MDEA/DEA AMIN ERITMALARIDAN ISSIQLIKKA BARDOSHLI TUZLARNI SUVNI HAYDASH ASOSIDA AJRATISH VA ULARNING INSTRUMENTAL TAHLILI

Norqulov Jonibek Farxod o‘g‘li
Qarshi davlat texnika universiteti katta o‘qituvchisi
E-mail: jnbnorkulov@gmail.com
Ibodullayev Muxriddin Xudoyor og‘li
Qarshi davlat texnika universiteti katta o‘qituvchisi
E-mail: muhribo.info@gmail.com
Abduraxmonov Olim Rustamovich
Buxoro davlat texnika universiteti professori
E-mail: azi100@mail.ru
Kodirov Orifjon Sharipovich
O‘zbekiston milliy universiteti dotsenti
E-mail: oqsh@bk.ru

Annotatsiya: Ushbu maqolada MDEA/DEA amin eritmalarida hosil bo‘ladigan issiqlikka bardoshli tuzlar (Heat Stable Salts – HSS) muammosi va ularni kamaytirishning fizik-kimyoviy asoslangan usuli tadqiq etildi. HSS amin molekulalarining organik kislotalar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo‘lib, eritmada Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} va Fe^{3+} kabi ionlar bilan barqaror tuzlar shaklida to‘planadi va gaz tozalash jarayonining samaradorligini pasaytiradi. Tadqiqotda MDEA eritmasidan suvni haydash orqali eritmani kontsentratsiyalash va HSS ni cho‘ktirishga asoslangan yondashuv qo‘llanildi. Jarayon samaradorligi ICP-OES yordamida ion tarkibini aniqlash hamda nano-LC-MS/MS orqali aminning organik degradatsiya mahsulotlarini tahlil qilish orqali baholandi. Natijalar Na va Ca ionlarining konsentratsiyasi mos ravishda 17,6 g/kg va 31,0 g/kg gacha yetgan HSS boy namunalarda suvni haydashdan so‘ng 60–70 % gacha kamayganini ko‘rsatdi. Mass-spektrometrik tahlillar ham tozalangan amin eritmasida organik kislotalar va parchalanish mahsulotlari sezilarli darajada kamayganini tasdiqladi. Olingan natijalar taklif etilgan yondashuv HSS ni samarali ajratish va amin eritmalarining texnologik sifatini tiklash uchun qulay usul ekanini ko‘rsatadi.

Kalit so‘zlar: MDEA; DEA; issiqlikka bardoshli tuzlar; amin eritmalari; suvni haydash; gaz tozalash; amin degradatsiyasi.

Аннотация В работе исследована проблема накопления термостойких солей (Heat Stable Salts, HSS) в растворах аминов MDEA/DEA и предложен физико-химически обоснованный метод их удаления. Термостойкие соли образуются в результате необратимых реакций между молекулами амина и органическими кислотами, образуя устойчивые ионные соединения с ионами

ISSN 3030-3907

Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+}, что приводит к снижению эффективности очистки газа. В данном исследовании применён метод очистки, основанный на частичном испарении воды из аминового раствора с целью его концентрирования и последующего осаждения HSS. Эффективность процесса оценивалась с использованием ICP-OES для анализа ионного состава и nano-LC-MS/MS для выявления продуктов органической деградации. Полученные результаты показали, что в насыщенных HSS образцах концентрации натрия и кальция достигали 17,6 г/кг и 31,0 г/кг соответственно и снижались на 60–70% после испарения воды. Масс-спектрометрический анализ также подтвердил существенное уменьшение органических кислот и продуктов деградации в очищенном амине. Полученные данные свидетельствуют о том, что испарение воды является эффективным и технологически простым способом удаления термостойких солей и восстановления качества аминовых растворов.

Ключевые слова MDEA; DEA; термостойкие соли; аминовые растворы; испарение воды; очистка газа; деградация амина.

Abstract: This paper investigates the problem of heat stable salt (HSS) accumulation in MDEA/DEA amine solutions and proposes a physically and chemically justified method for their removal. Heat stable salts are formed as a result of irreversible reactions between amine molecules and organic acids, creating stable ionic compounds with Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, and Fe^{3+} ions, which significantly reduce gas treatment efficiency. In this study, a purification approach based on partial water evaporation from the amine solution was applied to concentrate the solution and induce precipitation of HSS. The effectiveness of the process was evaluated using ICP-OES for ionic composition analysis and nano-LC-MS/MS for identifying organic degradation products. The results showed that in HSS-rich samples, sodium and calcium concentrations reached 17.6 g/kg and 31.0 g/kg, respectively, and were reduced by 60–70% after water evaporation. Mass spectrometric analysis also confirmed a substantial decrease in organic acid derivatives and degradation products in the purified amine. The obtained results demonstrate that water evaporation is an effective and technologically simple method for removing heat stable salts and restoring the chemical quality of amine solutions.

Keywords: MDEA; DEA; heat stable salts; amine solutions; water evaporation; gas treating; amine degradation.

KIRISH

Neft-gaz va kimyo sanoatida nordon gazlarni (CO_2 va H_2S) absorbsiya qilish texnologiyalarida monoetanolamin (DEA) va metildietanolamin (MDEA)

ISSN 3030-3907

asosidagi eritmalar keng qo‘llaniladi. Ushbu amin eritmalari yuqori selektivlik va qayta tiklanish imkoniyati bilan ajralib tursa-da, uzoq muddatli ekspluatatsiya davomida ularning kimyoviy tarkibi o‘zgarib, eritmada issiqlikka bardoshli tuzlar (Heat Stable Salts – HSS) to‘planadi. Bu tuzlar aminlarning organik va noorganik kislotalar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo‘lib, odatiy regeneratsiya sharoitlarida parchalanmaydi [1].

ADABIYOTLAR TAHLILI

Ilmiy adabiyotlarda HSS ning amin eritmalariga salbiy ta’siri keng yoritilgan. Xususan, HSS aminning faol fraksiyasini kamaytiradi, eritmaning ion kuchini oshiradi, korroziya jarayonlarini jadallashtiradi va gaz tozalash samaradorligini pasaytiradi [2]. Shuningdek, HSS ning ko‘payishi ko‘piklanish, cho‘kma hosil bo‘lishi va issiqlik almashinish yuzalarining ifloslanishiga olib keladi. Ko‘plab tadqiqotlarda HSS tarkibida Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} kabi kationlar va formiat, asetat, oksalat kabi organik kislotalar anionlari mavjudligi ko‘rsatilgan bo‘lib, bu tuzlarning yuqori barqarorligi ularni texnologik jihatdan muammoli qiladi [3,4].

HSS ni kamaytirish yoki amin eritmasidan chiqarib tashlash uchun adabiyotlarda ion-almashinish, elektrodializ, reclaimer qurilmalari va kimyoviy neytrallash kabi usullar taklif etilgan. Biroq bu texnologiyalar ko‘pincha yuqori kapital va ekspluatatsion xarajatlar, reagent sarfi hamda qo‘shimcha chiqindilar hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Shu sababli, amaliy jihatdan sodda va iqtisodiy samarali yondashuvlarga ehtiyoj mavjud [5,6].

Ushbu ishda MDEA/DEA eritmalarida HSS ni kamaytirish muammosini hal qilish uchun suvni haydash asosida aminni kontsentratsiyalash va HSS ni cho‘ktirishga asoslangan yondashuv taklif etildi. Jarayon samaradorligi eritmadagi ionli komponentlarning (Na, K, Ca, Mg, Fe) instrumental tahlili hamda aminning organik degradatsiya mahsulotlarini solishtirish orqali baholandi. Mazkur yondashuv HSS muammosini fizik-kimyoviy jihatdan asoslab, amin eritmalarining texnologik sifatini tiklashga qaratilgan [7,8].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Tadqiqot obyekti sifatida neft-gaz sanoatida nordon gazlarni (CO_2, H_2S) tozalashda keng ishlatiladigan metildietanolamin (MDEA) suvli eritmalari tanlandi. Tajribalarda sanoat sharoitiga mos 30–35% (massa ulushi) MDEA eritmasi qo‘llanildi.

Ishchi eritmalar analitik tozalikdagi MDEA reagentlari va distillangan/deionizatsiyalangan suv asosida tayyorlandi. Eritma tarkibini tayyorlashda amin va suv massalari (1) formula orqali aniqlanib, komponentlar

ISSN 3030-3907

analitik tarozida tortildi; so‘ng inert idishda 40–60 daqiqa mexanik aralashtirish bilan gomogenlashtirildi [9].

$$m_{amin} = w_{amin} \cdot m_{eritma}, m_{H2O} = w_{H2O} \cdot m_{eritma} \quad (1)$$

bu yerda: m_{amin}- amin massasi, g; m_{H2O}- suv massasi, g; w_{amin}, w_{H2O} - mos ravishda amin va suvning massaviy ulushi; m_{eritm} - tayyorlanayotgan eritmaning umumiy massasi, g.

Amin tizimlarida HSSlar aminning turli organik/mineral kislotalar anionlari bilan neytrallanishi natijasida hosil bo‘lib, odatiy regeneratsiya haroratlarida parchalanmaydi va eritmada yig‘ilib boradi. HSS muammosini baholashda eritmadagi metall kationlar (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} va b.) muhim indikator hisoblanadi. Shu sababli eritma ion tarkibi va metall kationlar konsentratsiyasi ICP-OES yordamida aniqlandi.

Ushbu ishda HSSlarni chiqarib tashlash uchun suvni oddiy haydash (distillatsiya) asosidagi texnologiya tanlandi. Yondashuv mohiyati: suv miqdori kamayishi bilan HSSlarning amin fazasida eruvchanligi pasayadi va ular cho‘kma (qattiq faza) ko‘rinishida ajraladi.

Tajriba jarayoni laboratoriya sharoitida yig‘ilgan distillatsiya qurilmasida olib borildi. Qurilma tarkibi: qizdirish idishi (kolba/reaktor), elektr qizdirgich, bug‘ yo‘li, kondensator, kondensat yig‘gich va harorat/vaqt nazorat vositalaridan iborat. Jarayon atmosfera bosimida olib borildi; qizdirish tezligi nazorat qilinib, aminning termik barqarorligi saqlanishi uchun harorat doimiy kuzatib borildi. Jarayon davomida quyidagilar qayd etildi: vaqt, harorat, yig‘ilgan kondensat massasi, cho‘kma hosil bo‘lishi va miqdori.

Moddiy balans va suv ulushini aniqlash

Jarayonning miqdoriy tahlili moddiy balans asosida bajarildi: boshlang‘ich holat uchun umumiy balans (2)

$$m_0 = m_{amin,0} + m_{w,0} \quad (2)$$

Jarayonning i-vaqt nuqtasida:

$$m_i = m_0 - m_{c,i} - m_{p,i} \quad (3)$$

bu yerda: m_0- boshlang‘ich eritma massasi, g; $m_{c,i}$ - i-nuqtaga qadar yig‘ilgan kondensat massasi, g; $m_{p,i}$ - ajralgan cho‘kma massasi, g.

Suvning joriy massaviy ulushi quyidagicha hisoblandi:

$$w_{w,i}(\%) = 100 \cdot \frac{m_{w,0} - m_{c,i}}{m_i} \quad (4)$$

Mazkur ifoda suv miqdorining kamayishi va HSS ning cho‘kma hosil qilish nuqtasini aniqlash imkonini berdi.

Suvni bug‘latish uchun zarur bo‘lgan issiqlik miqdori quyidagi ifoda bilan baholandi:

ISSN 3030-3907

$$Q = m_c \cdot r_{H2O} \quad (5)$$

bu yerda: Q - sarflangan issiqlik miqdori, kJ; m_c- ajratilgan suv massasi, kg; r_{H2O} - suvning bug‘lanish issiqligi, kJ/kg.

Jarayon intensivligi vaqt birligida ajratilgan suv miqdori bilan baholandi:

$$W = \frac{m_c}{t} \quad (6)$$

Tozalashdan oldingi va keyingi amin namunalarining organik tarkibi hamda distillatsiya jarayonida hosil bo‘lgan kondensat GC–MS yordamida tahlil qilindi; metall kationlar va ion tarkibi esa ICP-OES orqali aniqlanib, HSS to‘planishi darajasi tasdiqlandi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR

Amin eritmalaridagi ion tarkibi (HSS darajasini baholash)

Issiqlikka bardoshli tuzlarning asosiy belgisi amin eritmasida Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} va Fe ionlarining yuqori miqdorda to‘planishidir. ICP-OES orqali olingan natijalar asosida asosiy namunalarning ion tarkibi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval.

MDEA eritmalarida HSS bilan bog‘liq asosiy ionlar miqdori

Element	Yubileniy	Tashkent	Meyor	Suyuqlik
Na (mg/kg)	1 392	252	899	17 590
K (mg/kg)	7 886	15 450	10 550	3 181
Ca (mg/kg)	–	933	1 286	30 960
Mg (mg/kg)	347	1 199	1 183	1 984
Fe (mg/kg)	46.9	100.5	89.7	429.6
Zn (mg/kg)	74.2	174.3	191.3	824.4

Jadvaldan ko‘rinadiki, Suyuqlik namunasi eng yuqori HSS yuklamasiga ega. Ayniqsa:

- Natriy 17.6 g/kg
- Kalsiy 31.0 g/kg

Bu qiymatlar amin eritmasining kuchli ionli muhitga aylanganini va HSS ning kritik darajada to‘planganini bildiradi. Kalsiyning yuqori bo‘lishi HSS ning karbonat va oksalat turlari shaklida barqaror tuzlar hosil qilganini ko‘rsatadi. Temirning 429 mg/kg gacha yetishi eritmada kuchli korroziya jarayoni borligini bildiradi. Bu HSS mavjud bo‘lganda muhitning kislotaligi ortishi bilan izohlanadi.

Organik degradatsiya mahsulotlari (nano-LC-MS/MS natijalari)

Nano-LC-MS/MS spektrlari amin eritmalarining molekulyar darajadagi holatini baholash imkonini berdi.

ISSN 3030-3907

2-jadval.

Nano-LC-MS/MS spektrlari asosida amin holatini sifatli baholash

-jadvalNamuna	Spektr xususiyati	Kimyoviy holat
R. MDEA	Kam cho‘qqilar, past intensivlik	Barqaror amin
Toza MDEA	Kam fragmentlar	Degradatsiya boshlanmagan
Z-MDEA (ishlatilgan)	Ko‘p cho‘qqilar, keng m/z	Kuchli degradatsiya
Tozalangan MDEA	Cho‘qqilar kamaygan	HSS va degradatsiya kamaygan

Tozalangan MDEA spektrida cho‘qqilar sonining keskin kamayishi shuni ko‘rsatadiki, suvni haydash orqali amin muhitidan organik kislotalar va ularning tuzlari ajratib tashlangan.

Tozalash jarayonining samaradorligi

Ionlar kamayishini baholash orqali tozalash samaradorligi hisoblandi:

3-jadval.

Suvni haydash orqali HSS ni chiqarish samaradorligi

Ko‘rsatkich	Oldin (Suyuqlik)	Tozalangandan keyin	Kamayish
Na (mg/kg)	17 590	≪ 5 000	>70%
Ca (mg/kg)	30 960	≪ 10 000	>65%
Fe (mg/kg)	429.6	≪ 150	>60%

Suvni haydash natijasida:

- ion kuchi oshdi,
- HSS eruvchanligi pasaydi,
- tuzlar qattiq fazaga o‘tdi.

Natijada HSS ning 60–70% dan ortig‘i amin fazasidan chiqarildi, bu esa aminning kimyoviy faolligini tikladi.

XULOSA

O‘tkazilgan tadqiqotlar MDEA/DEA amin eritmalarida issiqlikka bardoshli tuzlarning to‘planishi ularning ion tarkibi va organik degradatsiya mahsulotlari bilan bevosita bog‘liq ekanini ko‘rsatdi. ICP-OES tahlillari HSS bilan bog‘liq Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} va Fe ionlarining yuqori konsentratsiyalarda mavjudligini tasdiqladi, ayniqsa Suyuqlik namunasida kalsiy va natriy miqdori juda yuqori bo‘lgani aniqlandi. Nano-LC-MS/MS spektrlari esa ishlatilgan amin eritmasida ko‘plab organik kislotalar va parchalanish mahsulotlari mavjudligini ko‘rsatdi. Suvni haydash asosida taklif etilgan yondashuv natijasida eritmadagi ion kuchi

ISSN 3030-3907

oshib, HSS ning eruvchanligi pasaydi va tuzlar qattiq faza ko‘rinishida ajralib chiqdi. Bu jarayon natijasida natriy, kalsiy va temir ionlarining 60–70 % gacha kamayishi hamda organik degradatsiya mahsulotlarining sezilarli qisqarishi qayd etildi. Natijada amin eritmasining kimyoviy barqarorligi va gaz tozalashga yaroqliligi tiklandi. Umuman olganda, suvni haydash orqali HSS ni ajratish yondashuvi MDEA/DEA eritmalarini regeneratsiya qilish uchun sodda, iqtisodiy va samarali texnologik yechim sifatida baholanishi mumkin hamda sanoat amaliyotida qo‘llash uchun ilmiy asos yaratadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. O. Y. Aripdjanov, S. M. Turobjonov, S. P. Nurullaev, and S. A. Azimova, ‘ABSORBENT COMPOSITES BASED ON DEA AND MDEA AND USING WATERSOLUBLE POLYELECTROLYTES. | EBSCOhost’. Accessed: Jun. 03, 2025. [Online]. Available: https://openurl.ebsco.com/contentitem/gcd:173505949?sid=ebsco:plink:crawler&id=ebsco:gcd:173505949

2. K. Akmalxon, N. Suvankul, and X. Jamshidbek, ‘CLEANING OF METHYLDIETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE SOLUTIONS USED IN NATURAL GAS CLEANING‘, *Univers. Технические Науки*, vol. 10, no. 5 (122), Art. no. 5 (122), 2024, Accessed: Jun. 03, 2025. [Online]. Available: https://cyberleninka.ru/article/n/cleaning-of-methyldiethanolamine-and-diethanolamine-solutions-used-in-natural-gas-cleaning

3. T. B. Turayev, N. A. Igamkulova, S. S. Mengliyev, and H. N. Rakhimov, ‘Recovery of Spent Methyldiethanolamines and Reduced Environmental Impact’, *E3S Web Conf.*, vol. 491, p. 04010, 2024, doi: 10.1051/e3sconf/202449104010.

4. N. Verma and A. Verma, ‘Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance’, *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 483–489, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.02.002.

5. E. A. Grushevenko, S. D. Bazhenov, V. P. Vasilevskii, E. G. Novitskii, and A. V. Volkov, ‘Two-Step Electrodialysis Treatment of Monoethanolamine to Remove Heat Stable Salts’, *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 91, no. 4, pp. 602–610, Apr. 2018, doi: 10.1134/S1070427218040110.

6. H. Meng, S. Zhang, C. Li, and L. Li, ‘Removal of heat stable salts from aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electrodialyzer’, *J. Membr. Sci.*, vol. 322, no. 2, pp. 436–440, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.05.072.

7. T. Kikhavani, H. Mehdizadeh, B. Van der Bruggen, and B. Bayati, ‘Removal of Heat-Stable Salts from Lean Amine of a Gas Refinery via Electrodialysis’, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 44, no. 2, pp. 318–328, 2021, doi: 10.1002/ceat.202000375.

ISSN 3030-3907

8. F. Chen *et al.*, 'Removal of heat stable salts from *N*-methyldiethanolamine wastewater by anion exchange resin coupled three-compartment electrodialysis', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 242, p. 116777, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116777.
9. A. Ghorbani *et al.*, 'Application of NF Polymeric Membranes for Removal of Multicomponent Heat-Stable Salts (HSS) Ions from Methyl Diethanolamine (MDEA) Solutions', *Molecules*, vol. 25, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2020, doi: 10.3390/molecules25214911.

ISSN 3030-3907