энг самарали усул бу комбинирланган усули эканлиги аниқланди. Бунинг учун биринчи навбатда ГОСТ 20301-74; ГОСТ 20255.1-89; ГОСТ 20255.2-89 ларга асосан Tulsion (АҚШ) компаниясининг А-23 ва Россия Федерациясининг АВ-17-8 кучли асосли гель типдаги анионитлари тайёрлаб олинди. Юқори даражада тузсизлантирилган сув билан АГ-3 типдаги фаоллаштирилган кўмир яхшилаб ювиб, механик аралашмалардан ва бошқа моддалардан тозалаб олинди.

Уч босқичли фильтрлаш усулида тозалангандан этаноламин эритмасининг таркиби

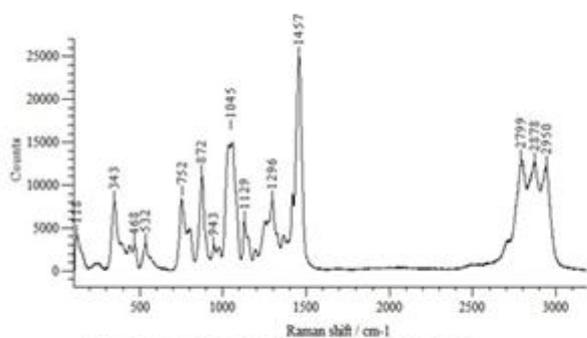
Т.р.	Этаноламин эритмаларини таркиби	Дастлабки намуна таркиби			I-босқич Кварц дарё куми билан фильтрлаш 1,5-2,1 л/соат			II-босқич АГ-3 фаоллаштирилган кўмир ва бентонит билан фильтрлаш 1,5-2,1 л/соат			III-босқич А-23 (АВ 17-8) ионитлар билан фильтрлаш 1,5-2,1 л/соат		
		МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА
1	Чумоли кислотасининг концентрацияси, г/л	0,30	0,32	0,34	0,30	0,32	0,34	0,06	0,04	0,05	0,049	0,032	0,041
2	СО ₂ , концентрацияси г/л	11,18	19,65	19,72	11,18	19,65	19,72	5,02	5,08	6,17	4,93	4,97	5,86
3	Эритмалардаги азотнинг умумий масса улуши, %	2,27	2,79	2,81	2,27	2,79	2,81	2,55	2,44	2,52	2,55	2,44	2,52
4	Эритмадаги боғланган этаноламиннинг масса улуши, %	6,23	6,26	5,86	5,91	5,89	5,63	1,07	1,05	1,06	0,5	0,7	0,6
5	Смоласимон маоддаларнинг концентрацияси, г/л	2,45	2,050	2,062	1,97	1,83	1,91	0,29	0,28	0,26	0,25	0,25	0,26
6	Эритмалардаги SO ₄ ²⁻ нинг улуши,%	0,13	0,30	0,32	0,13	0,30	0,32	0,11	0,28	0,29	0,009	0,008	0,008
7	Эритмалардаги Cl ⁻ нинг улуши,%	0,014	0,032	0,036	0,014	0,032	0,036	0,013	0,030	0,034	0,002	0,003	0,002
8	Эритманинг зичлиги, г/см ³	1,012	1,028	1,032	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013	1,014
9	Водород иони фаоллиги кўрсаткичи, рН	10,05	10,00	10,03	10,05	10,00	10,03	10,29	10,35	10,03	10,89	10,95	10,03
10	Эритмалардаги NO ₃ ⁻ ларнинг концентрацияси, мг/л	144	252	256	121	233	214	117	224	201	26	25	21
11	Эритмадаги олтингугуртнинг умумий концентрацияси, мг/л	615,93	703,94	704,04	585,93	689,41	691,39	16	19	21	7	8	8
12	Эритмалар таркибидаги МЭА, МДЭА ва ДЭАларнинг масса улуши, %	23,77	23,74	24,14	23,77	23,74	24,14	23,07	23,01	24,04	23,07	23,01	24,04
13	Эритмадаги механик аралаш- маларнинг масса улуши, %	0,138	0,142	0,143	0,009	0,007	0,005	0,007	0,006	0,005	0,007	0,006	0,005

Биринчи филтрлашда олдиндан ишлов бериб, тайёрлаб кўйилган заррачаларининг ўлчамлари 0,34-1,0 мм бўлган 100 см³ ҳажмдаги кварц дарё кумидан 65-75 °С ҳароратда ва 1,5-2,1 л/соат тезликда ўтказилиб, этаноламин эритмаси таркибидаги механик аралашмалардан ва қаттиқ заррачалардан талаб даражасигача тозаланди. Эритмаси таркибидаги механик аралашмаларни 59-63 %гача тозалашга эришилди. (6-жадвал, I-босқич).

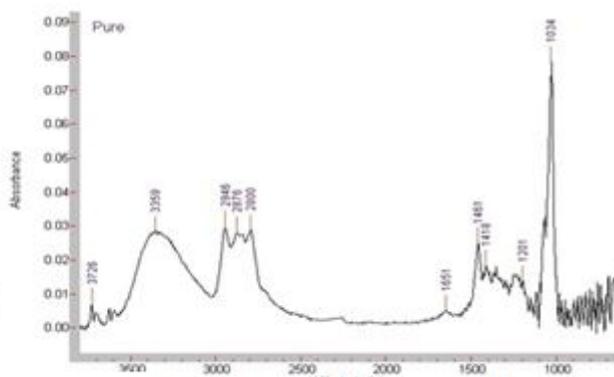
Филтрлашнинг иккинчи босқичида АГ-3 типидagi фаоллаштирилган кўмрдан ва махсус ишлов берилган Навбаҳор бентонитидан фойдаланилди. Этанолламин эритмаси 1,5-2,1 л/соат тезликда 60-70 °С ҳароратда иккинчи босқич 100 см³ ҳажмдаги кўмир ва бентонит қатлаидан ўтказилганда МЭА, ДЭА ва МДЭАнинг эритмаси таркибидаги чумоли кислотаси, боғланган этаноламинлар, смоласимон моддалар, S бирикмалари, органик бирикмалар ва деструкция маҳсулотларини камайганлиги кузатилди. Иккинчи босқичда эритмаси таркибидаги смоласимон моддаларнинг 60-65 %гача тозалашга эришилди (6-жадвал, II-босқич).

Учинчи босқичда механик аралашмалардан, смоласимон моддалардан тозаланган этаноламин эритмаси 45-50 °С ҳароратда 1,5-2,1 л/соат тезликда А-23 (АВ-17-8) анионитдан ўтказилиб, ТБТ ва бошқа тузлардан тозаланди. Бу усулда МЭА, ДЭА ва МДЭАнинг эритмаси таркибидаги тузларнинг 67-73 %гача тозалашга эришилди (6-жадвал, III-босқич). Уч босқичли филтрлаш усулида ишлатилган-тўйинган этаноламин эритмасини 60-63% ни тозалашга эришилди.

Тоза ДЭА эритмаси билан табиий газни тозалашда ишлатилган этаноламинларнинг ИҚ спектри ва раман-спектри таққослан-ганда қуйидагилар аниқланди: ДЭАнинг раман спектридаги асосий ютилиш чизиқлари 2950, 2878, 2799, 1457, 1296, 1129, 1045, 943, 872, 752, 532, 468 ва 343 см⁻¹ соҳаларда кузатилганлигини кўрамиз (4-расм). ДЭА ИҚ-спектридаги асосий чўкқилар метилен гуруҳларининг валент ва деформацион теб-ранишлари ҳамда ОН, С-N ва С-O тебра-нишлари натижасида юзага келган чўкқи-лардир. Масалан, юқори частотали соҳадаги интенсив чўкқи (3359 см⁻¹) ОН гуруҳларининг валент тебранишлари натижасида юзага келган. С-O ва С-N ютилиш чизиқлари мос равишда 1034 ва 1201 см⁻¹ соҳада юз бериши аниқланди (5-расм).



4-расм. Тоза ДЭА раман спектри

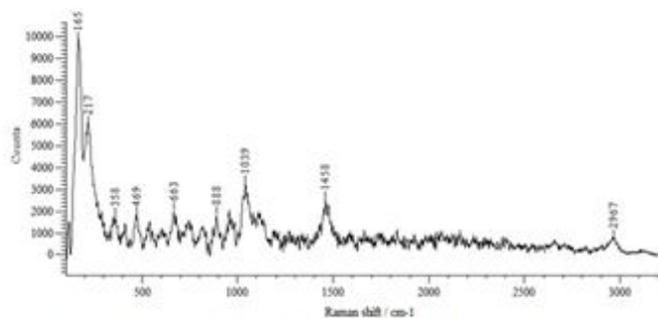


5-расм. Тоза ДЭА ИҚ-спектри

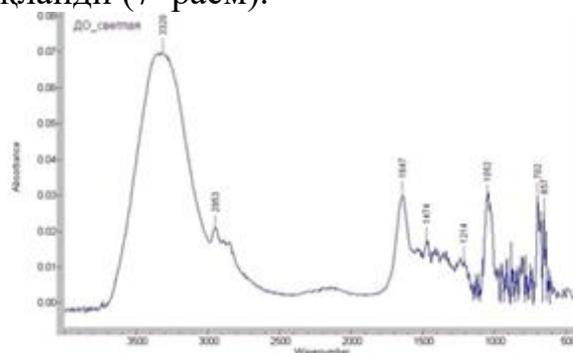
ДЭА таркибий қисми миқдорий таҳлилида кам миқдорда ДЭА мавжудлиги кўрсатилган. Маълумки, иккита ДЭА нинг қулай шароитда таъсирлашуви натижасида пиперидиннинг ҳосилалари ҳосил бўлади. Тозаланмаган ДЭАнинг

раман спектрида шовкин–сигнал нисбати анча юкори бўлиб, 2967, 1458 ва 1039 см^{-1} даги сигналлар нисбий интенсивлиги тоза намунадагига нисбатан фарқ қилиши аниқланди. Яъни, тозаланмаган намунада 1039 см^{-1} даги пик қолган иккитасига нисба-тан интенсив (6–расм).

Худди шунингдек, ИҚ–спектрда ҳам ОН ва С–О гуруҳлари тебранишлари натижасида юзага келган чизиқлар интенсивлиги тоза ва тозаланмаган намуналарда бир–биридан фарқ қилиш аниқланди (7–расм).

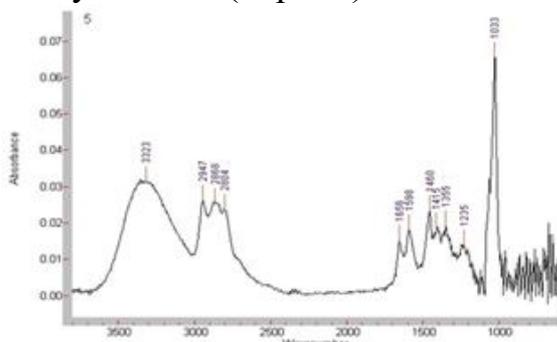


6-расм. Тозаланмаган ДЭА раман спектри

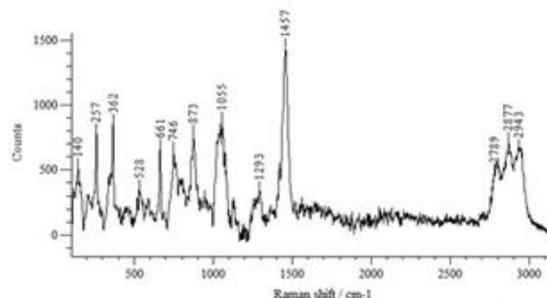


7-расм. Тозаланмаган ДЭА ИҚ-спектри

Намуна учун олинган ишлатилмаган тоза, газ тозалаш жараёнида ишлатилаётган ва вакуум-экстракция усулида тозаланган ДЭА ИҚ–спектрларини таққослаганимизда тозаланган ДЭА спектрида ОН, С–О ютилиш чизиқлари интенсивлиги тоза намунадаги айни шу гуруҳ чизиқлари интенсивликлари билан мос тушганлиги кўринди (8–расм). Тоза намунадан фарқли равишда, тозаланган намуна ИҚ–спектрида кў-шимча чизиқлар (1656, 1598 см^{-1}) мавжудлиги аниқланди. Уч хил намуна учун олинган ишлатилмаган тоза, газ тозалаш жараёнида ишлатилаётган ва комбинированган усулида тозаланган ДЭА раман спектрларини таққослаганимизда тозаланган ДЭА спектрида сезиларли ўзгаришлар мавжудлигини кўрдик. Тозалаш натижасида тозалан-маган намунадаги пиклар нисбий интенсивликларидаги фарқлар ва 2800-3000 см^{-1} соҳада битта пикнинг кузатилиши каби камчиликлар йўқолиб, пиклар тўлқин сони ҳамда интенсивликлари қарийб тоза намунаники билан бир хил эканлиги, аммо спектра ўзига хос кўринишининг мавжудлиги билан фарқ қилиши кузатилди (9–расм).



8-расм. Тозаланган техник ДЭАнинг ИҚ-спектри



9-расм. Тозаланган техник ДЭА раман спектри

Бугунги кунда табиий газни тозалаш корхоналарида абсорбентлар сифати ва миқдорига бўлган талаб тўлиқ таъминлангани йўқ. Шу сабабли биз қуйидаги жараёнда ишлатилган этаноламинларни регенерациялаб, физик-кимёвий ва ишчи хоссасини қайта тикланган абсорбентларни газ тозалаш жараёнида қайта

қўллаш технологиясини такомиллаштириб, корхоналарда этаноламинларга бўлган талабни қисман қоплашга эришилди.

Физик-кимёвий ва ишчи хоссаси қайта тикланган абсорбентда табиий газни нордон бирикмалардан тозалаш жараёни технологик қурилмаси тадқиқ қилинди ва технологик тизим такомиллаштирилди.

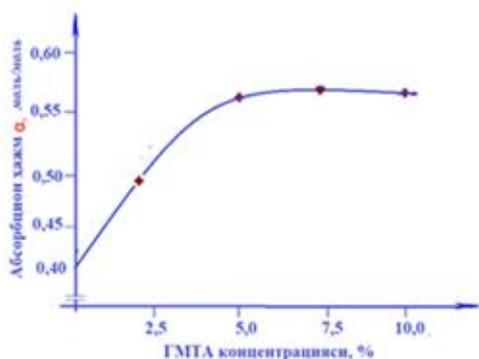
Диссертациянинг «Композицион абсорбентлар олиш технологияси ва уларни табиий газни тозалаш жараёнига қўллаш» деб номланган бешинчи бобида регенерацияланган этаноламинларни маҳаллий хомашёлар қўшиш йўли билан унинг физик-кимёвий ва ишчи хоссасини ошириш усуллари келтирилган.

Композицион абсорбентларни фаоллаштирувчи қўшимчаларини олиш жараёнини танлаш ва ишлаб чиқиш. Олиб борилган тадқиқот натижаларидан маълумки бирикмаларнинг таркибида амин гуруҳининг бўлиши, бу модданинг сувли эритмасида ишқорий муҳитни таъминлаб беради. Фаоллаштирувчи қўшимча сифатида танланган моддаларнинг ичида (дигликоламин, лапрамол-294 ва гексаметилендиамин) гексаметилентетрамин (ГМТА)да ($C_6H_{12}N_4$) амин гуруҳи кўп бўлиб уларнинг сони 4 тани ташкил қилади. Шундан келиб чиқиб ДЭА ёки МДЭАнинг сувли эритмаларига ГМТА қўшиш йўли билан композицион абсорбент олиш имконияти мавжудлиги аниқланди.

Биз ўз ишимизда абсорбцион эритманинг фаоллаштирувчиси сифатида ГМТА танладик. Унга сабаб H_2S ва CO_2 ни ўзига кучсиз боғ билан бириктириб олиб газни тозалаш самарадорлигини оширадиган ГМТА таркибидаги амин гуруҳи бўлиб, ГМТА молекуласида 4 амин гуруҳи бор. Айнан шу амин гуруҳи абсорбцион эритманинг ишчи, физик-кимёвий хоссалари, рНни ва абсорбцион

ҳажмини саноатда ишлаб турган абсорбентларга нисбатан оширади.

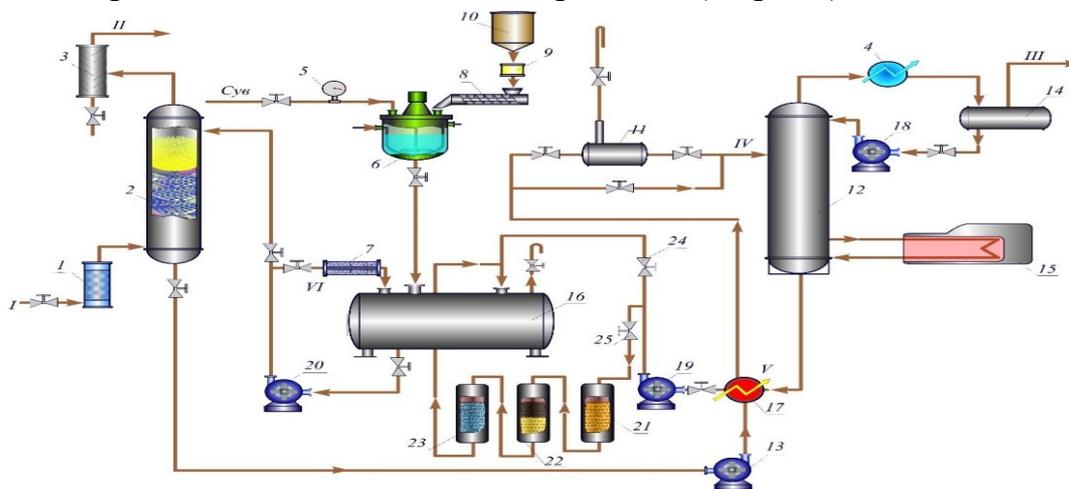
Композицион абсорбентларнинг табиий газ таркибидаги нордон бирикмаларга нисбатдан селективлигини ўрганиш. Этанолламинлар (МЭА, ДЭА, МДЭА) асосида фаоллаштирилган ГМТА-активатор сифатида қўшиб композицион абсорбент тайёрланди. Композицион абсорбент билан табиий газни зарарли



10 -расм. 30 % ли абсорбент эритмаси ҳажмининг ундаги ДЭА ва ГМТА концентрациясига боғлиқлиги

бирикмалардан тозалаш жараёни 30-40 °С ҳароратда, 30-35 атм босимда ва тўйинган абсорбентнинг десорбцияси 115-125 °С ҳароратда, 0,2-0,3 атм босимда олиб борилди. Бу ҳолда таклиф қилинган композицион абсор-бентнинг зарарли бирикмаларни ютиш қобилияти 0,40-0,45 моль/молдан 0,5-0,55 моль/молга ошганлигини, регене-рация ҳарорати эса 130-135 °Сдан 115-125 °С гача камайганлиги исботланди. Олиб борилган тадқиқотлар асосида фаоллаштирилган композицион абсор-бентни саноатда табиий газларни зар-арли бирикмалардан тозалаш техноло-гиясида қўллашга тавсия қилинди. ДЭА+ГМТАдан тайёрланган компози-цион абсорбентни саноатда газ тозалаш жараёнида қўллаш натижасида ком-позицион эритмани физик-коллоид хоссасини яхшиланганлиги ҳисобидан абсорбцион ҳажмини 0,10-0,15

моль/молга оширишга, эритмани ва қурил-маларни ишлаш муддатини 1,25 бараварга оширишга ва регенерация ҳароратини 10-15°C камайтиришга эришилди. 30-40°C ҳароратда этаноламинга фаоллаш-тирувчи қўшимчани турли нисбатларда қўшиш йўли билан ҳосил қилинган композицион абсорбентнинг абсорбцион ҳажмини ўзгариш динамикасини 11- расм бўйича кўриб чиқамиз. ДЭА эритмаси таркибида ГМТА миқ-дори 5 % гача бўлганда эритманинг абсорбцион ҳажми ортиб борган. 5 %дан кейин деярли эритманинг абсорбцион ҳажми ўзгармаган. Шу ораликда унинг абсорбцион ҳажми 0,50-0,55 моль/мол-ни ташкил этган. 7,5 %га етганда ва ундан ошганда эритманинг абсорбцион ҳажми ўзгармасдан қолган. Бундан кўриниб турибдики композицион абсорбент тайёрлаш учун ГМТАнинг оптимал концентрацияси 5%ни ташкил этади. Бу ерда фаоллаштирувчи қўшимча ГМТА молекуласидаги азот атомлари ДЭА ишчи эритмасининг табиий газдаги зарарли бирикмаларга нисбатдан абсорбцион ҳажми оширганлигини кўриш мумкин. Юқорида айтилганларга асосланиб, шундай хулоса қилиш мумкин ГМТА+ДЭА+сувнинг бир-бирига нисбати 5+25+70 бўлганда нисбатан юқори абсорбцион ҳажмга—0,5-0,55 мол/молга ва H₂S бўйича эса 85-92% селективликка эришилди. Композицион абсорбентни тайёрлашда ДЭА ёки МДЭА сувли эритмасига ГМТА қўшиб бориш йўли билан оптимал концентрацияси танланди. Танланган ГМТА-нинг оптимал концентрацияси қўшилиши натижасида тайёрланган композицион абсорбцион эритмаларнинг физик-кимёвий ва ишчи хоссалари кўрсаткичларини сезиларли даражада ўзгартиришга эришилди. Олинган натижалар асосида композицион абсорбцион эритма олиш технологияси яратилди (13 расм).



11-расм. Газни аминли тозалаш тажриба қурилмасининг технологик схемаси 1-хомашё газни тозалаш сепаратори, 2-абсорбер, 3-тозаланган газдан абсорберни ажратиш сепаратори, 4-иссиқлик алмаштиргич, сарфўлчагич, 6-аралаштиргичли реактор, 7-фильтр, 8-шнек, 9-тарози, 10-ГМТА учун бункер, 11-дегазатор, 12-десорбер, 13-тўйинган эритмани ҳайдаш насоси, 14-сепаратор, 15-рабойлер, 16-композицион абсорбент тайёрланган идиш, 17-иссиқлик алмаштиргич, 18-насос, 19-регенерацияланган абсорбентни ҳайдаш сепаратори, 20-абсорберга этаноламинни ҳайдаб бериш насоси, 21-қум фильтри, 22-фаоллаштирилган кўмир ва бентонит фильтри, 23-А-23 ва АВ-17-8 анионит фильтри, 24, 25-задвишкалар. I-тозалашга берилётган табиий газ оқими, II-тозаланган газ оқими, III-нордон газлар оқими, IV-регенерацияга берилётган абсорбент, V-регенерацияланган абсорбент оқими, VI-композицион абсорбент оқими.

7-жадвалда этаноламинлар ва улар асосида тайёрланган композицион абсорбент билан "Шўртан ГКМ" АЖ ва "Муборак ГКИЗ" МЧЖ технологик жараёни шароитида тозалаш тажриба қурилмасида тозаланган табиий газни қиёсий таҳлили келтирилган. Амалга оширилган синовлар натижасида олинган техник ДЭАга фаоллаштирувчи қўшимча сифатида ГМТА қўшилиб композицион абсорбент тайёрланди. Композицион абсорбентни газ тозалаш жараёнига қайта қўллаш натижасида абсорбентнинг физик-кимёвий ва ишчи хоссаларининг яхшиланиши ҳисобидан абсорб-цион ҳажми 0,4-0,45 моль/молдан 0,5-0,55 моль/молгача оширишга, кўпириш баландлигини ($h=1,0-1,5$ см) ва унинг турғунлик вақтини (0,5-1,0 сек.) ҳамда абсорбент йўқолишини 1,15 баробар, тозаланган газ таркибида H_2S нинг миқдорини 7 мг/м³гача камайтиришга эришилди.

7-жадвал

Газни зарарли бирикмалардан этаноламинлар ва уларнинг композицион абсорбентлари билан тозалашнинг қиёсий кўрсаткичлари

Зарарли бирикмалар сорбциясининг тавсифлари кўрсаткичлари	30% ли сувли эритмасининг маълум бўлган абсорбентлари		30% ли сувли эритмасининг таклиф этилаётган композицион абсорбентлари	
	ДЭА	МДЭА	ДЭА+ГМТА 25+5	МДЭА+ГМТА 25+5
Сувли эритманинг рН,	9,6	9,8	10,3	10,4
Абсорбцион ҳажми, моль/моль	0,40-0,44	0,42-0,45	0,50-0,55	0,50-0,55
H_2S ва CO_2 га нисбатдан селективлиги, %	86,3	87,2	92,4	93,6
Кўпик ҳосил бўлиши см/мин	2,2	2,5	1,5	1,9
Кўпик баландлиги, см	2,5	2,4	1,8	1,6
Кўпикнинг турғунлик вақти, сек	29	26	20	18
Сирт таранглиги, дин/см	68,86	68,92	70,80	70,87
Амин сони	21,4	22,5	22,8	22,8
Тозаланган газнинг тавсифи				
H_2S , мг/м ³	13-15	12-15	5-7	5-7
CO_2 , %	1,5	1,5	1,3	1,3

Дастлабки ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики, табиий газни тозалашда янги композицион эритмадан фойдаланиш, абсорбентнинг ишлаш муддатини 1,25 бараварга, иқтисодий самарадорлик эса йилига 556019920 сўмни ташкил этди.

ХУЛОСА

1. Табиий газни тозалаш жараёнида ишлатилаётган абсорбентлар таркибида этаноламинлар (МЭА, ДЭА, МДЭА) билан бирга маълум миқдорда (3-4%) пиперидин ҳам бўлиши, ишлатилган - тўйинган этаноламинларнинг 30 % сувли эритмаси таркибида алканолламинларнинг деструкцияга учраши ва полимерланиши ҳисобидан уларнинг миқдори 70-75 % гача камайганлиги аниқланиб этаноламинларни деструкцияга учраши ва полимерланиши натижасида аминокислоталар, гликолятлар, ацетатлар, ТБТ ҳосил бўлиб,

эритмада уларнинг миқдори 2,5 марта, бицинлар (*N, N*-Бис(2-гидроксиэтил) - глицин; диэтилолглицин; диэтанол глицин; дигидроксиэтилглицин) миқдори эса 2,8 марта, оксалатлар 2 марта кўпайганлиги билан изоҳланади.

2. Этаноламин эритмасини ўта тўйиниши, босим билан ҳароратнинг кўтарилиши ва тушиши оқибатида кескин ўзгариши ҳамда металл бирикмаларининг эритма таркибида мавжудлиги, жараёнда уларни катализатор вазифасини ўташи натижасида абсорбент таркибида МДЭА ва ДЭА молекулаларининг деструкция маҳсулотларининг пайдо бўлишига ва уларнинг тўпланишига сабаб бўлганлиги изоҳланади.

3. Абсорбент эритмаси таркибида термик бардошли тузларнинг мавжудлиги, газ тозалаш тизимига тозаланадиган хомашё газ ва абсорбент эритмаси билан кислороднинг кириб келиши жараёндаги қулай муҳит сабабли этаноламинлар юқори босим (35-40 атм) ва паст ҳароратда абсорбция, юқори ҳароратда ва паст босимда эса десорбция жараёнининг бориши абсорбцион эритма таркибидаги бирикмалар билан босқичма - босқич гетероциклланиш ва полимерланиш реакцияларининг амалга ошириши тавсия этилди.

4. Ишлатилган этаноаминларни босқичма-босқич комбинирланган филтрлаш усули билан тозалаш энг самарали усул эканлиги аниқланиб, эритманинг физик-кимёвий ва ишчи хоссаси қайта тикланган абсорбцион эритма табиий газни нордон бирикмалардан тозалаш жараёнининг технологик қурилмаси тавсия этилди.

5. Ишлатилган этаноламин эритмаси қум, бентонит, фаоллаштирилган кўмир ва анионит филтрларидан кетма-кет ўтказиб тозалаш учун ҳар бир филтрлаш жараёнига мос ҳарорат ва муҳит ўрганилиб, таҳлил қилиниб оптимал шароит тавсия этилди.

6. Газ тозалаш жараёнида абсорбент сифатида ишлатиладиган этаноламин эритмаларини физик – кимёвий ва ишчи хоссасини яхшиловчи фаоллаштирувчи қўшимчалар танлаб олинди, уларнинг оптимал миқдори аниқланиб, уларни маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқариш технологияси тавсия этилди.

7. Табиий газни тозалаш учун ишлатиладиган ДЭАнинг бир қисмини (5%) ни ГМТАга алмаштириш йўли билан композицион абсорбент ишлаб чиқилиб, олинган композицион абсорбент билан ДЭА эритмасининг физик -кимёвий хоссалари таққосланганда саноатда ишлаб турган абсорбентга нисбатан композицион абсорбентнинг абсорбцион ҳажми 0,15 моль/молга, водород кўрсаткичи (рН) 0,7 га, H_2S ва CO_2 ларга нисбатан селективлиги 90-95% га ошганлигини, кўпириш баландлиги ва унинг турғунлиги пасайганлиги асосланди.

8. Олиб борилган таҳлилий ҳисоб-китоблар натижасида фаоллаштирувчи қўшимчанинг ДЭА эритмасига қўшишнинг оптимал нисбатини танланди, буннинг ҳисобидан композицион абсорбентнинг абсорбцион ҳажмини 1,25 бараварга оширишга ва унинг йўқотилишини 1,15 баравар камайтириши тавсия этилди. Бунинг натижасида абсорбентнинг ишлаш муддатини 1,25 бараварга оширишга эришилганлиги ҳисобидан иқтисодий самарадорлик йилига 556019920 сўмни ташкил этди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ТУРАЕВ ТОЛИБ БОЗОРОВИЧ

**ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ
И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
АБСОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.08 - Химия и технология нефти и газа

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Тошкент - 2024

25

Тема диссертация доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.2. DSc /Т162.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tkti.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель:

Икрамов Абдувахоб

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Юнусов Миррахмат Пулатович

доктор технических наук, профессор

Адизов Бобиржон Замирович

доктор технических наук

Сайдахмедов Элёр Эгамбердиевич

доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский государственный технический университет имени И.А.Каримова

Защита диссертации состоится « ___ » ___ 2024 г. в « ___ » часов на заседании Ученого совета № DSc.03/30.12.2019.Т.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20), факс: (99871) 2447917, e-mail: tkti_info@edu.uz. Административное здание Ташкентского химико-технологического института, 2-этаж, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического институт (зарегистрирована за № ____). Адрес: 100011, г. Ташкент Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан « ___ » ___ 2024 года.

(протокол реестра рассылки № ___ от « ___ » ___ 2024 г.).

Туробжонов С.М.

Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., академик

Кадиров Х.И.

Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Рахмонбердиев Г.

Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире для удаления серы и ее соединений (сероводорода (H_2S), меркаптанов ($R-SH$), оксида серы углерода (COS), сероуглерода (CS_2) и оксида углерода (IV)) из добываемого газа, применяется абсорбционно-десорбционный метод, в процессе в качестве абсорбентов используют 25-30% водные растворы этаноламинов (моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА)). Поэтому необходимо проведение научных работ по созданию нового поколения абсорбентов, используемых при очистке извлекаемых газов от серы и ее соединений, их модификации для улучшения свойств, разработке экстракционного состава и технологии, разработке уделено внимание технологическим режимам их утилизации, созданию технологий переработки образующихся отходов.

Сегодня в мире ведется разработка теоретических основ газоперерабатывающих технологий и материалов, создание нового поколения абсорбентов, используемых в технологическом процессе первичной очистки, увеличения срока их службы, регенерации насыщенных абсорбентов, ведется создание методов модификации для улучшения их абсорбционных свойств и изучение областей повторного использования использованных абсорбентов.

В Республике проводятся научно-исследовательские работы, направленные на поднятие производства на качественно новый уровень, модернизацию и диверсификацию, широкое внедрение инновационных технологий, увеличение объема и качества выпускаемой продукции и расширение ее ассортимента. Стратегия развития нового Узбекистана определяет важные задачи, как «поднятие промышленности на качественно новый уровень, глубокая переработка местных источников сырья, ускорение производства готовой продукции, освоение новых видов продукции и технологий»¹. Важное имеет проведение исследований по регенерации насыщенных этаноламинов, используемых в процессе газоочистки, синтезу активирующих добавок, удерживающих аминогруппы в составе, из местного сырья, получению композиционного абсорбента на их основе и улучшению физико-химических, рабочих свойств абсорбционного раствора, а также его повторного использования в процессе очистки газа.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № УП-2298 от 11 февраля 2017 года «О программе локализации продукции и материалов на 2017-2019 годы», № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию республики Узбекистан», № УП-4891 от 6 апреля 2017 года «О критическом анализе объема и состава товаров (работ, услуг), углублении локализации

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28.01.2022 г. № УП-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 - 2026 годы».

импортозамещающего производства» и Постановления Президента Республики Узбекистан от 7 июля 2022 года № ПП-309 «О мерах создать образовательно-производственный кластер в нефтегазовом секторе», а также других нормативно-правовых документов, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики Узбекистан VII «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные работы, направленные на совершенствование процессов очистки природных и попутных газов от вредных соединений абсорбционно-десорбционным методом, использование этаноламинов в качестве абсорбентов и их регенерации ведутся в ведущих мировых научных центрах и высших учебных заведениях, в том числе: Карлсруэ технологический институт (Германия), Силезский технологический университет (Польша), Валенсийский политехнический университет (Испания), Китайский университет нефти (Китай), Техасский университет нефтепереработки (США), Азербайджанский государственный университет нефтепромышленности, Азербайджанский институт нефтехимии (Азербайджан), Казанский национальный исследовательский технологический университет, Российский химико-технологический университет имени Менделеева, Российский государственный институт нефти и газа имени М.И.Губкина, Астраханский государственный технический университет (Россия), Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана, Научно-исследовательский химико-фармацевтический институт, Ташкентский Государственный технический университет, имени И.Каримова. Ташкентский химико-технологический институт (Узбекистан).

В результате проведенных в мире исследований достигнут ряд положительных научных результатов по процессу очистки природного газа этаноламинами, повышению его эффективности, разработке эффективного метода очистки этаноламинов от вредных соединений, восстановлению физико-химических и рабочих характеристик. свойства абсорбентов, в том числе технология селективной очистки сернистых соединений природного газа BASF – крупнейшего мирового химического концерна (Германия); Основы очистки природного газа щелочными растворами Научный исследовательский Томский политехнический университет (Россия); процесс неселективной очистки кислых газов водным раствором МДЭА Научный исследов-вательский Томский политехнический университет (Россия); процесс неселективной очистки кислых газов водным раствором МДЭА Научно-исследовательский институт природных

² Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации: www.czu.cz, www.iitb.ac.in, www.unipage.net, www.cnr.it, www.put.poznan.pl, www.polandstudy.com, www.cextremelab.edu.rs, www.upm.es, www.umt.edu.pk, www.hotcourses.ru, www.gatech.edu, www.unist.ac.kr, www.tdtu.uz, www.tkti.uz, www.urmon.uz и разработано на основе других источников.

газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ (Россия); разработка рациональной технологии очистки природного газа от кислых компонентов водными растворами ДЭА Астраханский государственный технический университет (Россия); очистка насыщенных растворов аминов углеродным адсорбентом, полученным на основе местного сырья Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В мире проводится ряд научных работ по исследованию процесса очистки природного газа этаноламинами, повышению его эффективности, разработке эффективного метода очистки этаноламинов от вредных соединений, восстановлению физико-химических и рабочих свойств абсорбентов, регенерации использованных этаноламинов, получению активирующих аминосодержащих групп добавки, восстанавливают физические и химические свойства абсорбента на их основе и повторное применение его в процессе очистки газа.

Степень изученности проблемы. Научно-исследовательские работы по регенерации рабочего раствора, используемого при очистке газов от вредных соединений велись учеными G.F. Versteeg, C.T. Geankoplis, Е.Е.Довгополый, К.И.Иванова, А.С.Колбоновская, А.А.Гуреев, L.M.Gohian, А.В.Руденский, Э.Г.Теляшев, В.Д.Галдина, В.А.Золотарев, Т.С.Худякова, С.М.Туробжонов, М.П.Юнусов, А.А.Алимов, Д.Юсупов, А.Икрамов, А.С.Ибадуллаев, Р.Ҳайитов, Ф.Юсупов, А.Қурбонов, Б. Шерматов и др.

Ими проведен процесс очистки природного газа от вредных соединений (CO_2 и H_2S) с участием хемосорбционных, физических и окислительных агентов, изучены необратимые методы процесса. В результате регулярных резких изменений давления и температуры при использовании растворов этаноламина в качестве абсорбентов при очистке газа установлены изменения в его составе и даны рекомендации по внедрению технологий регенерации отработанных абсорбентов.

В то же время ведутся научно-исследовательские работы по совершенствованию системы, абсорбирующее содержание аминов, таких как N-(оксиэтил)- и N,N-бис-(оксиэтил)-имидазолидон, трис-(оксиэтил)этилендиамин, N-(оксиэтил)- и диэтанолпиперазин, N-(оксиэтил)-оксазолидон и продукты, измененные под действием давления, регенерируя рабочие растворы сложного состава, содержащие термостабильные соли (ТБТ), Na^+ , K^+ , Ca^+ и другие неорганические соли (сульфиды, сульфиты, сульфаты и др.), используя очищенные аминов при очистке природного газа. Были изучены и проанализированы этаноламины, используемые при очистке природного газа, разрушаемые в результате многократной регенерации при высокой температуре в процессе очистки газа от вредных соединений, образование ди-, три-, тетрамерных соединений этаноламинов в результате реакций окисления и полимеризации в процессе за счет абсорбированных в раствор соединений серы и кислорода при регенерации при высокой температуре в десорбере, изучены и проанализированы такие проблемы, как образование соединений, повышение

вязкости и выход из строя в процессе газоочистки, повышение вязкости и непригодность для процесса газоочистки.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. . Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ А-12-93 Ташкентского химико-технологического института по теме «Создание технологии, позволяющей повторно использовать водный раствор диэаноламина, применяемый на газоперерабатывающих предприятиях». (2015-2017гг.).

Цель исследований – очистка растворов этаноламинов, используемых при очистке природного газа от токсичных соединений, и разработка композиционных поглотителей на их основе.

Задачи исследования:

определить основные причины насыщения и насыщения этаноламинов при очистке природного газа от H_2S и CO_2 ;

определить причины образования продуктов деструкции и термостойких солей в растворе этаноламина при очистке природного газа от вредных соединений;

выбор эффективных методов очистки растворов этаноламина, содержащих термостабильные соли, методом ионного обмена и комбинированной фильтрации продуктов деструкции;

очистка отработанных насыщенных этаноламинов выбранным способом и подбор активирующих добавок для улучшения их физико-химических свойств;

совершенствование технологии приготовления композиционного поглотителя и использования его в процессе очистки газов путем выбора правильного соотношения очищенного этаноламина и активирующих добавок.

Объекты исследования. Рабочий раствор абсорбент-этанолламин, продукты его разрушения, H_2S , термостабильные соли, этилендиамин, пиперазин, бицин, связанные амины, аминокислоты и активирующие регенерированные растворы этаноламина, используемые при очистке природного газа. от вредных соединений.

Предмет исследования. Отработанный этанолламин, процессы регенерации рабочих растворов, модификация технологий абсорбционной очистки.

Методы исследования. В диссертации использованы современные физико-химические, химические, статистические и технологические методы исследования (ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, рамановская спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия) и современные компьютерные программы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

В процессе очистки газа происходит резкое изменение температуры и давления, разрушение этаноламинов под действием оксидов металлов,

образующихся в абсорбирующем растворе, и, как следствие, содержание в абсорбенте N-(оксиэтил)- и N, N-бис- (оксиэтил)-имидазолидона, трис - (оксиэтил) этилендиамин, N - (оксиэтил)- и образование неорганических солей, таких как диэтанолпиперазин, полимеризованных продуктов этаноламинов, таких как N-(оксиэтил)-оксазолидон, термостабильных солей, Na⁺, K⁺, Ca⁺, как было показано, являются термически разрушаемыми продуктами процессов абсорбции и десорбции комплексосодержащих алканоламинов;

изучены оптимальные условия ионной обработки рабочего раствора амина, содержащего термостабильные соли, и установлено, что он эффективно очищается от ионов тяжелых металлов с использованием модифицированных анионитов на основе полистирола;

показано, что для очистки использованных насыщенных абсорбционных растворов эффективно использование трехступенчатой комбинированной (путем последовательного перехода с песка, бентонита, активированного угля и анионитовых фильтров) фильтрации от продуктов обессеривания и смолоподобных веществ;

обосновано, что улучшение физико-химических и рабочих показателей композиционного абсорбента, полученные добавлением аминоксодержащих активирующих добавок к очищенному техническому этаноламину, увеличивал водородный показатель раствора с pH-9,8 до 10,4, абсорбционного объема с 0,40-0,44 моль/моль до 0,45-0,55 моль/моль.

повышение эффективности газоочистки композиционного абсорбента, удлинение срока его службы объяснялось увеличением показателя содержания водорода и объема абсорбции, уменьшением высоты пенообразования и его устойчивости;

разработана технология очистки отработанных насыщенных растворов этаноламина и получения композиционных абсорбентов на их основе, и на этой основе усовершенствована технология газоабсорбционной очистки

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

- созданы оптимальные условия для очистки раствора этаноламина, содержащего термостабильные соли, ионным методом, от продуктов деструкции активированным углем и комбинированной фильтрацией;

- разработаны методы обработки термически стабильных солей ионами тяжёлых металлов в анионитах на основе модифицированного полистирола, а продукты детоксикации обрабатывают активированным углем и комбинированными фильтрами;

- улучшены физико-химические и эксплуатационные показатели абсорбента путем введения в очищенный технический этаноламин азотсберегающих добавок-активаторов. Установлено, что водородный индекс раствора увеличен от pH-9,8 до 10,4, абсорбционный объем с 0,40-0,44 моль/моль до 0,45-0,55 моль/моль, высота пенообразования и застоя уменьшилось, повысилась эффективность газоочистки, увеличился срок службы абсорбирующего раствора;

- усовершенствована существующая технология очистки газов с целью очистки отработанных растворов этаноламинов, получения на их основе композиционных поглотителей и использования их при очистке природного газа от вредных соединений.

Достоверность полученных результатов. При анализе использованы современные физико-химические методы ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, термоаналитического анализа, современные теории кинетики и термодинамики процессов органического синтеза при статистической обработке экспериментальных данных, установлена взаимосвязь результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется образованием термостабильных солей и продуктов деструкции при очистке природных газов от вредных соединений этаноламинами, а также созданы научные основы восстановления активности, физико-химических свойств. и созданы (рабочие) эксплуатационные свойства абсорбента.

Практическая значимость результатов исследований заключается в активности использования рабочих растворов этаноламина восстановлена путем эффективной очистки методом комбинированной фильтрации, а также создан композиционный абсорбент на основе этаноламина, содержащий соединения, сохраняющие аминогруппы, который служит для повышения эффективности.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по регенерации растворов этаноламинов, используемых при очистке природных газов от вредных соединений, получению композиционного абсорбента на основе добавок-активаторов и применению его в процессе газоочистки:

включена в перспективный план развития для реализации в 2024-2025 годах Шуртанского газохимического комплекса и ООО «Мубарак НПЗ» технология регенерации рабочих растворов отработанных предельных этаноламинов. (справка АО «Узбекнефтегаз» от 18 февраля 2022 года №03-17-5/27). В результате использовали 30% рабочий раствор N-(оксиэтил)- и N,N-бис-(оксиэтил)-имидазолидона, трис-(оксиэтил) этилендиамина, N-(оксиэтил)- и диэтанолпиперазина, N-(оксиэтил)-оксазолидона и позволило повторно использовать абсорбент, регенерированный из термостойких солей;

включена в перспективный план развития для реализации в 2024-2025 годах Шуртанского газохимического комплекса и ООО «Мубарак НПЗ» технология регенерации рабочего раствора отработанного этаноламина (справка АО «Узбекнефтегаз» от 18 февраля 2022 года №03-17-5/27). В результате был получен композиционный абсорбент путем введения азотсодержащих добавок в регенерированные этаноламины. В результате удалось получить новый активный композиционный абсорбент;

включена в план перспективного развития для реализации в 2024-2025 годах Шуртанского газохимического комплекса и ООО «Мубарак НПЗ»

технология регенерации рабочего раствора отработанного диэтанолamina справка АО «Узбекнефтегаз» от 18 февраля 2022 года №03-17-5/27). В результате, добавляя к регенерированным этаноламинам азотсодержащие добавки, удалось получить композиционный поглотитель и очищать газы от агрессивных компонентов на его основе.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были апробированы в виде докладов на 11 международных и 12 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 38 научных работ, в научных изданиях, рекомендованных ВАК Узбекистана для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (DSc), опубликовано 15 статей, из них 9 в республиканских и 6 зарубежных журналах и 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 189 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость исследования, описываются цели и задачи, объекты и предметы исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, изложена научная новизна и практические результаты исследования, выявлена научная и практическая значимость полученных результатов, представлены результаты исследования, внедрения, опубликованные работы и информация о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Анализ технологий очистки природного газа и абсорбентов от вредных соединений**», подробно описаны результаты научных исследований по теме, анализ зарубежной и отечественной литературы. При абсорбционной очистке природных газов от H_2S , CO_2 и других кислых компонентов подробно изучены свойства процесса повышения основности абсорбентов, очистки и регенерации рабочего раствора, а также приведены данные, представленные в научно-технической литературе по восстановлению и оптимизации свойств абсорбирующего раствора для интенсификации процесса очистки природного газа. В результате критического анализа опубликованных работ были определены цели и задачи исследования.

Во второй главе диссертации «**Анализ причин и содержания насыщения этаноламинов, используемых при очистке природного газа**», изучены и проанализированы причины насыщения этаноламинов, используемых при очистке природного газа от вредных соединений. Обосновано, что накапливающиеся в абсорбенте при газоочистке вредные соединения (ТБТ, органические карбоновые кислоты, бицины, ди-, три-, тетрасоединения аминов, неорганические соли) отрицательно влияют на физико-химические и рабочие свойства растворов этаноламина. Продукты разложения этаноламина объясняются многократным использованием раствора ДЭА в процессе

абсорбции-десорбции, в результате проникновения кислорода, азота, серы, хлоридов, карбонатов различными путями в процессе очистки газов, в результате резких изменений по температуре и давлению. Доказано, что накопление таких химических соединений в абсорбенте может привести к коррозии и нестабильной работе технологических устройств из-за образования отложений.

Образование ТБТ в абсорбционном растворе в системе газоочистки обусловлено образованием ТБТ образовавшимся сначала ДДМ при взаимодействии с органическими и неорганическими кислотами, а во-вторых, в результате подачи в процесс регенерации насыщенного раствора этаноламина при высокой температуре в десорбере наряду с поглощенными кислородом, азотом, соединениями серы и CO₂ объясняется реакциями окисления, гетероциклизации и полимеризации. Наличие ДДМ в составе используемых абсорбентов увеличивает вязкость растворов и образование пены, гася при этом их эксплуатационную активность. Поэтому необходимо выделять продукты ДДМ и ТБТ из максимального состава раствора.

При анализе состава использованного в ходе исследований насыщенного рабочего раствора (табл. 1) было установлено, что количество этаноламинов в его составе снизилось с 30% до 22,37%, образовались аминокислоты, гликоляты, ацетаты, количество ТБТ увеличилось в 2,5 раза, бицинов в 2,8 раза, поазано, что количество оксалатов увеличилось в 2 раза, а количество соединений железа увеличилось в 24 раза.

Таблица 1

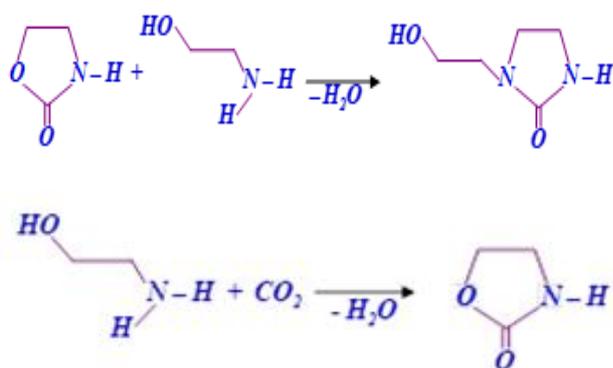
Состав 30% раствора ДЭА, используемого при очистке природного газа

№	Состав используемого раствора ДЭА	Единица измерения	Количество в растворе	Примечание
19.	Свободный ДЭА	%	22,37	74,6 %
20.	Связанный ДЭА	%	7,63	25,4 %
21.	Термически стабильные соли	ppm	2553	Больше в 2,5 раза
22.	Термически стабильные соли амина	%	0,49	выше нормы
23.	Сильные катионы	ppm	67	выше нормы
24.	Аминокислоты	ppm	4233	опасный уровень
25.	Гликоляты	ppm	627	Больше в 1,3 раза
26.	Ацетаты	ppm	439	выше нормы
27.	Бицины	ppm	1648	Больше в 2,8 раза
28.	Оксалаты	ppm	498	Больше в 2 раза
29.	Соединения железа	ppm	118	Больше в 24 раза
30.	Осажденные частицы	мг/л	93	выше нормы
31.	S содержащие соединения, не более	%	2,4–2,8	выше нормы
32.	Смолообразные вещества	%	2,5–3,5	выше нормы
33.	Гидраты	%	3,5–4,0	выше нормы
34.	Механические примеси	мг/л	779–1059	выше нормы
35.	H ₂ S	мг/м ³	5-7	норма
36.	CO ₂ , %	%	1,5	норма

Для анализа состава чистого и отработанного раствора ДЭА обе пробы были отобраны из 30% раствора ДЭА, используемого на «Шуртанском

полностью очищается от вышеперечисленных элементов в процессах разделения, они с очищенным газом поступают в процесс абсорбционной очистки, а в состав газов при адсорбции добавляются Ca, P, Si (цеолит). процессы очистки и осушки газов, Mg, K, Ca, Fe, Cr, , Ti, элементов типа Ni в результате коррозии и частичной эрозии колонн и сопел, доказано, что сохранение элементов K, Ca и Cl накапливается с течением времени в абсорбционном растворе с влагой природного газа из подземных вод.

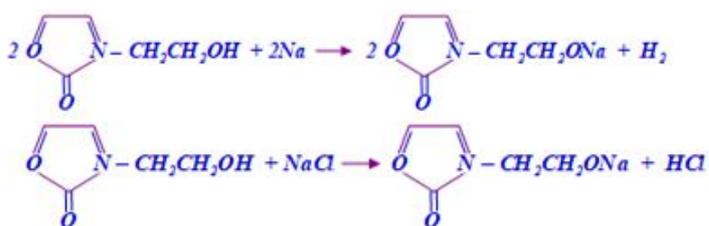
Ниже приведены химические формулы образования продуктов разрушения от разложения ДЭА в процессе газоочистки. Большинство нерегенерируемых добавок в используемых этаноламинах представляют собой гетероциклические соединения, образующиеся при взаимодействии ДЭА с CO₂.



Соединением, вызывающим в процессе химическую трансформацию многих других гетероциклов, является основной и реакционноспособный 2-оксазолидон, образующийся в растворе этаноламина. 2-оксазолидон реагирует в этой среде с ДЭА и превращается в 1-(2-оксиэтил)-2-имидазолидон. Затем он гидролизуется в благоприятной среде с образованием N-(2-оксиэтил) этилен-

диамина. Регулярные изменения температуры и давления в процессе абсорбции-десорбции при очистке газов влияют на химические соединения, абсорбированные в растворе этаноламина, вызывая в процессе различные химические изменения. В результате этого оправдано образование сложных эфиров карбоновых кислот, ангидридов карбоновых кислот и хлорангидридов.

Как известно, K⁺, Na⁺, Ca⁺, Mg⁺, Cl⁻ и другие соединения добавляются в раствор этаноламина с очищенным в процессе газоочистки газом, с водой, используемой при приготовлении раствора абсорбента, и в других ситуациях. С натрием и хлоридом натрия в растворе образуются следующие химические соединения:



Как видно из результатов анализа, установлено, что наличие указанных выше продуктов деструкции в используемых абсорбентах увеличивает вязкость и пенообразование растворов этаноламина при одновременном снижении рабочих свойств посуды. Наличие этих веществ в абсорбенте для очистки газов приводит к снижению поглотительной способности раствора этаноламина по сравнению с H₂S и CO₂.

Во второй главе дано описание приборов, применяемых при исследовании растворов этаноламина, современных аналитических приборов, использованных для определения состава, строения и физико-химических свойств аминов, регенерированных комбинированным термохимическим методом.

В третьей главе диссертации «Исследование эффективных методов восстановления рабочих свойств отработанных насыщенных этаноламинов» были рекомендованы 4 различных метода очистки отработанных насыщенных растворов этаноламинов от вредных соединений в процессе газоочистки:

Ионнообменный метод. Метод основан на очистке ионнообменным методом солей, смолистых веществ и других химических соединений, образующихся в растворе ДЭА. При этом раствор сначала очищали от кварцевого природного речного песка, второй – от активированного угля типа АГ-3, а третий – от геля типа АВ-17-8 (А-23 фирмы Tulsion, США) – сильноосновного вещества типа анионита производства РФ. Аниониты готовили согласно ГОСТу 20301-74; ГОСТ 20255.1-89; ГОСТ 20255.2-89.

Использованный раствор этаноламина сначала фильтруют через песочный фильтр со скоростью 1,5-2,1 л/ч ГОСТ 20301-74; ГОСТ 20255.1-89; ГОСТ 20255.2-89; Очищенный от механических примесей раствор по ГОСТ 20255.2-89 пропускали через слой активированного угля объемом 100 см³ с той же скоростью, достигая очистки от смолистых веществ и других вредных органических соединений. В третьем фильтре А-23 (АВ-17-8) подается на анионитовый фильтр со скоростью 1,5-2,1 л/ч. Здесь раствор очищается от остатков ТБТ и солей К⁺, Na⁺, Ca⁺, Mg⁺, Cl⁻.

Термическую обработку отработанного раствора ДЭА проводят двумя способами;

Первый метод термической обработки – основан на обработке насыщенного раствора этаноламина при высокой температуре и в вакууме. Процесс медленно нагревают до 160-170^oC при давлении 2,0-2,5•10³ Па. При этом первая вода и второй этаноламин разделяются, а на дне колбы остаются смолистые вещества, ТТБ и другие вредные соединения.

Второй метод термической очистки основан на очистке использованного раствора ДЭА от вредных соединений путем его охлаждения при низкой температуре. Берёут 50 мл использованного раствора ДЭА, помещают его в коническую колбу и охлаждают в холодильнике с морозильной камерой при температуре 0-5 ^oC. Пробу хранят в холодильнике при этой температуре в течение 10 часов. В охлажденном растворе видно, что образуются белые, бледно-желтые соли и осадки. Полученные осадки отделяли от раствора ДЭА фильтрованием. С помощью этого метода удалось вернуть на газоочистку 60-70% использованного ДЭА.

Метод вакуумной экстракции. Этот метод очистки отработанных этаноламинов от вредных соединений осуществляется в два этапа.

1. Использованный раствор этаноламина обезвоживают в вакуумном процессе при температуре 160-180^oC.

2. В экстрагенте растворяют обезвоженный этаноламин. Нерастворенные продукты разложения и другие добавки осаждаются в экстрагенте. Растворенный в экстрагенте этаноламин экстрагируют выпариванием и кубовый

остаток в колбе рекомендуют использовать в качестве вторичного сырья на другом участке производства смол.

При комбинированном ионообменном методе рабочего раствора хороший результат достигается при использовании термических методов совместно с ионным обменом при регенерации раствора-абсорбента.

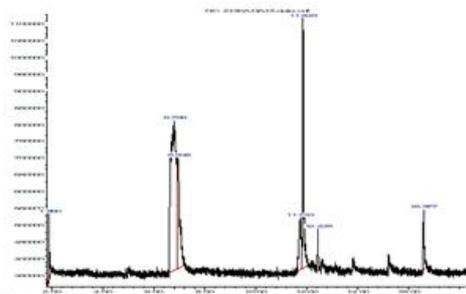


Рисунок 3. Хромато-масс-спектрография рабочего раствора ДЭА, очищенного комбинированным методом.

Для этого используют кварцевый речной песок 75-80 °С, промытый деминерализованной водой и 0,1 нормальной соляной кислотой, термообработанный бентонитовый фильтр и активированный уголь типа АГ-3 60-65 °С и аниониты (А-23 и АВ-17-8) осуществляли серийным переносом при температуре 45-50 °С. Хромато-масс-спектрометрический анализ раствора ДЭА,

очищенного комбинированным методом, представлен на рис. 3. Результаты анализа показали, что трехступенчатый метод комбинированной ионизации можно использовать для удаления солей, ТБТ и тяжелых органических соединений из рабочего раствора ДЭА. По данным комбинированного хромато-масс-спектрального анализа содержание ТБТ регенерированного ДЭА составляет от 5,2% до 0,03%, содержание ДДМ от 7,6 г/л до 0,5-0,7 г/л, муравьиной кислоты от 667. Установлено, что оно снизилось с от 3 мг/л до 36-41 мг/л (табл. 3).

Таблица 3

Результаты анализа очищенного технического раствора ДЭА

Состав используемого раствора ДЭА	По норме	Количество в растворе, %	Количество после чистки
Свободный ДЭА, %	30	22,37	22,0
Пиперазин, %	4,0	3,0	3,0
Железо (Fe ⁺), мг/л	10,0-15,0	315	7,0-9,0
Связанный ДЭА (ДДМ), г/л	0,5-1,0	7,6	0,5-0,7
Термически стабильные соли (ТБТ), %	0	5,2	0,02-0,03
Соли натрия (Na ⁺), мг/л	0	59,2	0,97
Соли калий (K ⁺), мг/л	0	12,2	0,03-0,04
Муравьиная кислота, мг/л	50,0	667,3	36-41
Осажденные частицы, мг/л	50,0	93	6,7

Очищенные образцы также подвергали элементному анализу и сравнивали с исходным составом. По результатам элементного анализа установлено, что содержание элементов Na, Mg, K, Ca, Si, P, Ti, Ni и Fe в рабочем растворе ДЭА снижено до необходимого уровня (табл. 4).

Таблица 4

Элементный анализ раствора ДЭА, очищенного трехступенчатым ионообменным методом.

Образец ID	Дата анализа	Li 7 (мг/л)	Be 9 (мг/л)	B 11 (мг/л)	Na 23 (мг/л)	Mg 24 (мг/л)	Al 27 (мг/л)	Si 28 (мг/л)	P 31 (мг/л)	K 39 (мг/л)	Ca 42 (мг/л)
1	09.11.2022 17:23:38 pm	0.03	0.09	0.147	63.1	5.019	0.23	2.09	8.057	4.132	21.127
2	09.11.2022 17:27:13 pm	0.002	0.003	0.015	0.049	0.056	0.008	0.012	0.29	0.29	0.12

Образец ID	Дата анализа	Ti 48 (мг/л)	V 51 (мг/л)	Cr 52 (мг/л)	Mn 55 (мг/л)	Fe 57 (мг/л)	Co 59 (мг/л)	Ni 60 (мг/л)	Cu 63 (мг/л)	Zn 66 (мг/л)	Ga 69 (мг/л)
1	09.09.2021 17:23:38 pm	1.467	0.099	0.96	1.409	1.143	0.019	1.518	0.486	0.557	0.018
2	09.09.2021 17:27:13 pm	0.026	0.024	0.018	0.021	0.014	0.009	0.056	0.087	0.014	0.009

Из аналитических данных таблицы 5 видно, что физико-химические свойства очищенного раствора ДЭА изменились, в том числе: вспенивание абсорбционного раствора приблизилось к норме - 2,3 см/мин. если устойчивость пены 13 сек. полностью соответствует требованиям стандарта, что позволяет предотвратить разрушение этаноламинов, предназначенных для повторного использования, а также снизить содержание ПАВ, образующих в растворе устойчивую пену. При этом доказано, что повышаются рН, поглощательная способность, селективность рабочего раствора ДЭА по отношению к H₂S и CO₂.

Таблица 5

Анализ физико-химических свойств очищенного технического раствора ДЭА

Физико-химические свойства	Показания 30 % ного(чистого) раствора ДЭА	Показания очищенного комбинированным методом. 30%ного раствора ДЭА
рН раствора	10,4	10,2
Вязкость , сПз	2,6	2,8
Поверхностное натяжение, дин/см	71,65	71,35
Абсорбционный объём, моль/моль	0,40-0,44	0,40-0,44
селективность H ₂ S к CO ₂ , %	95,0	95,0
Вспенивание , см/мин	2,2	2,3
Стабильность пены, сек.	13	13
Количество амина	21,4	21,3

В четвертой главе диссертации «**Совершенствование технологии регенерации отработанных растворов этаноламина и применение ее в процессе газоочистки**» при анализе растворов ДЭА, используемых в процессе газоочистки АО «Шуртан ГКМ», МДЭА, используемый в ООО «Мубарак НПЗ» и МЭА, используемые в АО «Навоiazот», во всех трех растворах обнаружены смолистые вещества, соединения азота, серы, нитратные, сульфатные, хлоридные соли, сульфид железа из твердых пород, оксиды и гидроксиды железа и другие примеси.

В таблице 6 приведен структурный анализ ДЭА, используемого в процессе газоочистки АО «Шуртан ГКМ», МДЭА, используемого в ООО «Мубарак НПЗ», и МЭА, используемого в АО «Навоiazот».

По результатам анализа установлено, что наиболее эффективным методом очистки отработанных абсорбирующих растворов от вредных примесей и восстановления их физико-химических свойств является комбинированный метод. Для этого прежде всего на основании ГОСТ 20301-74; ГОСТ 20255.1-89; ГОСТ 20255.2-89; были приготовлены сильноосновные аниониты гелевого типа А-23 фирмы Tulsion (США) и АВ-17-8 РФ. Активированный уголь типа АГ-3 тщательно промывали сильно обессоленной водой и очищали от механических примесей и других веществ.

Таблица 6

Состав раствора этаноламина, очищенного методом трехступенчатой фильтрации

Т.р.	Состав растворов этаноламина	Начальный образец состав			I этап Фильтрация кварцевым речным песком. 1,5-2,1 л/ч			II этап Фильтрация АГ-3 активированным углем и бентонитом 1,5-2,1 л/ч			III этап А-23 (АВ 17-8) фильтрация ионитами 1,5-2,1 л/ч		
		МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА	МЭА	ДЭА	МДЭА
1	Концентрация муравьиной кислоты, г/л	0,30	0,32	0,34	0,30	0,32	0,34	0,06	0,04	0,05	0,049	0,032	0,041
2	СО ₂ , концентрация г/л	11,18	19,65	19,72	11,18	19,65	19,72	5,02	5,08	6,17	4,93	4,97	5,86
3	Суммарная массовая доля азота в растворах, %	2,27	2,79	2,81	2,27	2,79	2,81	2,55	2,44	2,52	2,55	2,44	2,52
4	Массовая доля связанного этаноламина в растворе, %	6,23	6,26	5,86	5,91	5,89	5,63	1,07	1,05	1,06	0,5	0,7	0,6
5	Концентрация смолистых веществ, г/л	2,45	2,050	2,062	1,97	1,83	1,91	0,29	0,28	0,26	0,25	0,25	0,26
6	Доля SO ₄ ²⁻ в растворах, %	0,13	0,30	0,32	0,13	0,30	0,32	0,11	0,28	0,29	0,009	0,008	0,008
7	Доля Cl ⁻ в растворах, %	0,014	0,032	0,036	0,014	0,032	0,036	0,013	0,030	0,034	0,002	0,003	0,002
8	Плотность раствора, г/см ³	1,012	1,028	1,032	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013	1,014	1,013	1,013	1,014
9	Индикатор активности ионов водорода, рН	10,05	10,00	10,03	10,05	10,00	10,03	10,29	10,35	10,03	10,89	10,95	10,03
10	Концентрация NO ₃ ⁻ в растворах, мг/л	144	252	256	121	233	214	117	224	201	26	25	21
11	Общая концентрация серы в растворе, мг/л	615,93	703,94	704,04	585,93	689,41	691,39	16	19	21	7	8	8
12	Массовая доля МЭА, МДЭА и ДЭА в растворах, %	23,77	23,74	24,14	23,77	23,74	24,14	23,07	23,01	24,04	23,07	23,01	24,04
13	Массовая доля механических примесей в растворе, %	0,138	0,142	0,143	0,009	0,007	0,005	0,007	0,006	0,005	0,007	0,006	0,005

При первой фильтрации предварительно очищенные, подготовленные частицы размером 0,34-1,0 мм пропускают через 100 см³ кварцевого речного песка при температуре 65-75 °С и скорости 1,5-2,1 л/ч, механической примесей, содержащихся в растворе этаноламина, и очищенных от твердых частиц до необходимого уровня. Достигнута очистка раствора от механических примесей до 59-63%. (Таблица 6, I этап).

На втором этапе фильтрации использовали активированный уголь типа АГ-3 и специально обработанный бентонит Навбахор. При пропускании раствора этаноламина через слой угля и бентонита объемом 100 см³ со скоростью 1,5-2,1 л/ч при температуре 60-70 °С выделяются муравьиная кислота, связанные этаноламины, смолистые вещества, соединения С, органические соединения и наблюдалось уменьшение продуктов разрушения. На втором этапе очистилось 60-65% смолистых веществ, содержащихся в растворе (табл. 6, этап II).

На третьем этапе раствор этаноламина, очищенный от механических примесей и смолистых веществ, пропускали через анионит А-23 (АВ-17-8) при температуре 45-50 °С со скоростью 1,5-2,1 л/ч и очищали от ТБТ и других солей. В этом методе достигалось до 67-73% солей, содержащихся в растворе МЭА, ДЭА и МДЭА (табл. 6, этап III). Методом трехступенчатой фильтрации достигнута очистка 60-63% насыщенного раствора этаноламина.

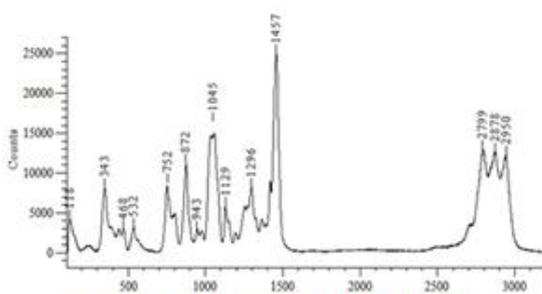


Рисунок 4. Раман спектр чистого ДЭА.

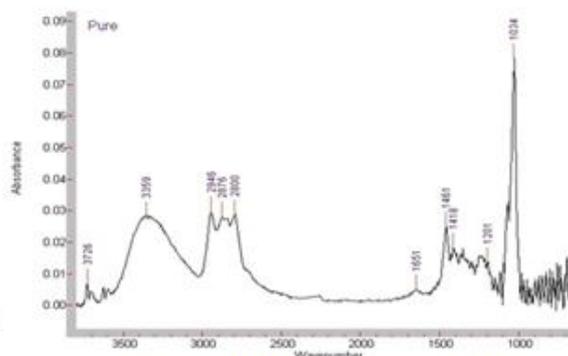


Рисунок 5. ИК-спектр чистого ДЭА

Сравнивая ИК-спектр и раман спектр этаноламинов, используемых при очистке природного газа чистым раствором ДЭА, установлено следующее: основные линии поглощения ДЭА в спектре комбинационного рассеяния света - 2950, 2878, 2799, 1457, 1296, 1129, 1045. наблюдаются 943, 872, 752, 532, 468 и 343 см⁻¹ (рис. 4). Основными пиками в ИК-спектре ДЭА являются пики, обусловленные валентными и деформационными колебаниями метиленовых групп, а также колебаниями ОН, С-N и С-O. Например, интенсивный пик в области высоких частот (3359 см⁻¹) обусловлен валентными колебаниями ОН-групп. Обнаружено, что полосы поглощения С-O и С-N находятся в области 1034 и 1201 см⁻¹ соответственно (рис. 5).

Количественный анализ компонента ДЭА показал наличие небольшого количества ДЭА. Известно, что в результате реакции двух ДЭА в благоприятных условиях образуются производные пиперидина. В спектре комбинационного рассеяния необработанного ДЭА отношение сигнал/шум значительно выше, а относительная интенсивность сигналов при 2967, 1458 и 1039 см⁻¹ оказалась

иной по сравнению с таковой у чистого образца. То есть пик 1039 см^{-1} в необработанном образце более интенсивен, чем два других (рис. 6).

Также в ИК спектре было обнаружено, что интенсивность линий, обусловленных колебаниями групп ОН и С–О, отличалась друг от друга в чистых и необработанных образцах (рис. 7).

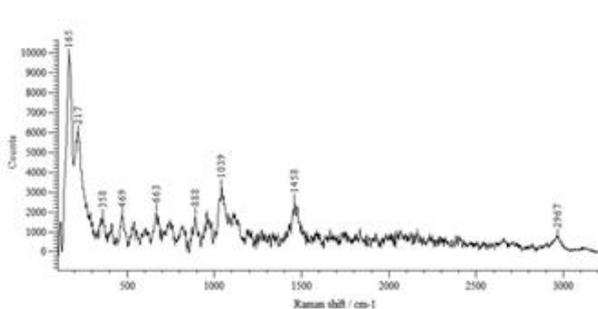


Рисунок 6. Роман спектр необработанных ДЭА

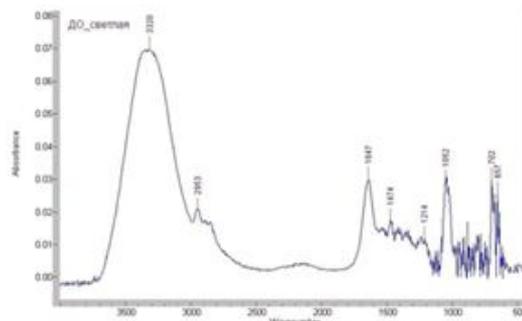


Рисунок 7. ИК спектр необработанных ДЭА

При сравнении ИК-спектров ДЭА, не использованного для образца, использованного в процессе газоочистки и очищенного методом вакуум-экстракции, было видно, что интенсивности линий поглощения ОН, С–О в спектре очищенного ДЭА совпадают с интенсивностями тех же групп линий в чистом образце (рис. 8). В ИК спектре очищенного образца, в отличие от чистого образца, обнаружено наличие дополнительных линий ($1656, 1598\text{ см}^{-1}$). При сравнении спектров комбинационного рассеяния чистого ДЭА, использованного в процессе очистки газа, и ДЭА, очищенного комбинированным методом, полученных для трех разных образцов, мы увидели, что в спектре очищенного ДЭА произошли существенные изменения.

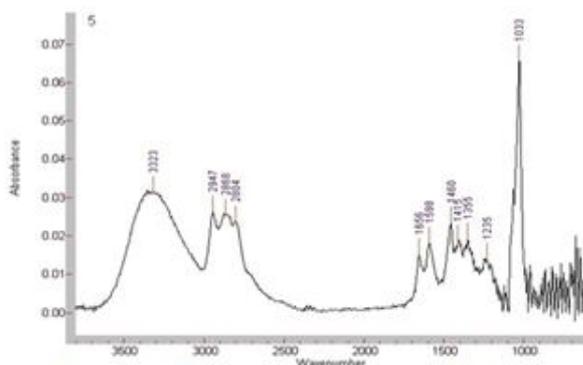


Рисунок 8. ИК-спектр технического ДЭА после регенерации

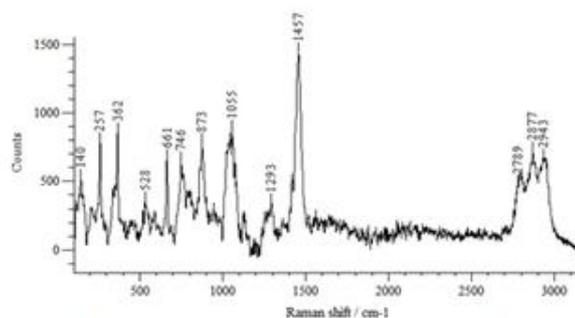


Рисунок 9. Роман-спектр технического ДЭА после регенерации

В результате очистки исчезли различия в относительных интенсивностях пиков в необработанном образце и наблюдение одиночного пика в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а волновое число и интенсивности пиков практически не изменились, как и у чистого образца, но спектр уникален: замечено, что его внешний вид меняется в зависимости от его присутствия (рис. 9).

На сегодняшний день потребность в качестве и количестве абсорбентов на установках очистки природного газа не удовлетворена в полной мере. По этой причине мы регенерировали этаноламины, используемые в следующем процессе, усовершенствовали технологию повторного использования абсорбентов, физико-химические и рабочие свойства которых

восстанавливаются в процессе очистки газов, и частично покрыли потребность предприятий в этаноламинах.

Исследовано технологическое устройство процесса очистки природного газа от сернистых соединений в абсорбенте с восстановленными физико-химическими и рабочими свойствами и усовершенствована технологическая система.

В пятой главе диссертации «**Технология получения композиционных абсорбентов и их применение в процессе очистки природного газа**» представлены методы повышения его физико-химических и рабочих свойств путем добавления местного сырья к регенерированным этаноламинам.

Выбор и разработка процесса получения активаторных добавок композиционных абсорбентов. Из результатов проведенных исследований известно, что соединения содержат аминогруппу, обеспечивающую щелочную среду в водном растворе этого вещества. Среди веществ, выбранных в качестве активирующей добавки (дигликоламин, лапрамол-294 и гексаметилендиамин), в гексаметилентетраамине (ГМТА) больше всего ($C_6H_{12}N_4$)аминной группы, их число равно 4. На основании этого установлено, что можно получить композиционный абсорбент путем добавления ГМТА к водным растворам ДЭА или МДЭА.

В качестве активатора абсорбционного раствора в нашей работе мы выбрали ГМТА. Причиной этого является аминогруппа в ГМТА, которая связывает H_2S и SO_2 слабой связью и повышает эффективность очистки газов. В молекуле ГМТА 4 аминогруппы. Именно эта аминогруппа повышает рабочие, физико-химические свойства, рН и поглотительную способность раствора абсорбента по сравнению с промышленными абсорбентами.

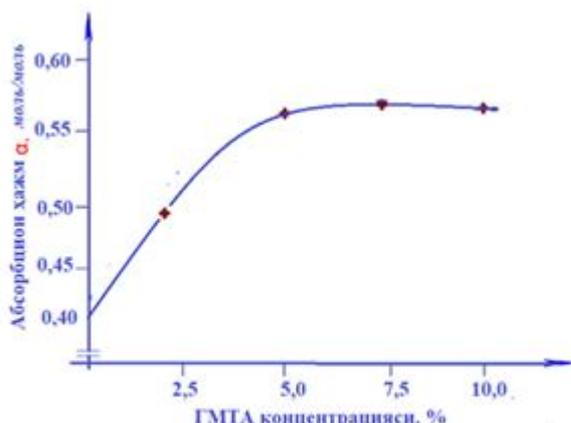


Рисунок 10. Зависимость поглотительной способности 30% раствора абсорбента от ДЭА и ГМТА

Исследование селективности композиционных поглотителей к кислым соединениям природного газа. Композиционный абсорбент готовили добавлением активированного ГМТА-активатора на основе этаноламинов (МЭА, ДЭА, МДЭА). Процесс очистки природного газа от вредных соединений композиционным поглотителем проводили при температуре 30-40 °С, давлении 30-

35 атм, десорбцию насыщенного абсорбента при температуре 115-125 °С. Давление 0,2-0,3 атм.

При этом способность предлагаемого композиционного поглотителя поглощать вредные соединения увеличилась с 0,40-0,45 моль/моль до 0,5-0,55 моль/моль, а температура регенерации увеличилась со 130-135 °С до 115-125 °С. Быть уменьшено. На основании проведенных исследований рекомендовано использовать активированный композитный абсорбент в технологии очистки

природных газов от твердых частиц в промышленности. В результате применения композиционного поглотителя ДЭА+ГМТА в процессах газоочистки в промышленности за счет улучшения физико-коллоидных свойств композиционного раствора объем абсорбции может быть увеличен на 0,10-0,15. Моль/моль, срок службы раствора и устройств может быть увеличен в 1,25 раза и снижена температура регенерации на 10-15°C. На рис. 10 представлена динамика изменения поглотительного объема композиционного абсорбента, созданного добавлением активирующей добавки к этаноламину в разных пропорциях при температуре 30-40°C. При содержании ГМТА в растворе ДЭА до 5% объем поглощения раствора увеличивался.

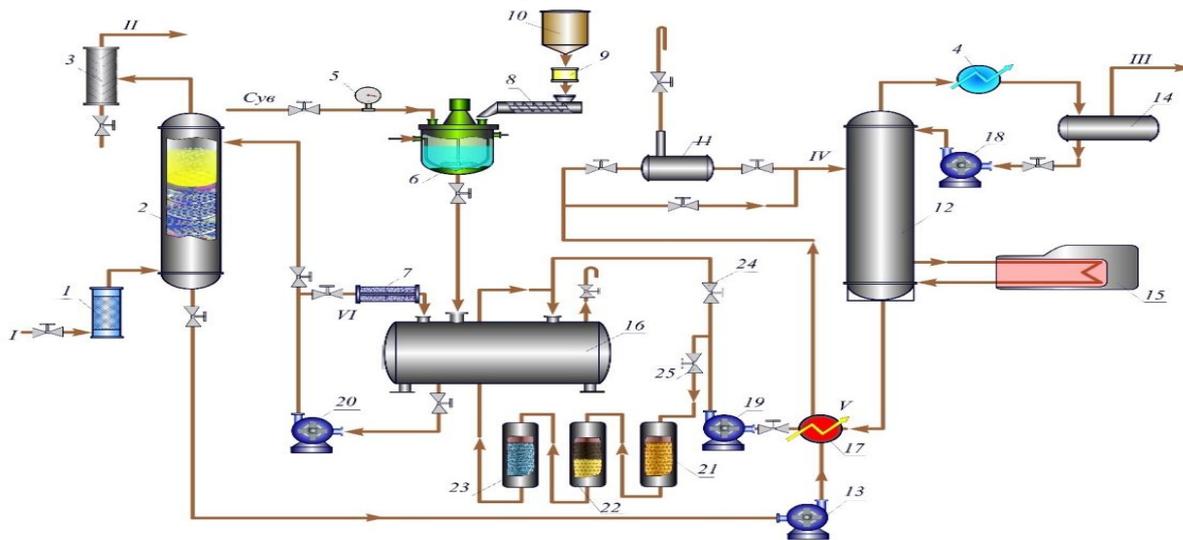


Рисунок 11. Технологическая схема опытно-промышленной установки аминной очистки газа 1. Сепаратор очистки сырого газа, 2. Абсорбер, 3. Сепаратор отделения абсорбера от очищенного газа, 4. Теплообменник, расходомер, 6. Реактор со смесителем, 7. Фильтр. , 8. Шнек, 9. Весы, 10. – Бункер для ГМТА, 11-дегазатор, 12-десорбер, 13-насос для перекачивания насыщенного раствора, 14-сепаратор, 15-ребойлеры, 16-резервуар подготовки композитного абсорбента, 17-теплогенератор теплообменник, 18-насос, 19-сепаратор для прогона регенерированного абсорбента, 20-поглотитель этаноламиновый приводной насос, 21-песчаный фильтр, 22-угольно-бентонитовый фильтр, 23-А-23 и анионитовый фильтр АВ-17-8, 24, 25-задвижки. I-поток очищающего газа, II-поток очищенного газа, III-поток сернистого газа, IV-поток регенерационного абсорбента, V-поток регенерированного абсорбента, VI-поток композитного абсорбента.

После 5% объем поглощения раствора практически не изменился. В этом интервале его объем поглощения составлял 0,50-0,55 моль/моль. Когда она достигает 7,5% и превышает ее, объем поглощения раствора остается неизменным. Видно, что оптимальная концентрация ГМТА для приготовления композиционного абсорбента составляет 5%. Здесь видно, что атомы азота в молекуле активаторной добавки ГМТА повышают поглотительную способность рабочего раствора ДЭА по сравнению с вредными соединениями в природном газе. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что при соотношении ГМТА+ДЭА+вода 5+25+70 достигается относительно высокий объем поглощения -0,5-0,55 моль/моль и селективность по H_2S 85-92%. При приготовлении композиционного абсорбента оптимальную концентрацию

подбирали путем добавления ГМТА к водному раствору ДЭА или МДЭА. В результате добавления оптимальной концентрации выбранной ГМТА достигнуто существенное изменение параметров физико-химических и рабочих свойств приготовленных композиционных абсорбирующих растворов. На основании полученных результатов была создана технология получения композиционного абсорбирующего раствора (рис. 11).

Таблица 7

Сравнительные показатели очистки газов от вредных соединений этаноламинами и их композиционными поглотителями

Показатели описания сорбции вредных соединений	Известные абсорбенты 30% ного водного раствора.		Предлагаемые композиционные абсорбенты на 30%ном водном растворе.	
	ДЭА	МДЭА	ДЭА+ГМТА 25+5	МДЭА+ГМТА 25+5
рН водного раствора,	9,6	9,8	10,3	10,4
Абсорбционный объём, <i>моль/моль</i>	0,40-0,44	0,42-0,45	0,50-0,55	0,50-0,55
Селективность H ₂ S к CO ₂ , %	86,3	87,2	92,4	93,6
Вспенивание <i>см/мин</i>	2,2	2,5	1,5	1,9
Высота пены, <i>см</i>	2,5	2,4	1,8	1,6
Время стабильности пены, <i>сек</i>	29	26	20	18
Поверхностное натяжение, <i>дин/см</i>	68,86	68,92	70,80	70,87
Число амина	21,4	22,5	22,8	22,8
Описание очищенного газа				
H ₂ S, <i>мг/м³</i>	13-15	12-15	5-7	5-7
CO ₂ , %	1,5	1,5	1,3	1,3

В таблице 7 представлен сравнительный анализ природного газа, очищенного на опытно-промышленной установке очистки в условиях технологического процесса АО «Шуртан ГКМ» и ООО «Мубарак НПЗ» этаноламинами и композиционным поглотителем, приготовленным на их основе. Композитный абсорбент был приготовлен добавлением ГМТА в качестве активирующей добавки к полученному в результате испытаний техническому ДЭА. За счет улучшения физико-химических и рабочих свойств абсорбента в результате повторного применения композиционного абсорбента в процессе газоочистки объем абсорбции может быть увеличен с 0,4-0,45 моль/моль до 0,5-0,55 моль/моль. моль, высота пенообразования (h=1, 0-1,5 см) и время его застоя (0,5-1,0 сек) и потери абсорбента в 1,15 раза, количество H₂S в очищаемом газе снижено до 7 мг/м³.

Предварительные расчеты показывают, что использование нового композиционного раствора при очистке природного газа увеличило срок службы абсорбента в 1,25 раза, а экономическая эффективность составила 556019920 сумов в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Абсорбенты, используемые в процессе очистки природного газа, содержат наряду с этаноламинами (МЭА, ДЭА, МДЭА) определенное количество (3-4%) пиперидина. В результате разрушения и полимеризации этаноламинов образуются аминокислоты, гликоляты, образуются ацетаты, ТБТ, их количество в растворе - в 2,5 раза, бицинов (N,N-бис(2-гидроксиэтил)-глицин; диэтилолглицин; диэтанол глицин; дигидроксиэтилглицин) - в 2,8 раза, оксалатов - в 2 раза. Этаноламин эритмасини ўта тўйиниши, босим билан ҳароратнинг кўтарилиши ва тушиши оқибатида кескин ўзгариши ҳамда металл бирикмаларининг эритма таркибида мавжудлиги, жараёнда уларни катализатор вазифасини ўташи натижасида абсорбент таркибида МДЭА ва ДЭА молекулаларининг деструкция маҳсулотларининг пайдо бўлишига ва уларнинг тўпланишига сабаб бўлганлиги изоҳланади.

2. Благодаря наличию термостойких солей в растворе абсорбента, введению кислорода в систему газоочистки и кислорода в растворе абсорбента этаноламины абсорбируются при высоком давлении (35-40 атм) и низкой температуре, а также десорбции. при высокой температуре и низком давлении рекомендованы ступенчатые реакции гетероциклизации и полимеризации с соединениями, содержащимися в абсорбционном растворе.

3. Определено, что очистка отработанных этаноаминов методом ступенчатой комбинированной фильтрации является наиболее эффективным методом, и рекомендовано технологическое устройство для процесса очистки природного газа от сернистых соединений.

4. Использованный раствор этаноламина пропускали через фильтры из песка, бентонита, активированного угля и анионита для его очистки. Изучали, анализировали температуру и окружающую среду, подходящие для каждого процесса фильтрации, и рекомендовали оптимальные условия.

5. Подобраны активирующие добавки, улучшающие физико-химические и рабочие свойства растворов этаноламина, используемых в качестве абсорбентов в процессе газоочистки, определено их оптимальное количество и рекомендована технология их производства на основе местного сырья.

6. Разработан композиционный поглотитель путем замены части (5%) ДЭА, используемого для очистки природного газа, на ГМТА и сравнения физико-химических свойств раствора ДЭА с полученным композиционным поглотителем, объем поглощения композиционного поглотителя составил 0,15 моль/моль по сравнению с применяемым в промышленности абсорбентом. Доказано, что водородный индекс (rN) составил 0,7, селективность по H₂S и CO₂ увеличилась на 90-95%, снизилась высота пенообразования и его устойчивость.

7. Подобрано оптимальное соотношение добавления добавки-активатора в раствор ДЭА в результате аналитических расчетов, за счет чего рекомендовано увеличить объем поглощения композиционного абсорбента в 1,25 раза и снизить его потери в 1,15 раза.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.03/30.12.2019.T.04.01 AT ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT THE TASHKENT CHEMICAL-
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

TURAEV TOLIB BOZOROVICH

**PURIFICATION OF WASTE SOLUTIONS OF ETHANOLAMINES AND
TECHNOLOGY FOR PRODUCING COMPOSITE ABSORBENTS BASED
ON THEM**

02.00.08 - Chemistry and technology of oil and gas

DISSERTATION ABSTRACT OF DOCTOR OF SCIENCES TECHNICS

Tashkent - 2024

The theme of dissertation of doctor sciences (DSc) is registered with the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2021.2. DSc /T162.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tktiti.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Scientific adviser:

Ikramov Abdurahob

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official opponents:

Yunusov Mirrahmat Pulatovich

Doctor of Technical Sciences, Professor

Adizov Bobirzhon Zamirovich

Doctor of Technical Sciences

Saidakhmedov Elyor Egamberdievich

Doctor of Technical Sciences, Professor

Leading organization:

Tashkent State Technical University named after I.A. Karimov

The defense of the dissertation will take place “__” ____ 2024 at “__” hours at the meeting of the Academic Council No. DSc.03/30.12.2019.T.04.01. at the Tashkent Institute of Chemical Technology at the address: 100011, Tashkent, Shaykhontokhur district, st. A. Navoi , 32. Tel.: (99871) 244-79-20), fax: (99871) 2447917, e-mail: tkti_info@edu.uz. Administrative building of the Tashkent Institute of Chemical Technology, 2nd floor, conference room.

The dissertation can be found at the Information Resource Center of the Tashkent Institute of Chemical Technology (registered under No. ____). Address: 100011, Tashkent, Shaykhontokhur district, A. Navoi st, 32. Tel.: (99871) 244-79-20).

The abstract of the dissertation was sent out " ____ " ____ 2024.

(mailing register protocol No. __ from “____” ____ 2024).

S.M.Turobjonov

Chairman of the scientific Council

on awarding scientific degrees,

Doctor of Technical Sciences, academic.

Kh.I.Kadirov

Scientific Secretary of the scientific Council for

awarding the scientific degrees

Doctor of Chemical Sciences, docent

G.Rakhmonberdiev

Chairman of the Scientific Seminar at the

Scientific Council for the Award of the scientific Degrees,

doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The purpose of research work – It consists in determining the reasons for the destruction of ethanolamine solutions used in the purification of natural gas from toxic compounds, cleaning absorbents from destruction products, obtaining composite absorbents based on them and re-applying them to the gas purification process.

The object of research. Ethanolamine working solution, its destruction products, H₂S, heat-resistant salts, ethylenediamine, piperazine, bicine, bound amines, amino acids and nitrogen-retaining additives that activate regenerated ethanolamine solutions used in the purification of natural gas from harmful compounds.

The scientific novelty of the research work: The working solution of ethanolamines (monoethanolamine, diethanolamine and methyldiethanolamine) used as absorbents in the gas treatment industry contains organic compounds (N-(oxyethyl)- and N,N-bis-(oxyethyl)-imidazolidone, N-(oxyethyl)- and diethanolpiperazine, N-(oxyethyl)-oxazolidone), thermally stable salts, the formation of inorganic salts such as Na⁺, K⁺, CA⁺ have been proven to be products of thermal destruction of ethanolamines under the influence of high temperature and pressure;

- the optimal conditions for the purification of the working solution of ethanolamine containing heat-resistant salts by the ionization method were studied, it was found that positive results were achieved when it was purified from heavy metal ions using modified polystyrene-based anions;

- it has been proven that the working solution of saturated ethanolamine is cleaned from salts, organic compounds and destruction products by activated carbon and combined filtration method;

- physico-chemical and operational indicators of the absorbent were improved by adding nitrogen-saving activator additives to purified technical ethanolamine. It was determined that the pH of the solution increased from 9.8 to 10.4, the absorption volume increased from 0.40-0.44 mol/mol to 0.45-0.55 mol/mol, the foaming height and stability decreased. As a result, it was possible to increase the efficiency of gas cleaning and extend the service life of the absorbent solution;

- the technology of cleaning used ethanolamine solutions, obtaining a composite absorbent based on it and re-applying it to the gas purification process was created.

Application of research results in practice On the basis of the scientific results obtained on the regeneration of ethanolamine solutions used in the purification of natural gases from harmful compounds, obtaining a composite absorbent based on activating additives and applying it to the gas purification process:

the technology of regeneration of working solutions of used saturated ethanolamines was tested at Shurtan gas chemical complex, Mubarak GQIZ LLC and Navoiyazot JSC, and a positive conclusion was given. It is included in the prospective development plan of enterprises for implementation in 2024-2025 (references No. 03-17-5/27 of Uzbekneftgaz JSC dated February 18, 2023 and Uzkiyosanoat JSC). As a result, the used 30% working solution made it possible to reuse absorbent regenerated from organic compounds and thermally stable salts;

The technology of regenerating working solutions of used saturated ethanolamines was tested at the Shurtan gas chemical complex, "Muborak GQIZ" LLC

and "Navoiyazot" JSC (references No. 03-17-5/27 of Uzbekneftgaz JSC dated February 18, 2023 and Uzkiyosanoat JSC). As a result, a composite absorbent was obtained by adding nitrogen-preserving additives to regenerated ethanolamine solutions. When the composite absorbent is used as an absorbent in the purification of gases, it has been proven that it is purified in accordance with all standards and requirements in the purification of aggressive components.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The length of the dissertation is 189 pages.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

LIST of PUBLISHED WORKS

I часть (I бўлим; part I)

1. Арифжанов О.Ю., Нуриллаев Ш.Ф., Тўраев Т.Б. Термохимическая стабильность композиционных абсорбентов на основе азотсодержащих водорастворимых полимеров // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*.-Ташкент, 2011.-№ 1.-С. 38-40. (02.00.00 №3)
2. Т.Б. Тураев, М.И. Ибодуллоева, Н.А. Игамкулова, Ш.Ш. Менглиев. Дegradaция раствора метилдиэтанолamina в процессе очистки природного газа.// *Композиционные материалы. Узбекский научно-технический и производственный журнал №4 Т-2016*, С. 93-96-бетлар. (02.00.00 №4)
3. Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев, Н.А.Игамкулова, Г.Т.Бозорова. Определение причин деградации раствора диэтанолamina при очистке природного газа.// *Kimyo va kimyo texnologiyasi*. -Ташкент, 2016. № 4 57-60 б. (02.00.00 №3)
4. Т.Б.Тураев, Н.А.Игамкулова, Ш.Ш.Менглиев.// Очистка аминовых растворов от коррозионноактивных веществ с применением механической фильтрации и ионообменных смол // *Kimyo va kimyo texnologiyasi*. -Ташкент, 2018, № 1. – С. 49-52. (02.00.00 №3)
5. Т.Б.Тўраев, Н.А.Игамкулова, Х.Н.Рахимов, Ж.Т.Олимов, Б.Н.Кенжаев.Таббий газни олтингугурт бирикмаларидан физик-кимёвий хоссалари асосида тозалаш технологиясини ишлаб чиқиш // *Ўзбекистон нефт ва газ. Илмий-техника журнали*. 2019, №3 30-32-бетлар.
6. Т.Б.Тураев, Х.Н.Рахимов Н.А.Игамкулова Ш.Ш.Менглиев. Determination of the Reasons for Degradation of a Diethanolamine Solution when Cleaning the Natural gas and Methods for Cleaning Aminic Solutions from Corrosive Active Substances.//*International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*.Vol.7, Issue 2, February 2020 (05.00.00, №8).
7. Н.А. Игамкулова, Ш.Ш.Менглиев, Х.Л. Пулатов, Т.Б. Тураев, Б.Р. Шамансуров Проведение экологически абсорбционной очистки МЭА раствора от смолистых веществ и других примесей// *Universum: химия и биология: – Москва*, 2020, №3(84), с. 29-37. (02.00.00; №1)
8. Менглиев Ш.Ш., Игамкулова Н.А., Тураев Т.Б. Муталов Ш.А. Возможность очистки циркулирующего ДЭА-раствора от смолистых веществ и других вредных примесей адсорбционным способом// *Universum: химия и биология: – Москва*, 2020, №2(68), с. 76-80. (02.00.00; №1)
9. Менглиев Ш.Ш., Игамкулова Н.А., Тураев Т.Б., Муталов Ш.А. Экспериментальное исследование процессов очистки растворов диэтанолamina //*Universum: химия и биология:–Москва.*, 2020, №2 (68),с. 80–83. (02.00.00; №1)
10. Н.А. Игамкулова, , Х.Л. Пулатов, Т.Б. Тураев, Б.Р. Шамансуров, Ш.Б. Обидов // *Исследование состава и физико-химических свойств отработанного*

раствора диэтанолamina //Композиционные материалы Узбекский научно-технический и производственный журнал, 2021, №1. с.3-6. (02.00.00 №4)

11. X.H. Рахимов, Т.Б. Тураев, А. Икрамов, М.А. Сайрамова, Д.Ў. Зоирова. Диэтанолamin эритмаларини яроқсиз ҳолга келиш сабабларини ўрганиш. //НамДУ илмий ахборотномаси - Научный вестник НамГУ. 2021 йил. №8. 65-70 б. (05.00.00. №33)

12. H.A. Игамкулова, Ш.Ш. Менглиев, Т.Б. Тураев, X.H. Рахимов, X.Л. Пўлатов. Ишлатилган этанолaminларни ишчи хоссасини қайта тиклаш ва уларни атроф-муҳитга таъсирини камайтириш. // Kompozitsion Materiallar Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. T.: 2021. №2. 247-251 б. (02.00.00, №4)

13. X.H. Рахимов, Т.Б. Тураев, А. Икрамов. Методы очистки этаноламино-вых растворов от агрессивных компонентов// Научный журнал «Universum: технические науки» №4 (85) апрель-2021 г. (02.00.00; №1).

14. X.H. Рахимов, Т.Б. Тураев, А. Икрамов, Д.Н. Олимов. Ишлатилаган яроқсиз этанолaminларни зарарли моддалардан тозалаш//Kompozitsion materiallar. Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali №3/2021.T.-2021 154-157 б. (02.00.00 №4)

15. Tolib Turaev, Khusniddin Raximov, Eshonkulov Shokhruxh, Bozorova Gavharoy. Cleaning diethanolamine solutions from harmful compounds by filtration method// Harvard Educational and Scientific Review. International Agency for Development of Culture, Education and Science. United Kingdom. 2022. Vol.2. Issue 2 Pages 71-79.

16. T. Тураев, X. Рахимов. Технология получения композиционных абсорбентов и их применение // Монография. LAP LAMBERT Academic Publishing is trademark of Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L. publishing group. 2023 y. P. 103.

II часть (II бўлим; part II)

1. Тураев Т.Б., Каримов К., Гаффаров Б., Алимов А., Буриев М., Мирзаев Б. Технология выделения диэтанолamina из его отработанного абсорбционного раствора. // IV Всероссийская конференция по химической технологии Всероссийская молодежная конференция по химической технологии Всероссийская школа по химической техно-логии для молодых ученых и специалистов Центрально-азиатская международная конференция по химической технологии Сборник тезисов докладов. Ташкент, 2012 С.325-327

2. Тураев Т.Б., Буриев М.М., Мансурова М., Хусанов С.С. Технология регенерации отработанного диэтанолamina. Международная научно-практическая конференция «НЕФТЕ-ГАЗОПЕРЕРАБОТКА – 2012», посвященная 100-летию со дня рождения известного нефтепереработчика, создателя и первого директора БашНИИ НП (ГУП ИНХП РБ) Александра Сергеевича Эйгенсона. Уфа, 2012. 167-168.

3. Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев, Р.Жемуратов, С.Бозоров Хемосорбционные исследования кислых компонентов в активированных абсорбентах.// Труды

международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» Ташкент-2013 С. 160-161

4. Ў.Хошимов, Ш.Ш.Менглиев, К.Калекеев, Т.Б.Тураев Тўйинган (яроқсиз) метилдиэтанолламинни эритмасини таркибини ўрганиш ва уни регенерация қилиш технологиясини ишлаб чиқиш.// Кимё ва озиқ овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Республика илмий-техник анжумани мақолалари тўплами Тошкент 2014, 92-93-бетлар.

5. У.Хошимов, Ш.Ш.Менглиев, Р.Ражабов, Т.Б.Тураев Теоретические основы деградации раствора метилдиэтанолламина.// Республиканская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» Т. – 2014, С. 114-115.

6. Т.Б. Тураев, М.И. Ибодуллоева, Н.А. Игамкулова, Ш.Ш. Менглиев. Деградация раствора диэтанолламина в процессе очистки природного газа Международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности".Т.-2016.С.241-242.

7. Тураев Т.Б. Исследование деградация раствора диэтанолламина и его очистки от примесей. Материалы международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка–2017”, России. Уфа с. 65-67.

8. Х.Н.Рахимов, Ш.Ш.Менглиев, Г.Т.Бозорова, Т.Б.Тураев Эффективная технология регенерации и очистки рабочего раствора диэтанолламина.// Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Республиканский межвузовский сборник научных трудов Часть–1. Т.2017, С. 193-194.

9. А.А.Торемуратов, Б.С.Тиркачев, Г.Т.Бозорова, Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев./ Газ тозалашда ишлатилган этанолламинларни деструкцияга учраш жараёнини ўрганиш.// Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар соҳаларининг муҳим масалалари. Республика Олий ўқув юртлараро илмий ишлар тўплами. Тошкент 2017, 243-244-бетлар.

10. Т.Б.Тураев, Н.А.Игамкулова, Х.Н.Рахимов, Ш.Ш.Менглиев, Б.С.Тиркачев Новые методы очистки аминовых растворов от агрессивных веществ.// Республиканский межвузовский сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально – экономических наук» Т. 2018, С. 124-125.

11. Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев, Н.А.Игамкулова, И.Я.Сапашов Яроқсиз бўлган этанолламинларни деструкцияга учраш жараёни "Қорақалпоғистон Республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва энгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. Нукус 2019, 316-317-бетлар.

12. Б.Ш.Нурматов, Ш.Ш.Менглиев, Н.А.Игамкулова, Т.Б.Тураев.// Исползования этанолламина в процессе очистке природного газа и его деградация.//Международной научно-практической конференции «Интернационализация и инновация в области высшего образования», посвященная 20-летию

Университета дружбы народов имени академика А. Куатбековаи 75-летию заслуженного работника образования Республики Казахстан, 2019, С. 275-277.

13. Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев, Х.Л.Пулатов, Н.А.Игамкулова.// Усовершенствование технологии очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов.// Республиканской научно-практической конференции с международным участием учёных на тему «Актуальные проблемы химической технологии» Ташкент 2021, С. 242-243.

14. Х.Н. Рахимов, Т.Б. Тураев, Ф.Ў. Шапатов. Analysis of the process of destruction of etanolamines used in gas cleaning plants.// «Нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари» 2-ХАЛҚАРО КОНФЕРЕНЦИЯ МАТЕРИАЛЛАРИ Тошкент-2021 71-72 б.

15. Т.Б. Тураев, Х.Н. Рахимов, Н.А. Игамкулова, Ш.Ш. Менглиев. Исследование физико–химических свойств отработанного раствора диэтаноламина // Материалы международной конференции «Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы» Тошкент-2020. 536-537 б.

16. Игамкулова Н.А., Рахимов Х.Н., Тураев Т.Б., Пулатов Х.Л.// Алканолламинларни деструкцияга учраши ва экологияга таъсири / 2-Халқаро конференция материаллари «Нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари» Ташкент-2021 124-125 б.

17. Н.А.Игамкулова, Т.Б.Тураев, Ш.Ш.Менглиев, Х.Л.Пулатов.// Ишлатилган абсорбентларни атроф мухитга салбий таъсирини камайтириш учун утилизасия қилиш усуллари.// 2-Халқаро конференция материаллари "нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари" Тошкент-2021, 317-319-бетлар.

18. Бозоров И.К., Эшанкулов Ш.И., Тураев Т.Б. Газ тозалашда ишлатилган этаноламинларни атроф мухитга салбий таъсирини камайтириш. // Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии и охраны окружающей среды и биотехнологии». Т.,-2022.1089-1091 б.

19. Бозоров И., Эшонкулов Ш.И., Бозорова Г.Т., Тураев Т.Б., Тухтамушова А.У. Регенерация моноэтаноламина от коррозионноактивных веществ с применением инообменных смол.//Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 7 июлдаги «Нефть ва газ соҳасида таълим-ишлаб чиқариш кластерини ташкил этиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-309-сонли қарорининг ижроси доирасида. «Таълим-ишлаб чиқариш кластерида ёшларнинг ўрни» Республика илмий-техникавий анжумани тўплами. Қашқадарё-2022. 228-231 б.

20. Бозоров И.К., Эшанкулов Ш.И., Менглиев Ш.Ш., Тўраев Т.Б. Табиий газни тозалашда абсорбер самарадорлигини ошириш ва захарли газларни атроф мухитга тасирини камайтириш. Материалы Международной научно-технической Конференции «Современные проблемы экологии и охраны окружающей среды и биотехнологии», Ташкент 2022, 1089-1091.

21. Бозоров И.К., Эшанкулов Ш.И., Тўраев Т.Б. Газ тозалашда ишлатилган этаноламинларни атроф мухитга салбий таъсирини камайтириш. Материалы

Международной научно-технической Конференции «Современные проблемы экологии и охраны окружающей среды и биотехнологии», Т. 2022, 1091-1093.

22. N.A. Igamkulova, Sh.Sh. Mengliev, Kh.N. Rakhimov, T.B. Turaev, Kh.L.Pulatov. Degradation of ethanalamines and reducing their impact on devices. AIP (Scopus) Conference Proceedings Problems in the Textile and Light Industry in the Context of Integration of Science and Industry and Ways to Solve Them (PTLICISIWS-2022) Volume 2789 Namangan, Uzbekistan 5–6 May 2022 060001-1-060001-7 p.

23. T.B. Turayev, H.N. Rakhimov, A.U. Tuxtamushova. Methods for determining the causes of the destruction of aqueous solutions of diethanolamines and restoring their working propertie. 3RD International conference on water management and its surroudings -theoretical and practical aspects; 17th – 18th may 2023 olsztyn, POLAND 114 p.