

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნინო მერებაშვილი

სს „რუსთავის აზოტის“ ამიაკის და ციანმჟავას წარმოებებში გამოყენებული აქტივირებული

აბსორბენტების ანალიზური კონტროლის მეთოდების შემუშავება

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი - 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის

მოსაპოვებლად წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2022 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის ქიმიის დეპარტამენტი

ს.ს „ რუსთავის აზოტი“, ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლისა და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ლაბორატორია.

ხელმძღვანელები: პროფესორი მაია ცინცაძე

ქიმიის დოქტორი ვალერი მაჭარაშვილი

რეცენზენტები:

დაცვა შედგება ----- წლის ” ”, --- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0160, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატისა

- ფაკულტეტის ვებგვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალურობა. წარმოდგენილი სადოქტორო ნაშრომი შეეხება ისეთ აქტუალურ საკითხებს, როგორცაა:

ს.ს „რუსთავის აზოტის“ ორ ტექნოლოგიურ წარმოებას, კერძოდ ამიაკსა და ციანმჟავას წარმოებებს, სადაც ადრე გამოყენებული აბსორბენტები შეიცვალა უფრო ეფექტური და ასევე მაღალტექნოლოგიური აქტივირებული აბსორბენტებით. ამიაკის წარმოებაში კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გასაწმენდად გამოყენებული იყო მონოეთანოლამინი, რომელიც შეიცვალა პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინით, ხოლო ციანმჟავას წარმოებაში ნაცვლად ადრე გამოყენებული ორთოფოსფორმჟავით აქტივირებული აბსორბენტისა, დაინერგა ძმარმჟავით აქტივირებული აბსორბენტი. აღნიშნულმა ცვლილებებმა გამოიწვია ახლადდაინერგული აბსორბენტების ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავების აუცილებლობა, რომელთა მეშვეობითაც შესაძლებელი გახდებოდა როგორც წარმოებაში შემოტანილი ნედლეულის, ასევე ტექნოლოგიურ პროცესში მათი შედგენილობის კონტროლი.

ამიაკის სინთეზის წარმოებაში კონვერტირებული აირის CO₂-ისგან გაწმენდის მიზანი არის ამიაკის სინთეზის კატალიზატორის დაცვა მოწამვლისა და დეაქტივაციისაგან. ამიაკის სინთეზის კატალიზატორი წარმოადგენს აქტიურ რკინას, ხოლო ნახშირორჟანგს გააჩნია მისი მოწამვლის უნარი. ამიტომ აუცილებელია კონვერტირებული აირის მისგან გაწმენდა.

კონვერტირებული აირის გაწმენდა წლების წინ ხორციელდებოდა მონოეთანოლამინით. მისი უარყოფითი ტექნოლოგიური თვისებებიდან გამომდინარე აუცილებელი გახდა შერჩეულიყო ისეთი აბსორბენტი რომელიც იქნებოდა წარმოებისთვის მომგებიანი. მონოეთანოლამინი კოროზიულია, ნახშირორჟანგის მიმართ ნაკლებად ტევადი და რეგენერაციის დროს მასზე დიდი რაოდენობით ორთქლი იხარჯება. ამიტომ აბსორბენტად შეირ-

ჩა კომპანია DOW-ს მიერ მოწოდებული პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი. მეთილდიეთანოლამინის გამოყენების შედეგად გამოთავისუფლებული ორთქლის ხარჯზე „რუსთავის აზოტში“ აშენდა 9 მეგავატი სიმძლავრის კონდენსაციური ელექტროსადგური.

ციანმჟავას წარმოებაში პოლიმერიზაციის პროცესის აღმოფხვრა. ციანმჟავას პოლიმერიზაცია ავტოკატალიზური პროცესია და წარმოება შეიძლება აფეთქებამდეც მიიყვანოს. ციანმჟავას პოლიმერიზაციისას აუცილებელი ხდებოდა წარმოების გაჩერება და სისტემის საგულდაგულო რეცხვა პოლიმერებისაგან. როგორც პოლიმერიზაცია, ისე იძულებითი გაჩერება უარყოფითად აისახებოდა წარმოებაზე: კერძოდ, იწვევდა პლატინა-როდიუმის შენადნობის კატალიზატორის ბადის დეზაქტივაციას, პროდუქტის წარმადობის შემცირებას, წარმოების პროდუქტის თვითღირებულების გაზრდას და სხვა.

წლების განმავლობაში ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორად გამოიყენებოდა ორთოფოსფორმჟავა. მას, როგორც აბსორბენტის აქტივატორს აქვს მნიშვნელოვანი უარყოფითი თვისება, ეს არის მისი უნარი ამიაკთან წარმოქმნას ისეთი ფოსფატები, რომელთაც თავის მხრივ, აქვთ უნარი წყალხსნარებში ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნან ამიაკი, რაც ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინიციატორს წარმოადგენს.

გაჩნდა მოსაზრება, რომ სისტემაში გამოყენებული ორთოფოსფორმჟავა ჩანაცვლებულიყო ძმარმჟავით. ძმარმჟავას გააჩნია რიგი უპირატესობები ორთოფოსფორმჟავასთან შედარებით, კერძოდ ეს არის მისი აქროლადობა, რაც თავის მხრივ იძლევა საშუალებას, რომ ციანმჟავას ორთქლს თან სდევდეს ჯერ კიდევ აირად მდგომარეობაში, ვიდრე იგი გადავიდოდეს წყალხსნარებში. ასევე აქვს უნარი ამიაკთან წარმოქმნას მდგრადი ნაერთი.

ძმარმჟავას მნიშვნელოვანი უპირატესობაა ეკონომიურობა- თუკი სისტემაზე ორთოფოსფორმჟავას ხარჯვითი ნორმა გათვალისწინებული იყო ხსნარებში 1% ოდენობით, ძმარმჟავას შემთხვევაში შემცირებულია მაქსი-

მუმ 0.5%-მდე და ასევე აქვს დამატებითი უპირატესობა - ეს არის სისტემაზე ძმარმჟავას რეციკლის შესაძლებლობა.

ციანმჟავას წარმოებაში ძმარმჟავას გამოყენებამ პოლიმერიზაციის პროცესი აღმოფხვრა და წარმოება სტაბილური გახადა.

ნაშრომის მიზანი და ძირითადი ამოცანები. სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს ამიაკის წარმოებაში კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის კვანძში გამოყენებული ახალი აბსორბენტის კვლევა და მისი შემადგენელი კომპონენტების ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავება.

ასევე ნაშრომის კვლევის კიდევ ერთი ობიექტის, ციანმჟავას წარმოებაში ახლადდანიერგილი აქტივირებული აბსორბენტის ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავება.

კვლევის ობიექტი. კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ს.ს. „რუსთავის აზოტის“ ამიაკის და ციანმჟავას წარმოება. ნაშრომში დამუშავებული კვლევების შედეგად უნდა გადავწყვიტოთ შემდეგი ამოცანები: ამიაკის წარმოებაში დანიერგილი „DOW“ ფირმის აბსორბენტის შემადგენელი კომპონენტების კვლევა და მათი ურთიერთთანაფარდობის დადგენა, წარმოების პროცესის ოპერატიული მართვისათვის. ციანმჟავას წარმოების ტექნოლოგიურ პროცესში ადრე გამოყენებული აბსორბენტის ჩანაცვლება უფრო მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტით, ციანმჟავას წარმოების სტაბილური მუშაობის უზრუნველყოფა და პოლიმერიზაციის თავიდან აცილება.

კვლევის საგანი. დასახული მიზნის მისაღწევად და დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად დამუშავებულია სხვადასხვა დროს ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შემუშავებული თეორიული მასალები. ჩატარებულია კვლევითი და ექსპერიმენტული სამუშაოები ს.ს. „რუსთავის აზოტის“ ტექნოლოგიური პროცესების კონტროლისა და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევების ლაბორატორიაში.

სამეცნიერო სიახლე. სადისერტაციო ნაშრომის ყველა ძირითადი შედეგი წარმოადგენს სამეცნიერო სიახლეს, კერძოდ:

ამიაკის და ციანმჟავას წარმოებებში დანიერგილი აბსორბენტის ჩანაცვლება

ახალი აქტივირებული, მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტებით, რისი მიზანიც იყო პირველ რიგში წარმოების სტაბილური მუშაობის უზრუნველყოფა. აბსორბენტის ჩანაცვლებამ მუშაობა გახადა სტაბილური, გაიზარდა პროდუქციის გამო-მუშავება და გაუმჯობესდა შრომის პირობები.

შემუშავებული და დანერგილია აქტივირებულ აბსორბენტში მეთილდიეთა-ნოლამინისა და პიპერაზინის ინდივიდუალურად განსაზღვრის მეთოდები რო-გორც ნედლეულის, ასევე ტექნოლოგიურ პროცესში მომუშავე ხსნარებისთვის.

მეთილდიეთანოლამინის და პიპერაზინის ინდივიდუალური განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდის შემუშავებამ შესაძლებლობა მოგვცა გვეკონტროლე-ბინა მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის შორის ურთიერთთანაფარდობა. ხოლო სხვადასხვა მიზეზით გამოწვეული ურთიერთთანაფარდობის რღვევისას ოპერატიულად აღმოგვეჩინა მიზეზი და დაგვეკორექტირებინა კომპონენტთა კონ-ცენტრაციები.

ჩვენს მიერ შემუშავებული და დანერგილია ციანმჟავა ძმარმჟავას ნარევიში მათი ინდივიდუალურად განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდები.

ციანმჟავას წარმოების აქტივირებული აბსორბენტის ანალიზის მეთოდის შემუშავებამ შესაძლებლობა მოგვცა გვეკონტროლებინა აბსორბენტში ძმარმჟავას შემცველობა, რომლის ნაკლებობის შემთხვევაში ადგილი ექნებოდა ციანმჟავას პოლიმერიზაციას, რომელიც ავტოკატალიზური თვისებებიდან გამომდინარე აფეთქებით შეიძლება დამთავრდეს.

დებულებების, დასკვნებისა და პრაქტიკული რეკომენდაციების სარწმუნოობა. მიღებული შედეგების, დებულებებისა და დასკვნების სარწმუნოობა დასტურდება მათი დასაბუთებით ცხრილებში მოცემული შედეგებით.

პრაქტიკული ღირებულება. სადისერტაციო ნაშრომის შედეგებს აქვს დიდი პრაქ-ტიკული მნიშვნელობა. იგი საქართველოს მასშტაბით შესაძლებელია გამოყენე-ბულ იქნას ს.ს. „რუსთავის აზოტში“ ამიაკის წარმოების ენერგოეფექტურობის გაზ-რდის ღონისძიებებში და ციანმჟავას საწარმოო პროცესის დასტაბილურებაში.

ნაშრომის აპრობაცია. სადისერტაციო სამუშაოს ძირითადი დებულებები და შე-დეგები მისი დამუშავების სხვადასხვა ეტაპებზე მოხსენებულ და განხილულ იქნა

სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე Development of analytical control methods for methyl-diethanolamine activated by piperazine used in the production of nitrogen ammonia in Rustavi, VIII Inter.Scienc.Conf. "The Chemistry of coordination compounds" dedicated to the 85th anniversary of the Department of Analytical Chemistry, Baku 2020, p.111-113, N. Merebashvili, M.Tsintsadze, V.Macharashvili.

პირადი წვლილი. სადისერტაციო თემის მიხედვით გამოქვეყნებულია რამდენიმე სტატია თანავტორობით. ყველა შედეგი, რომელიც წარმოადგენს ამ ნაშრომის ძირითად შინაარსს, მიღებულია ავტორის მიერ დამოუკიდებლად.

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა და მოცულობა. სადისერტაციო ნაშრომი გაფორმების ინსტრუქციის მიხედვით მოიცავს 131 ნაბეჭდ გვერდს, მათ შორის სატიტულოს, ხელმოწერის, რეზიუმეს ორ ენაზე (ქართული და ინგლისური), შინაარსს, შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, ექსპერიმენტული კვლევის შედეგებს და მათ განსჯას და დასკვნით თავს (სულ სამი თავი). ნაშრომი ასევე მოიცავს ცხრილების ნუსხას-27, ნახაზების ნუსხას-3 და თან ერთვის გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.

შინაარსი

შესავალში წარმოდგენილია სადისერტაციო თემის აქტუალობა, ის ძირითადი ამოცანები და პრობლემები, რომლებიც წარმოიშობა კვლევის პროცესში. ჩამოყალიბებულია ნაშრომის მიზანი, კვლევის მეთოდები, მეცნიერული სიახლე და პრაქტიკული ღირებულება. მოცემულია ნაშრომის შინაარსის მოკლე ანოტაცია.

დისერტაციის პირველ თავში გადმოცემულია ლიტერატურული წყაროების ანალიზი, რომელიც შეეხება ამიაკისა და ციანმჟავას წარმოებას, მათი სინთეზის, აბსორბციის სტადიებს და წარმოებაში გამოყენებული აბსორბენტების ანალიზის მეთოდებს. დეტალურადაა აღწერილი ციანმჟავას პოლიმერიზაციის მექანიზმი.

რუსთავის აზოტი ამიერკავკასიაში მინერალური სასუქების მწარმოებელი უმსხვილესი ქიმიური ქარხანაა. აზოტოვანი სასუქებიდან იწარმოება ამონიუმის გვარჯილა აზოტის არანაკლებ 34.4%-ის შემცველობით და ამონიუმის სულფატი აზოტის არანაკლებ 21.0%-ის შემცველობით. გარდა აზოტოვანი სასუქებისა, იწარმოება შემდეგი პროდუქტები: თხევადი და აირადი აზოტი; თხევადი და აირადი ჟანგბადი; თხევადი, აირადი და მყარი ნახშირორჟანგი (მშრალი ყინული); თხევადი ამიაკი და ამიაკიანი წყალი; ნატრიუმის ციანიდი. ქარხანაში ასევე იწარმოებოდა კალიუმის პერმანგანატი; ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდი, შაბიამანი, კარბამიდი და კაპროლაქტამი, რომლებიც დღეისათვის აღარ ფუნქციონირებს.

გასული საუკუნის 50-იანი წლებიდან დღემდე მსოფლიო სამეცნიერო-ტექნიკურ პროგრესთან ერთად რუსთავის აზოტიც განიცდიდა ევოლუციას და ეს პროცესი დღესაც გრძელდება. მსოფლიოს სხვადასხვა ქვეყანაში მსგავსი 13 წარმოებიდან რუსთავის აზოტი მოწინავე რიგებშია ტექნიკურ-ეკონომიური მაჩვენებლებით, პროდუქციის დაბალი თვითღირებულებით, წარმოების ავტომატიზაციით, ტექნოლოგიური სიახლეების დანერგვით, ნედლეულის დაბალი ხარჯვითი კოეფიციენტებით და ა.შ. ეს არის შედეგი იმისა, რომ წარმოების ინჟინერ-ტექნიკური პერსონალი მონაწილეობს აზოტოვანი სასუქების მწარმოებელი კომპანიების სამეცნიერო-ტექნიკურ კონ-

ფერენციებსა თუ სიმპოზიუმებში, ეცნობა თანამედროვე ტექნოლოგიურ სიახლეებს და წარმოებაში ნერგავს ინოვაციურ ტექნოლოგიებს.

დღეისათვის მსოფლიო მეცნიერებისა და მწარმოებლების მხრიდან განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ენერგომატარებლების რაციონალურ გამოყენებას, რადგანაც მათზე მოთხოვნილება და ფასები მუდმივად ზრდადია. ასევე ეკოლოგიურ საკითხებს, განსაკუთრებით კი აზოტის ოქსიდების და ნახშირორჟანგის ემისიას ატმოსფერულ ჰაერში. ამ მხრივ რუსთავის აზოტში ერთ-ერთი ყველაზე ენერგოტევადი წარმოება ამიაკის წარმოებაა, რომელიც როგორც ბუნებრივი აირის, ასევე ელექტროენერჯის, წყლის და ორთქლის მნიშვნელოვანი მომხმარებელია, ხოლო ნახშირორჟანგის ატმოსფეროში ემისიის თვალსაზრისით ასევე მნიშვნელოვანი დამაბინძურებელია. ამიაკის წარმოების ენერგოეფექტურობის გაზრდის ღონისძიებებში ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი იყო კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის კვანძში გამოყენებული აბსორბენტით, რომლის კომპონენტთა ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავება არის წინამდებარე ნაშრომის მიზანი. ენერგოეფექტური ღონისძიების გატარებამ გამოათავისუფლა აბსორბენტის რეგენერაციისათვის საჭირო ორთქლის რესურსები, რომლის ხარჯზეც დაიდგა 9 მგვტ/სთ სიმძლავრის კონდენსაციური ელექტროსადგური.

წინამდებარე ნაშრომის კვლევის კიდევ ერთი ობიექტი ციანმჟავას წარმოებაში ახლადდანერგილი აქტივირებული აბსორბენტის ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავებაა. ციანმჟავას განსაკუთრებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამო, იგი არასტაბილური წარმოებაა. ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ავტოკატალიზური თვისების გამო პროცესი შესაძლოა აფეთქებითაც დასრულდეს, ამიტომ ტექნოლოგიურ პროცესში ადრე გამოყენებული აბსორბენტის ჩანაცვლება უფრო მაღალტექნოლოგიური აბსორბენტით, პირველ რიგში წარმოების სტაბილური მუშაობის უზრუნველყოფისათვისაა განსაზღვრული. აბსორბენტის ჩანაცვლებამ სისტემა გახადა სტაბილური, გაიზარდა პროდუქციის გამომუშავება და გაუმჯობესდა შრო-

მის პირობები.

ამიაკის და ციანმჟავას წარმოებებში ახლადდანერგილი აქტივირებული აბსორბენტების ქიმიური ანალიზის მეთოდების შემუშავებისათვის ჩატარებული კვლევები და შესაბამისი შედეგები წარმოდგენილია ქვემოთ მოცემულ თავებში.

ექსპერიმენტული კვლევის შედეგები და მათი განსჯა

კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ს.ს „რუსთავის აზოტის“ ამიაკის და ციან-
მჟავას წარმოება და წარმოებებში გამოყენებული აბსორბენტები.

მეორე თავში მოცემულია ექსპერიმენტული ნაწილის შედეგები - კონვერტი-
რებული აირის CO₂-საგან გასაწმენდად გამოყენებული აბსორბენტების დახასია-
თება, განხილულია მათი გამოყენების დადებითი და უარყოფითი მხარეები, მოცე-
მულია ანალიზების საფუძველზე შემუშავებული მეთოდები, გამოთვლილია
ოპტიმალური კონცენტრაციები.

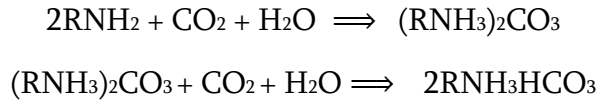
კონვერტირებული აირის CO₂-საგან გასაწმენდად გამოყენებული აბსორბენტების დახასიათება

მონოეთანოლამინი HOCH₂CH₂NH₂ წარმოადგენს ორგანულ, უფერო,
ბლანტ, ჰიგროსკოპულ ნივთიერებას, დამახასიათებელი ამიაკის სუსტი სუ-
ნით. მისი დუდილის ტემპერატურაა 170°C, ლღობის ტემპერატურა 10,3°C,
ფეთქებადია 85°C ტემპერატურაზე, ხოლო 450°C-ზე აღდება. ჰაერთან წარ-
მოქმნის ფეთქებადსაშიშ ნარევს. წყალს ერევა ნებისმიერი თანაფარდობით,
კარგად იხსნება ეთნოლში, ბენზოლში, ქლოროფორმში და სხვა.

მონოეთანოლამინი მიეკუთვნება მომწამვლელი ნივთიერებების
კლასს, იწვევს კანის, საცრემლე ჯირკვლების, სასუნთქი გზების და საჭმლის
მომწამვლელი სისტემის გაღიზიანებას. სამუშაო ზონაში მისი ზღვრულად
დასაშვები კონცენტრაცია 0,5 მგ/მ³.

მონოეთანოლამინი მიიღება ამიაკის, ან ამიაკის წყალხსნარის ურთი-
ერთქმედებით ეთილენის ოქსიდთან. იგი გამოიყენება ემულგატორებად და
ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებად. ურთიერთქმედებს ძლიერ ორგა-
ნულ და არაორგანულ მჟავებთან მარილების წარმოქმნით. რეაქციაში შედის
კარბონმჟავებთან, მათ ანჰიდრიდებთან და ქლორანჰიდრიდებთან, რთულ
ეთერებთან, კეტონებთან, გოგირდწყალბადთან, შარდოვანასთან და ზო-

გიერთ ორგანულ ნივთიერებებთან. გამოიყენება ქიმიურ წარმოებებში სხვადასხვა ტექნოლოგიურ პროცესებში მჟავა-აირებისაგან გაწმენდის მიზნით. კერძოდ, ამიაკის სინთეზის წარმოებაში ტექნოლოგიური აირების ნახშირორჟანგისაგან გასაწმენდად, შემდეგი რეაქციის საფუძველზე:



კოსმეტიკურ წარმოებაში და საყოფაცხოვრებო ქიმიის პროდუქტებში გამოიყენება, როგორც ბუფერული აგენტი (pH-ის მარეგულირებელი), გამოიყენება ტექსტილის, საწმენდი საშუალებების, ლაქ-საღებავების, წებოს, მელნის და პლასტმასების წარმოებაში.

ადრეულ პერიოდში აირების ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის მიზნით გამოიყენებოდა ისეთი სორბენტები, როგორცაა ნატრონ-კირი, ლითიუმის ჰიდროქსიდი და სხვა, მოგვიანებით არსებული სორბენტები ჩანაცვლდა მონოეთანოლამინით, რომელსაც გააჩნდა უპირატესობა- რეგენერაციის უნარი.

მონოეთანოლამინი ინახება ჰერმეტიკულად დახურულ კასრებში ღია, ან დახურულ საწყობებში, გამაცხელებელი მოწყობილობებისაგან შორს - 40-დან + 50°C ტემპერატურათა ინტერვალში.

მეთილდიეთანოლამინი ჰიგროსკოპული თხევადი, უფერო ნივთიერებაა დამახასიათებელი სპეციფიური სუნით. ქიმიური ფორმულაა $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_2$. მისი დნობის ტემპერატურაა- 21°C, დუღილის- 247,1°C, აფეთქების- 127°C, თვითაალების ტემპერატურა-410°C. ჰაერთან ფეთქებადობის ზღვრებია 1,4-8,8 %. სიმკვრივე 20 °C ტემპერატურაზე 1,038–1,046 გ/სმ³.

კარგად იხსნება წყალში, სპირტებში, აქვს სუსტი ტუტე თვისებები. მეთილდიეთანოლამინი მიიღება უწყლო მონომეთილამინის ოქსიეთილირებით. მსოფლიო პრაქტიკაში იგი გამოიყენება სინთეზური ბოჭკოების, მათ შორის ნეილონის წარმოებაში.

მეთილდიეთანოლამინი მიეკუთვნება მომწამვლელი ნივთიერებების კლასს, იწვევს კანის მსუბუქ გაღიზიანებას, ალერგიულ რეაქციებს და სასუნთქი გზების დაზიანებას. ითვლება, რომ უარყოფითად მოქმედებს ნაყო-

ფიერებაზე. სამუშაო ზონაში მისი ზღვრულად დასაშვები კონცენტრაცია 5 მგ/მ³.

მეთილდიეთანოლამინს გააჩნია ნაჯერი ორთქლის დაბალი წნევა, მაღალი მდგრადობა და მინიმალური კოროზიული აქტივობა. თანამედროვე მრეწველობაში იგი გამოიყენება ტექნოლოგიური აირებიდან გოგირდწყალბადის, ნახშირორჟანგის და სხვა მჟავური ბუნების აირების შთანთქმისათვის. 2014 წელს გამოქვეყნებული ნაშრომის მიხედვით შესწავლილი იქნა მეთილდიეთანოლამინის ხსნარის აბსორბციის უნარი აზოტის ოქსიდების (NO და NO₂) შთანთქმის მიმართ.

მეთილდიეთანოლამინი ხასიათდება ფარდობითი მაღალი სელექტიურობით გოგირდწყალბადის მიმართ, H₂S-ის და CO₂-ის ერთობლივი არსებობისას, რაც აიხსნება მესამეული ამინების დაბალი უნარით წარმოქმნას კარბონატები.

პიპერაზინი უფერო, მყარი ჰიგროსკოპული კრისტალური ნივთიერებაა, რომელიც ხასიათდება ამინების სუნით, კარგად იხსნება წყალში და გლიცერინში, ცუდად-ეთანოლში. მას გააჩნია მეორადი ალიფატური ამინების თვისებები.

მოლეკულური ფორმულა C₄H₁₀N₂. ლღობის ტემპერატურა 112°C, დუღილის ტემპერატურა- 146°C. შედის ალკილირების, ნიტრირების, ქლორირების რეაქციაში. პიპერატინის წყალხსნარები ურთიერთქმედებენ მჟავებთან პიპერაზინის მარილების წარმოქმნით.

პიპერაზინი მიიღება ეთილენდიამინის ურთიერთქმედებით პოლიეთილენპოლიამინთან 175-200°C ტემპერატურტაზე კატალიზატორის თანაობისას.

პიპერაზინი ფართოდ გამოიყენება მრეწველობაში, ფარმაცოლოგიაში. მისი წარმოებულები მოქმედებენ მთავარ ან შუალედურ პროდუქტებად შემდეგ ინდუსტრიებში: კოსმეტიკური საშუალებების, ნავთობისა და გაზის წარმოება-დამუშავებაში, ლაქ-საღებავების, სატრანსპორტო აღჭურვილობის წარმოებაში, შუამავალი ნივთიერებების, კატალიზატორების, ეპოქსიდური

გამკვრივების წარმოებისთვის, პლასტმასის, პესტიციდების, სამუხრუჭე სითხის, ფისების წარმოებაში.

პიპერაზინს აქვს ნარკოტიკული ეფექტი. ის იწვევს მეტყველების დარღვევას, განწყობის ცვლილებას, ვიზუალურ, აუდიტორულ ჰალუცინაციებს, გულისცემის მომატებას და სხვა.

პიპერაზინი წვადი ნივთიერებაა, ხანძრის დროს გამოყოფს ტოქსიკურ აირებს. 65°C-ზე მაღალ ტემპერატურაზე ჰაერთან შეუძლია წარმოქმნას ფეთქებადსაშიში ნარევი (4 – 14%).

კონტაქტური აირების აბსორბცია-რექტიფიკაციის კვანძზე გამოყენებული აბსორბენტისა და მისი აქტივატორების დახასიათება

ორთოფოსფორმჟავა (ფოსფორმჟავა, ქიმიური ფორმულა H_3PO_4) არის სამფუძიანი არაორგანული მჟავა, რომელშიც ფოსფორის დაჟანგვის ხარისხი უმაღლესია (+5).

სტანდარტულ პირობებში არის მყარი უფერო, უსუნო ჰიგროსკოპული კრისტალები. ჩვეულებრივ ფოსფორმჟავას უწოდებენ 85% წყალხსნარს. იგი ხსნადია ეთანოლში და სხვა გამხსნელებში. წყალში იხსნება 548 გ/100 მლ. მისი სიმკვრივეა 1,685 გ/სმ³, ლღობის ტემპერატურა +42,35°C, ხოლო დუღილის ტემპერატურა +158°C-ია. ძლიერ მჟავებთან ურთიერთქმედებაში, მაგ: ქლორმჟავასთან $HClO_4$, ავლენს ამფოტერულ თვისებებს.

სუფთა სახით, ფოსფორმჟავა არის უფერო კრისტალური ნივთიერება, რომლის დნობის ტემპერატურა 42,35°C. კრისტალიზდება მონოკლინიკურ სინგონიაში.

მყარი ფოსფორმჟავა ჰიგროსკოპულია და იხსნება ჰაერში არსებულ ტენში. ის ერევა წყალს ყველა თანაფარდობით.

ფოსფორმჟავა არის საშუალო სიძლიერის მჟავა. წყალხსნარებში ის განიცდის დისოციაციას სამ ეტაპად. მხოლოდ დისოციაცია პირველ ეტაპზე არის ეგზოთერმული; მეორე და მესამე ეტაპზე კი ენდოთერმული.

ფოსფორმჟავას შეუძლია წარმოქმნას ფოსფატები, ასევე მჟავა მარილები-ჰიდროფოსფატები და დიჰიდროფოსფატები. ამასთან, ნორმალურ პირობებში ის არააქტიურია და რეაგირებს მხოლოდ კარბონატებთან, ჰიდროქსიდებთან და ზოგიერთ ლითონთან. 80°C-ზე ზემოთ ფოსფორმჟავა ასევე რეაგირებს არააქტიურ ოქსიდებთან, სილიციუმთან და სილიკატებთან. ფოსფატები ასევე წარმოიქმნება ფოსფატირების დროს, რომლითაც შავი და ფერადი ლითონები იფარება დამცავი ფენით, მათი მახასიათებლების გასაუმჯობესებლად.

ფოსფორმჟავას გათბობა იწვევს წყლის გახლეჩას პიროფოსფორის მჟავისა და მეტაფოსფორის მჟავის წარმოქმნით.

ორთოფოსფორმჟავის გამორჩეული რეაქცია სხვა ფოსფორის მჟავებისგან არის რეაქცია ვერცხლის ნიტრატთან. წარმოიქმნება ყვითელი ნალექი, ხოლო სხვა ფოსფორის მჟავები იძლევა თეთრ ნალექს.

ძმარმჟავა - ორგანული ნივთიერება, ქიმიური ფორმულით CH_3COOH . აქვს დამახასიათებელი სუნი და არის უფერო, თხევადი ნივთიერება. განზავებული ძმარმჟავა არის სუსტი მჟავა თუმცა კონცენტრირებული ძლიერ კოროზიულია და იწვევს კანის დაზიანებას.

ძმარმჟავა არის მეორე ყველაზე მარტივი კარბოქსილის მჟავა (ჰიან-ჰველამჟავას შემდეგ). მის მოლეკულაში კარბოქსილის ფუნქციურ ჯგუფს უკავშირდება მეთილის რადიკალი. ყოველდღიურ ცხოვრებაში გამოიყენება განზავებული სახით, რომელსაც ძმარს უწოდებენ. ძირითადად მიიღება მეთანოლისაგან, მაგრამ ვინაიდან ძმარი ძლიერ განზავებული ძმარმჟავაა, ხშირად ეთანოლისაგან აწარმოებენ.

ძმარმჟავა მიიღება :

ა) მეთანოლისა და ნახშირბადის მონოოქსიდის რეაქციით.

ბ) აცეტალდეჰიდის დაჟანგვით. ეს იყო პირველი მეთოდი, რომელიც არ მოიცავდა მეთანოლის კარბოქსილაციას. აცეტალდეჰიდი მიიღება აცეტილენის ჰიდრატაციით. ეს მეთოდი გავრცელებული იყო 1900-იან წლებამდე.

მმარმჟავა არის ქიმიური რეაგენტი, რომელიც მრავალი პროდუქტის მისაღებად გამოიყენება. მისგან ამზადებენ ვინილის აცეტატის მონომერს, მმარმჟავას ანჰიდრიდს და ძმარს.

მმარმჟავა გამოიყენება ვინილის აცეტატის დასამზადებლად, რაც მოიცავს ეთილენისა და მმარმჟავის ურთიერთქმედებას აირად ფაზაში და ჟანგბადის არეში. კატალიზატორად გამოიყენება პალადიუმი.

მონომერის პოლიმერიზაციით მიიღება პოლივინილის აცეტატი ან სხვა პოლიმერი, რომლებსაც იყენებენ საღებავებისა და წებოების დასამზადებლად.

მმარმჟავას ანჰიდრიდი მიიღება მმარმჟავას ორი მოლეკულის დეჰიდრატაციით. $700-750^{\circ}\text{C}$ -ზე გახურებისას მმარმჟავასგან ფორმირდება კეტენი, რომელიც შედის რეაქციაში სხვა მოლეკულასთან და წარმოქმნის ანჰიდრიდს.

მმარმჟავას ანჰიდრიდის ძირითადი დანიშნულება აცეტილაციაა. მისგან მიიღება ჰერონი და სხვა მრავალი ქიმიური ნივთიერება.

მმარმჟავა არის მონობაზური კარბოქსილის მჟავა, რომელიც არის უფერო სითხე, დამახასიათებელი მძაფრი სუნით და მჟავე გემოთი. ჰიგროსკოპიული. იგი უსასრულოდ ხსნადია წყალში, შერეულია მრავალ გამხსნელთან, არაორგანული ნაერთები და გაზები, როგორცაა HF, HCl, HBr, HI და სხვა. ის არსებობს ციკლური და წრფივი დიმერების სახით.

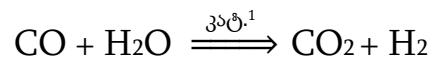
- დნობით ტემპერატურა - $16,75^{\circ}\text{C}$
- დუღილის ტემპერატურა - $118,1^{\circ}\text{C}$
- აალების ტემპერატურა - $39 \pm 6^{\circ}\text{C}$
- თვითაალების ტემპერატურა - $427 \pm 1^{\circ}\text{C}$
- მოლური მასა-60,05 გ/მოლი
- სიმკვრივე- 1,0492 გ/სმ³
- იონიზაციის ენერგია - $10,66 \pm 0,01$ ევ

მმარმჟავას აქვს კარბოქსილის მჟავების ყველა თვისება და ზოგჯერ განიხილება, როგორც მათი ყველაზე ტიპიური წარმომადგენელი (ფოსფორ-

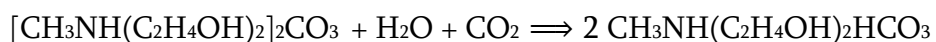
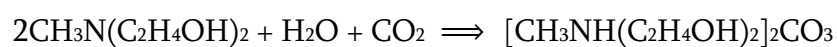
მჟავასაგან განსხვავებით, რომელსაც აქვს ალდეჰიდების გარკვეული თვისებები). კარბოქსილის მჟავის კარბოქსილის ჯგუფის (-COOH) წყალბადსა და ჟანგბადს შორის კავშირი ძლიერ პოლარულია, რის შედეგადაც ამ ნაერთებს შეუძლიათ ადვილად დისოცირება და მჟავე თვისებების გამოვლენა.

ს.ს. რუსთავის აზოტის ამიაკის წარმოებაში გამოყენებული პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინის ანალიზური კონტროლის მეთოდების შემუშავება

ამიაკის წარმოებაში ბუნებრივი აირი გაივლის რა გოგირდგაწმენდის, პირველადი და მეორადი რიფორმინგის ტექნოლოგიურ სტადიას, მიემართება CO-ს საშუალოტემპერატურული და დაბალტემპერატურული კონვერსიის სტადიაზე, სადაც იგი წყლის ორთქლის თანაობისას შესაბამისი კატალიზატორის ზედაპირზე გარდაიქმნება ნახშირორჟანგად და გამოიყოფა წყალბადი:



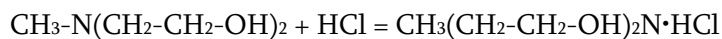
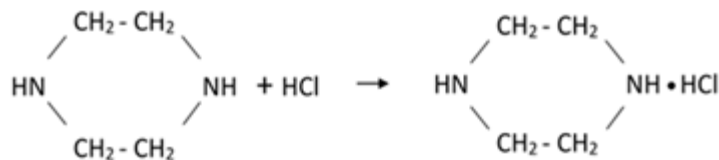
ზემოთხსენებული ტექნოლოგიური სტადიების გავლის შემდეგ კონვერტირებული აირი უნდა გაიწმინდოს ნახშირორჟანგისგან, რადგანაც ამიაკის სინთეზისათვის გამოყენებული რკინის კატალიზატორი ძალზედ მგრძობიარეა ჟანგბადნაერთების მიმართ. კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისგან გაწმენდას დღეისათვის უზრუნველყოფს პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი, ნაცვლად მანამდე გამოყენებული მონოეთანოლამინისა. პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინი წარმოებაში შემოტანილია კომპანია: „DOW“-ის მიერ დასახელებით „UCARSOL NH SOLVENT- 608“. მეთილდიეთანოლამინით კონვერტირებული აირის გაწმენდა ხორციელდება შემდეგი რეაქციების საფუძველზე:



¹ კატ - კატალიზატორი

კომპანიის მიერ შემოტანილი აქტივირებული აბსორბენტის შემადგენლობაში მყოფი პიპერაზინის შემცველობა არ იყო ცნობილი, ისე როგორც მისი ანალიზის მეთოდი. კომპანიის მიერ მოწოდებული ქიმიური ანალიზის მეთოდი მოიცავდა როგორც ნედლეულში, ასევე ტექნოლოგიურ პროცესში ხსნარში საერთო ამინების განსაზღვრას ტიტრაციის მეთოდით. აღნიშნული მეთოდით შესაძლებელია მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ერთდროულად განსაზღვრა ხსნარში. ხოლო იმ შემთხვევაში, თუ ხსნარში აქტივატორი(პიპერაზინი) სათანადო კონცენტრაციის არაა, კონვერტირებული აირის CO₂-სგან გაწმენდის კვანძი არადაამაკმაყოფილებლად მუშაობს, რაც გამოიხატება გაწმენდის სტადიის მიღმა CO₂-ის გაზრდილ „განასხლტომში“.

ჩვენს მიერ გამოკვლეული და შესწავლილია მეთილდიეთანოლამინი+პიპერაზინი ნარევი კომპონენტთა ინდივიდუალურად განსაზღვრის მეთოდები და ასევე დადგენილია ნედლეულსა და ტექნოლოგიურ პროცესში გამოყენებული აქტივირებულ აბსორბენტში მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის კონცენტრაცია და თანაფარდობა. მეთილდიეთანოლამინის და პიპერაზინის ნარევი საერთო ამინების განსაზღვრისას ცნობილი კონცენტრაციის მარილმჟავით ხსნარში მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



ხოლო საანგარიშო ფორმულა გამოიყურება შემდეგნაირად:

$$\text{საერთო ამინები \%} = \frac{91.02 \cdot N \cdot V \cdot K \cdot 100}{W \cdot d \cdot 1000}$$

სადაც:

V- გატიტვრაზე დახარჯული ცნობილი ნორმალობის HCl-ის მოცულობა, სმ³

K- ცნობილი ნორმალობის HCl-ის ხსნარის შესწორების კოეფიციენტი

d- საანალიზო ხსნარის კუთრი წონა, გ/სმ³

W- საანალიზოდ აღებული ხსნარის მოცულობა, სმ³

N- HCl-ის ხსნარის ნორმალობა

91.02- საერთო ამინების ჯამური რაოდენობა საანალიზო ხსნარში, რომელიც შეესაბამება 1 მოლ მარილმჟავას.

აღნიშნული ტიტრაცია მიმდინარეობს ინდიკატორ ბრომფენოლის ლურჯის თანაობისას, რომლის ფერის ცვლა იისფერიდან ყვითელში ხორციელდება pH=3.0-4.6 დიაპაზონში.

იმისათვის, რომ საერთო ამინები დაყოფილიყო პიპერაზინად და მეთილდიეთანოლამინად, ტიტრაცია გაიყო ორ საფეხურად. პირველ საფეხურზე ტიტრაცია განხორციელდა ინდიკატორ ბრომთიმოლ ლურჯის თანაობისას (ფერის ცვლის დიაპაზონი pH=6,0-7,6). ფერის ცვლა ცისფერიდან ყვითელში. ხოლო მეორე საფეხურზე ტიტრაცია გაგრძელდა იმავე საანალიზო ალიქვოტში ინტიკატორ ბრომფენოლის ლურჯის თანაობისას, ფერის ცვლა იისფერიდან ყვითელში. კომპონენტთა კონცენტრაციები იანგარიშება შესაბამისი ფორმულებით:

$$\text{პიპერაზინი \%} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot K \cdot 86.14 \cdot 100}{V \cdot d \cdot 1000}$$

$$\text{მეთილდიეთანოლამინი \%} = \frac{(2V_2 - V_1) \cdot N \cdot K \cdot 119.16 \cdot 100}{V \cdot d \cdot 1000}$$

სადაც:

V-საანალიზოდ აღებული ხსნარის მოცულობაა, სმ³;

V₂- გატიტრრაზე დახარჯული 1 ნ HCl-ის მთლიანი მოცულობა, სმ³;

V₁-პირველ გატიტრრაზე დახარჯული 1 ნ HCl-ის მთლიანი მოცულობა, სმ³;

N- HCl-ის ხსნარის ნორმალობა;

K- HCl-ის ხსნარის შესწორების კოეფიციენტი;

d- საანალიზოდ აღებული ხსნარის ხვედრითი წონა, გ/სმ³;

86,14-პიპერაზინის რაოდენობა, რომელიც შეესაბამება 1 სმ³ 1 ნ HCl გ;

119,16- მეთილდიეთანოლამინის რაოდენობა, გ, რომელიც შეესაბამება 1 სმ³ 1 ნ HCl-ს, გ.

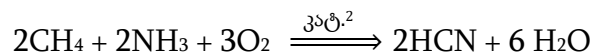
ჩვენს მიერ დადგენილი მეთოდით შესაძლებელი გახდა კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის პროცესში გავაკონტროლოთ აბსორბენტში მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის კონცენტრაციები. ხოლო მათი თანაფარდობის დარღვევის შემთხვევაში დროულად

მოვახდინოთ მისი აღდგენა.

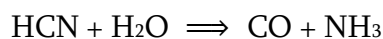
ს.ს. „რუსთავის აზოტი“-ს ციანმჟავას წარმოებაში გამოყენებული აქტივირებული აბსორბენტის ანალიზური კონტროლის მეთოდების შემუშავება

ქიმიური წარმოებების ტექნოლოგიური პროცესების ეფექტურად მართვა წარმოუდგენელია შესაბამისი ანალიტიკური უზრუნველყოფის გარეშე. ციანმჟავას წარმოების ტექნოლოგიური პროცესის სხვადასხვა სტადიაზე ანალიზური კონტროლის განხორციელება ძალიან მნიშვნელოვანია, რადგანაც წარმოება ფეთქებადსაშიშ კატეგორიას მიეკუთვნება.

ციანმჟავას მიღების სხვადასხვა მეთოდებიდან ს.ს რუსთავის აზოტში გამოყენებულია ანდრუსოვის მეთოდი, რომელსაც ასევე მეთანის ჟანგვით ამონოლიზსაც უწოდებენ. მეთოდი ითვალისწინებს ბუნებრივი აირის, ამიაკის და ჰაერისგან შემდგარი სამმაგი ნარევის გატარებას პლატინა-როდიუმის შენადნობისაგან დამზადებულ კატალიზატორის ბადეზე.



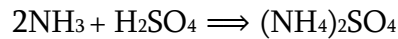
მიუხედავად იმისა, რომ აღნიშნული რეაქციის გამოსავლიანობა 62-64%-ია, ანდრუსოვის მეთოდით ციანმჟავას წარმოება ყველაზე გავრცელებულია. რეაქციის გამოსავლიანობიდან გამომდინარე, ცხადია ადგილი აქვს კატალიზატორის ბადეზე მიმდინარე რიგ თანაურ რეაქციებსაც. ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი რეაქცია პოსტკატალიზატორულ ზონაში წარმოქმნილი ციანმჟავას კონვერსიაა წყლის ორთქლით, რომლის შედეგადაც ნახშირბად (II)-ის ოქსიდი და ამიაკი მიიღება:



სწორედ აღნიშნული რეაქციის შედეგად მიღებული ამიაკი ქმნის შემდგომ ტექნოლოგიურ სტადიებზე ციანმჟავას პოლიმერიზაციის საფრთხეებს, რადგანაც სწორედ ამიაკი გვევლინება ციანმჟავას პოლიმერიზაციის

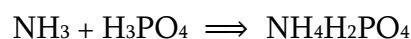
² კატ - კატალიზატორი

პროცესის ინიციატორად. ციანმჟავას პოლიმერიზაციის პროცესი ავტოკატალიზური პროცესია, რომელიც აფეთქებით შეიძლება დამთავრდეს, ამიტომ შემდგომი ტექნოლოგიური სტადია ემსახურება კონტაქტური აირების ამიაკისაგან გაწმენდას, რომელიც გოგირდმჟავას მეშვეობით ხორციელდება:

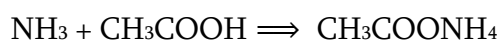


ციანმჟავას წარმოების შემდგომი ტექნოლოგიური სტადია, კონტაქტური აირებიდან მისი გამოყოფაა აბსორბენტის მეშვეობით. აბსორბენტად გამოყენებულია წყალი, რომელიც შემჟავებულია სხვადასხვა მჟავებით. ციანმჟავა, როგორც წყალში ხსნადი ნივთიერება, იხსნება აბსორბენტში და წარმოქმნის არა უმეტეს 2,5%-იან წყალხსნარს, რომელიც მიემართება სარექტიფიკაციო კოლონაში, სადაც იგი იყოფა პროდუქციულ ციანმჟავად და რეგენერირებული აბსორბენტი ბრუნდება აბსორბციის სტადიაზე.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინიციატორი ამიაკია, რომელიც კონტაქტური აირებიდან გამოიყოფა გოგირდმჟავის მეშვეობით და წარმოქმნის თანაურ პროდუქტს-ამონიუმის სულფატს. კონტაქტური აირებიდან ამიაკის 100% არ შთაინთქმება გოგირდმჟავას მიერ და ადგილი აქვს ამიაკის უმნიშვნელო (ა/უ 0,025%) განასხლტომს, რომელიც ხვდება აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადიაზე. სწორედ განასხლტომი ამიაკის შეკავშირებას ემსახურება აბსორბენტში მიწოდებული მჟავა, იმისათვის რომ არ გამოიწვიოს ციანმჟავას პოლიმერიზაცია. აღნიშნული პროცესი ათწლეულების განმავლობაში ხორციელდებოდა ორთოფოსფორმჟავას მეშვეობით, რომელიც იკავშირებდა კონტაქტურ აირებში არსებულ ამიაკს შემდეგი რეაქციის მიხედვით:

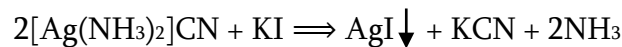
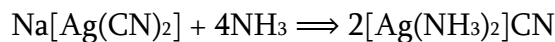
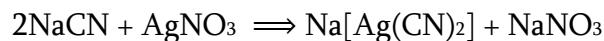
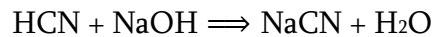


ტექნოლოგიური და ეკონომიური უპირატესობების გამო ორთოფოსფორმჟავა შეიცვალა ძმარმჟავით, რომლის დანიშნულებაც ასევე კონტაქტური აირებიდან განასხლეტი ამიაკის შეკავშირებაა შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



იმისათვის, რომ სწორად იქნას წარმართული ტექნოლოგიური პროცესი და თავიდან იქნას აცილებული ციანმჟავას პოლიმერიზაციის საშიში პროცესი, საჭიროა აბსორბენტში ციანმჟავასა და ძმარმჟავას შემცველობის ანალიზური კონტროლი, რაც ჩვენს მიერ იქნა შემუშავებული.

ციანმჟავა ძმარმჟავა წყალი სისტემისათვის ციანმჟავას განსაზღვრისათვის გამოვიყენეთ არგენტომეტრული მეთოდი, რომლის არსია ამიაკურ გარემოში ციან-იონების გატიტვრა ვერცხლის იონებით. ინდიკატორად გამოყენებულია კალიუმის იოდიდის ამიაკური ხსნარი, რომელიც ექვივალენტობის წერტილში განაპირობებს ხსნარის ოპალესცენციას. ამ მეთოდით ციანმჟავას განსაზღვრას ძმარმჟავა ხელს არ უშლის. ანალიზის მსვლელობისას ხსნარში მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



HCN-ის შემცველობა იანგარიშება ფორმულით:

$$\% \text{HCN} = \frac{a \cdot k \cdot 0.0054}{V \cdot d} \cdot 100$$

სადაც:

a - ციანმჟავას გატიტვრაზე დახარჯული 0,1 ნ ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის მოცულობა, სმ³;

k - 0.1 ნ ვერცხლის ნიტრატის შესწორების კოეფიციენტი;

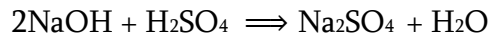
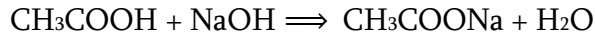
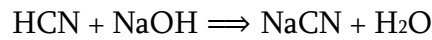
0,0054 - ციანმჟავას მასა, რომელიც შეესაბამება 0,1 ნ ვერცხლის ნიტრატის 1 სმ³-ს, გ;

v - ციანმჟავას საანალიზოდ აღებული სინჯის მოცულობა, სმ³;

d - საანალიზო ხსნარის სიმკვრივე, გ/სმ³.

რაც შეეხება ძმარმჟავას ანალიზს, ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა ორი მეთოდი, აქედან ერთი პირდაპირი ტიტრაციის, ხოლო მეორე უკუტიტრაციის მეთოდი. ორივე შემთხვევაში ტიტრანტად გამოყენებულია ნატრიუმის ჰიდროქსიდის 0,1 ნ კონცენტრაციის ხსნარი, რომელიც უკუტიტრაციისას

აიღება ჭარბი რაოდენობით, ხოლო სიჭარბე იტიტრება 0,1 ნ კონცენტრაციის გოგირდმჟავით. ანალიზისას ხსნარში მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები:



ძმარმჟავას განსაზღვრისას ანალიზის ორივე მეთოდის შემთხვევაში ციანმჟავა მონაწილეობს ტიტრაციის პროცესში, ამდენად ხელს უშლის ძმარმჟავას განსაზღვრას. იმისათვის, რომ ძმარმჟავას შემცველობა განისაზღვროს სწორად, ერთიდაიგივე საანალიზო ნიმუშიდან აიღებოდა ორი ალიქვოტი, აქედან ერთში ისაზღვრებოდა HCN-ის შემცველობას არგენტომეტრული მეთოდით, ხოლო მეორეში საერთო მჟავიანობა, შედეგების დამუშავებისას საერთო მჟავიანობაზე დახარჯული ნატრიუმის ჰიდროქსიდის რაოდენობას აკლდებოდა ციანმჟავას გატიტვრაზე დახარჯული იგივე ნორმალობის ვერცხლის ნიტრატის ხსნარის რაოდენობა გადათვლილი ნატრიუმის ჰიდროქსიდზე. მოდელურ ხნარებზე ჩატარებული კვლევებით აღმოჩნდა, რომ პირდაპირი ტიტრაციის მეთოდით ძმარმჟავას განსაზღვრისას ადგილი ჰქონდა ანალიზის ცდომილებას, ხოლო ეს ცდომილება მით უფრო დიდი იყო, რაც მეტი იყო ციანმჟავას შემცველობა საანალიზო ხსნარებში. ჩვენს მიერ ჩატარებული ექსპერიმენტალური კვლევების შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში №1.

ცხრილი 1. ძმარმჟავას კონცენტრაციის განსაზღვრა ციანმჟავას ხსნარებში სხვადასხვა მეთოდით.

	#	გამოთვლილი, %		ანალიზით მიღებული, %			
		HCN	CH ₃ COOH	პირდაპირი ტიტრაციით		უკუტიტრაციით	
				HCN	CH ₃ COOH	HCN	CH ₃ COOH
I	1	0,02	0,45	0,021	0,44	0,021	0,46
	2	0,022	0,45	0,019	0,43	0,019	0,45
II	3	0,71	0,40	0,68	0,35	0,68	0,38
	4	0,88	0,40	0,89	0,34	0,89	0,39
III	5	1,93	0,55	1,95	0,39	1,95	0,54
	6	2,17	0,55	2,21	0,37	2,21	0,56

როგორც წარმოდგენილი ცხრილიდან ჩანს უკუტიტრაციის მეთოდი გაცილებით ზუსტია, ამიტომ წარმოებაში სწორედ აღნიშნული მეთოდი იქნება დანერგილი. ანალიზის შედეგების დამუშავებისას ვსარგებლობდით ჩვენს მიერ შემუშავებული შემდეგი ფორმულებით:

ა) პირდაპირი ტიტრაციისას:

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{(v_1 k_1 - v_0) * 0.006}{v * d} * 100$$

ბ) უკუტიტრაციისას:

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{(ak_1 - v_2 k_2 - v_0) * 0.006}{v * d} * 100$$

სადაც:

v_1 – ტიტრაციაზე დახარჯული 0,1 ნ NaOH-ის მოცულობა, სმ³;

k_1 – 0.1 ნ NaOH-ის შესწორების კოეფიციენტი ;

a – ანალიზისთვის აღებული ჭარბი 0,1 ნ NaOH-ის მოცულობა, სმ³;

v_2 – ჭარბი 0.1 ნ NaOH-ის ტიტრაციაზე დახარჯული 0,1 ნ HCl-ის მოცულობა, სმ³;

k_2 – 0.1 ნ HCl -ის შესწორების კოეფიციენტი;

v_0 – ციანმჟავას ტიტრაციაზე დახარჯული 0.1 ნ AgNO₃ -ის რაოდენობა გადათვლილი 0,1 ნ NaOH-ზე, სმ³ ;

v – საანალიზო ხსნარის მოცულობა, სმ³;

d – საანალიზო ხსნარის სიმკვრივე, გ/სმ³;

0.006 – ძმარმჟავას მასა, რომელიც შეესაბამება 1 სმ³ 0.1 ნ NaOH-ის ხსნარს, გ.

ამიაკის წარმოება, რომელიც „რუსთავის აზოტში“ მრავალი ათეული წელია ფუნქციონირებს, საკმაოდ ენერგოტევადია, ხოლო წარმოებაზე დახარჯული გაუმარილოებელი წყლის, ელექტროენერგიის, ბუნებრივი აირის და ორთქლის რესურსები მაღალი, ამიაკის და მისგან ნაწარმოები პროდუქტების თვითღირებულებაც იზრდება. აქედან გამომდინარე, დიდი ყურადღება ექცევა ენერგოდანახარჯების შემცირებას და ენერგოეფექტური ღონისძიებების გატარებას. ამის ერთ-ერთი ნათელი მაგალითია ამიაკის წარმოებაში გამოყენებული მონოეთანოლამინის ჩანაცვლება უფრო მაღალტექნოლოგიური აქტივირებული აბსორბენტით. მონოეთანოლამინი ნახშირორჟანგის მიმართ დაბალი ტევადობით ხასიათდებოდა, რისთვისაც კონვერტირებული აირის ნახშირორჟანგისაგან გაწმენდის სტადიაზე აბსორბცია-რეგენერაციის კვანძზე აბსორბენტის მაღალი ცირკულაცია იყო საჭირო, რეგენერაციისათვის კი ორთქლის მაღალი ხარჯი ესაჭიროებოდა. პიპერაზინით აქტივირებული მეთილდიეთანოლამინის შემთხვევაში ნახშირორჟანგის მიმართ მაღალი ტევადობის ხარჯზე, რეგენერაციისათვის საჭირო ორთქლი თითქმის განახევრებულია. რეგენერაციის სტადიაზე გამოთავისუფლებული ორთქლის ბაზაზე წარმოებაში დაიდგა 9 მგვტ/სთ სიმძლავრის ელექტროგენერაციისათვის კონდენსაციური ელექტროსადგური, რომელიც გარდა ელექტროენერგიის 25-30 ტ/სთ გამომუშავებისა, 80°C ტემპერატურის მქონე ორთქლის კონდენსატს

გამოიმუშავეს, რომელიც ანაცვლებს ამავე რაოდენობით გაუმარილოებული წყლის ქვაბების კვებაზე დახარჯულ ენერგიას. მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ნარევი ტექნოლოგიურ პროცესში ექსპლუატაციისას განიცდის ურთიერთთანაფარდობის ცვალებადობას, რაც შემდგომ ხსნარის შედგენილობის დაკორექტირებას ითხოვს. ყოველივე ამისათვის კი აუცილებელია ხსნარის ქიმიური შედგენილობის კონტროლი. მწარმოებელი კომპანია DOW-ის მიერ მოწოდებული იყო ქიმიური ანალიზის მეთოდიკა, რომელიც აბსორბენტში საერთო ამინების განსაზღვრას ითვალისწინებდა, ხოლო მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ცალ-ცალკე განსაზღვრას კი არა. ჩვენს მიერ მოპოვებული იქნა ინდივიდუალური ნივთიერებები: მეთილდიეთანოლამინი და პიპერაზინი, რომელთა ბაზაზე დავამზადეთ როგორც მათი ხსნარები ინდივიდუალურად, ასევე ურთიერთნარევი. დავადგინეთ ექვივალენტობის წერტილები მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინისათვის. პიპერაზინის ექვივალენტობის წერტილის დადგენისას აღმოჩნდა, რომ მას გააჩნდა 2 ექვივალენტობის წერტილი $pH=6.7$ და $pH=4.2$ -ზე. სწორედ ეს გახდა საფუძველი ამინების ნარევის ანალიზური მეთოდით დაყოფისათვის. შერჩეულ იქნა ინდიკატორები, ბრომთიმოლლურჯი და ბრომფენოლლურჯი, რომელიც შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ამინების ნარევიში მათი ინდივიდუალური განსაზღვრისათვის. გაანგარიშებების საფუძველზე ჩვენს მიერ დადგენილი იქნა, რომ აქტივირებულ აბსორბენტში საერთო ამინების 82,5%-ს შეადგენს მეთილდიეთანოლამინი, ხოლო 17,5%-ს კი პიპერაზინი. ერთ-ერთი ყველაზე მნიშვნელოვანი არის ის, რომ ტექნოლოგიურ პროცესში გამოყენებული აქტივირებული აბსორბენტის ქიმიური შედგენილობის სტაბილურობა განაპირობებს კონვერტირებული აირიდან ნახშირორჟანგის ეფექტურ აბსორბციას, ხოლო აბსორბენტის ქიმიური შედგენილობის კონტროლისათვის საჭირო აქტივირებული აბსორბენტის შედგენილობის ანალიზის მეთოდები, რომლებიც ჩვენს მიერ არის შემუშავებული.

რაც შეეხება ციანმჟავას, მისი წარმოება რუსთავის აზოტში გასული საუკუნის 70-იანი წლებიდან ფუნქციონირებს და ეფუძნება ანდრუსოვის მეთოდს, რომელიც გულისხმობს ამიაკისა და მეთანის დაჟანგვას ჰაერის ჟანგბადით. ციანმჟავას ერთ-

ერთი მნიშვნელოვანი ნაკლოვანება, მისი არასტაბილურობაა. იგი მიდრეკილია პოლიმერიზაციისაკენ. ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინიციატორი ტუტოვანი ბუნების ნივთიერებებია. ციანმჟავას ამ თვისების გამო მისი წარმოების მთელს ტექნოლოგიურ პროცესში მჟავური გარემოა შექმნილი, ტუტოვანი ბუნების ნივთიერების შესაკავშირებლად. სწორედ ამიტომ, ციანმჟავას აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადიაზე ცირკულაციურ აბსორბენტში გამოყენებულია მჟავა, რომელიც იკავშირებს წინა სტადიებიდან კონტაქტურ აირებში დარჩენილ ამიაკს. აბსორბენტში მჟავას კონცენტრაციას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება, რადგანაც ციანმჟავას პოლიმერიზაციის პროცესი ავტოკატალიზური პროცესია და შესაძლოა აფეთქებით დამთავრდეს. აბსორბცია-რექტიფიკაციის სტადიაზე ათწლეულების განმავლობაში გამოიყენებოდა ორთოფოსფორმჟავა, ციანმჟავას პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორებისათვის, მაგრამ პოლიმერიზაციის პროცესი სისტემაზე მაინც ხდებოდა 30-40 დღის შუალედებში. გარდა იმისა, რომ ციანმჟავას პოლიმერიზაციის პროცესი საშიში პროცესია, სისტემის პოლიმერისაგან გასუფთავების პროცესი ხანგრძლივი და შრომატევადი სამუშაოა. ამიტომაც დადგა საკითხი უფრო ეფექტური პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორის დანერგვისა. ციანმჟავას ადვილად აქროლადი თვისებებიდან გამომდინარე, უმჯობესია დაინერგოს აქროლადი მჟავა პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორად, რადგანაც იგი აირად ფაზაშიც შეძლებს ამიაკის მოლეკულების შეკავშირებას. სწორედ ამ მოსაზრების გამო მივიღეთ მმარმჟავა პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორად, ვინაიდან ორთოფოსფორმჟავასგან განსხვავებით იგი აქროლადობით ხასიათდება. აღნიშნული ცვლილებების გამო აუცილებელი გახდა მმარმჟავა ციანმჟავას ნარევი მათი ინდივიდუალური განსაზღვრის მეთოდი. რაც შეეხება ორთოფოსფორმჟავას ანალიზს, იგი ფოტოკოლორიმეტრით ხორციელდებოდა ამონიუმის მოლიბდატთან შეფერილი ფოსფომოლიბდატური კომპლექსის წარმოქმნის გამო. მმარმჟავას ანალიზის მეთოდის შემუშავებისას პირველ რიგში ჩვენს მიერ მოძიებულ იქნა ტექნიკური მმარმჟავას ანალიზის მეთოდი, რომელიც მდგომარეობს პირდაპირ გატიტვრაში ნატრიუმის ტუტით ინდიკატორი ფენოლფტალეინის თანაობისას. აღნიშნული მეთოდის გამოყენება ციანმჟავას თანაობისას მიზანშეწონილი არაა, რადგანაც სატიტრავი ხსნარი დაიხარჯება ორივე მჟავას

გატიტვრაზე, ამიტომ შემდეგ ეტაპზე ალიქვოტის პირდაპირი ტიტრაციისას დახარჯული სატიტრავი ხსნარის მოცულობას ვაკლებთ ციანმჟავას ტიტრაციაზე დახარჯული სატიტრავი ხსნარის რაოდენობას. თავის მხრივ, ციანმჟავაზე დახარჯული ტუტის ხსნარის რაოდენობა დგინდება გამოთვლით, ხოლო თვითონ ციანმჟავას შემცველობა დგინდება სხვა ალიქვოტიდან ლიბიხ-დენჟეს მეთოდით. ამ მიმართულებით კვლევების ჩატარებისას აღმოჩნდა, რომ მოდელური ხსნარების გათვლილი კონცენტრაციები არ ეთანადებოდა ქიმიური ანალიზით მიღებულ კონცენტრაციებს ძმარმჟავას ნაწილში. ჩვენს მიერ დადგინდა, რომ ამის მიზეზი იყო მჟავების აქროლადობა, რაც იმას ნიშნავს, რომ პირდაპირი ტიტრაციის პროცესში ადგილი ჰქონდა აქროლადი მჟავების დანაკარგს კოლბიდან. კვლების ბოლო ეტაპი იყო ძმარმჟავას განსაზღვრა უკუტიტრაციის მეთოდით, რამაც დადებით შედეგებამდე მიგვიყვანა. ამ უკანასკნელით საანალიზო ალიქვოტი შეგქონდა ჭარბ ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ცნობილი რაოდენობისა და კონცენტრაციის ხსნარში, რომელსაც ვტიტრავდით მჟავით. ამ შემთხვევაში მიღებული შედეგები უკვე მისაღები იყო.

დასკვნა

1. შემუშავებულ იქნა მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ქიმიური ანალიზის ტიტრიმეტრული მეთოდები.
2. დადგენილ იქნა, რომ 1 ნ მარილმჟავით ტიტრაციისას მეთილდიეთანოლამინის ექვივალენტობის წერტილი არის $pH=6.70$, ხოლო პიპერაზინს გააჩნია 2 ექვივალენტობის წერტილი: პირველი $pH=6.70$, ხოლო მეორე $pH=4.20$.
3. დადგენილია, რომ მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ნარევის 1 ნ მარილმჟავით ტიტრაციისას ექვივალენტობის წერტილები არ იცვლება: $pH=6.70$ -ზე იტიტრება მეთილდიეთანოლამინი მთლიანად და პიპერაზინის ნახევარი, ხოლო $pH=4.20$ -ზე პიპერაზინის დარჩენილი მეორე ნახევარი.
4. ექვივალენტობის დადგენილი წერტილებისთვის შერჩეულ იქნა შესაბამისი ინდიკატორები: ექვივალენტობის პირველი წერტილისთვის ბრომთიმოლლურჯი, ფერის ცვლის დიაპაზონი $pH=6.0-7.6$. ექვივალენტობის მეორე წერტილისთვის კი ბრომფენოლლურჯი, ფერის ცვლის დიაპაზონი $pH=3.0-4.6$.
5. შემუშავებულია მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ქიმიური ანალიზის საანგარიშო ფორმულები, რომელთა უტყუარობა გადამოწმებულია მოდელურ ხსნარებზე ჩატარებული ანალიზების სერიით.
6. გათვლების საფუძველზე დადგენილია, რომ აქტივირებული აბსორბენტის მწარმოებლის მიერ მოწოდებული საერთო ამინების განსაზღვრის მეთოდის საანგარიშო ფორმულაში გამოყენებული რიცხვი 91.02 მართებულია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც საერთო ამინების 82.5% მეთილდიეთანოლამინია, ხოლო 17.5% პიპერაზინი.
7. შემუშავებული და დანერგილია აქტივირებულ აბსორბენტში მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის ინდივიდუალურად განსაზღვრის

მეთოდები როგორც ნედლეულის, ასევე ტექნოლოგიურ პროცესში მომუშავე ხსნარებისთვის.

8. მეთილდიეთანოლამინის და პიპერაზინის ინდივიდუალური განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდის შემუშავებამ შესაძლებლობა მოგვცა გვეკონტროლებინა მეთილდიეთანოლამინისა და პიპერაზინის შორის ურთიერთთანაფარდობა. ხოლო სხვადასხვა მიზეზით გამოწვეული ურთიერთთანაფარდობის რღვევისას ოპერატიულად აღმოგვეჩინა მიზეზი და დაგვეკორექტირებინა კომპონენტთა კონცენტრაციები.
9. შემუშავებულ იქნა ციანმჟავასა და ძმარმჟავას ინდივიდუალურად განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდები.
10. შესწავლილ იქნა პირდაპირი ტიტრაციის მეთოდით მიმდინარე რეაქცია. პირდაპირი ტიტრაციის მეთოდის მოდელურ ხსნარებზე შემოწმებისას აღმოჩნდა, რომ ძმარმჟავას განსაზღვრისას ადგილი ჰქონდა მნიშვნელოვან ცდომილებებს, ამიტომ ჩვენს მიერ შემუშავებული იქნა უკუ-ტიტრაციის მეთოდი.
11. შემუშავებულია ციანმჟავა ძმარმჟავას ნარევის ანალიზის საანგარიშო ფორმულები, რომელთა უტყუარობა გადამოწმებულია მოდელურ ხსნარებზე ჩატარებული ანალიზების სერიით.
12. ჩვენს მიერ შემუშავებული და დანერგილია ციანმჟავა ძმარმჟავას ნარევაში მათი ინდივიდუალურად განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდები.
13. ციანმჟავას წარმოების აქტივირებული აბსორბენტის ანალიზის მეთოდის შემუშავებამ შესაძლებლობა მოგვცა გვეკონტროლებინა აბსორბენტში ძმარმჟავას შემცველობა, რომლის ნაკლებობის შემთხვევაში ადგილი ექნებოდა ციანმჟავას პოლიმერიზაციას, რომელიც ავტოკატალიზური თვისებებიდან გამომდინარე აფეთქებით შეიძლება დამთავრდეს.

**დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოყვეყნებულია შემდეგ
შრომებში:**

1. მერებაშვილი ნ. ამიაკისა და ციანმჟავას წარმოებებში გამოყენებული აბსორბენტების შეცვლა მაღალტექნოლოგიური აქტივირებული აბსორბენტებით, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი შრომები N2(524), 2022 წელი. გვ 33-38;
2. მერებაშვილი ნ., ცინცაძე მ., მაჭარაშვილი ვ., ს.ს. „რუსთავის აზოტის“ ამიაკისა და ციანმჟავას წარმოების ტექნოლოგიური პროცესების მართვა ანალიზური კონტროლის შედეგების საფუძველზე, საერთაშორისო სამეცნიერო ჟურნალი „ინტელექტუალი“ N23. 2022 წელი. გვ. 48-54;
3. მერებაშვილი ნ., ცინცაძე მ., მაჭარაშვილი ვ., მამაგულიშვილი თ., ს.ს. „რუსთავის აზოტი“-ს ციანმჟავას წარმოებაში გამოყენებული აქტივირებული აბსორბენტის ანალიზური კონტროლის მეთოდების შემუშავება. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი N.3, 2021. გვ.43-45.

Abstract

In J.S.C “Rustavi Azot” Piperazine-activated methyldiethanolamine was selected from various absorbers to purify the converted gas from CO₂. Purification of converted gas from carbon dioxide is intended to protect the ammonia synthesis catalyst from poisoning and deactivation. The absorbent was selected because of its high carbon dioxide capacity, lower circulation compared to other absorbents, and lower steam consumption during the regeneration stage. At the expense of excess steam, a condensation power plant was introduced, through which the plant will generate electricity.

In the production of cyanic acid, orthophosphoric acid was used for years to bind the residual ammonia from the contact gases to prevent the polymerization process. Due to the technological modes of production, only one third of the total amount of orthophosphoric acid has the ability to form a stable substituent phosphate with ammonia, therefore on the system it worked as a Single-stemmed acid.

Later orthophosphoric acid was replaced by a higher-tech absorbent-acetic acid. Acetic acid is a single-base volatile acid which, unlike orthophosphoric acid, has the ability to stabilize cyanic acid in both the liquid and gaseous phases and to form a stable compound, ammonium acetate, with ammonia. The introduction of a new inhibitor has made production more stable and safer.

Managing the production of ammonia and cyanic acid is unthinkable without providing analytical control at the relevant technological stages. The absorbents used in the mentioned products in "Rustavi Nitrogen" have been replaced by more efficient and high-tech absorbents. After changing the absorbents, it became necessary to develop methods for the analysis of their constituent components.

We have developed a method for the separate determination of piperazine and methyldiethanolamine in piperazine-activated methyldiethanolamine, both for the raw material and during its operation in the technological process. The methods are based on the ability of piperazine to titrate at two different equivalence points: the first step in the pH=6.0-7.6 range and the second step in the pH=3.0-4.6 range. The methods are adjusted for both potentiometric titration and the relevant indicators are selected.

For the production of cyanic acid, we have developed methods for the analysis of cyanic acid and acetic acid in the presence of cyanic acid. Hence cyanic acid by argentometric method and acetic acid by inoculation.