

რუსუდან ხოსიტაშვილი

სორბციული და მემბრანული მეთოდებისა და ტექნოლოგიების
გამოყენებით ხსნარებში გოგირდწყალბადის
კონცენტრაციების გაზრდა

დისერტაცია

ქიმიის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ხელმძღვანელები:

ფიზ. მათ. მეც. დოქტორი

თამაზ მარსაგიშვილი

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
ემერიტუს პროფესორი

ნოდარ ლევიშვილი

სადოქტორო პროგრამის კოორდინატორი:
ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი,
პროფესორი, საქართველოს
მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი

შოთა სამსონია



უნივერსიტეტის
გამომცემლობა

თბილისი

2015

ანოტაცია

ბოლო ათწლეულების განმავლობაში თანამედროვე ენერგეტიკისა და ტრანსპორტის ინტენსიურ განვითარებას კაცობრიობა მასშტაბურ ეკოლოგიურ კატასტროფამდე მიჰყავს, რასაც თან ერთვის წიაღისეული საწვავის მარაგების შემცირება. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, თანამედროვე მეცნიერება ენერჯის არატრადიციული ალტერნატიული წყაროების ძიებაშია. მათ შორის საყურადღებოა წყალბადის ენერგეტიკა, რომლის უდავო უპირატესობას ნავთობპროდუქტებთან შედარებით წარმოადგენს მაღალი ეკოლოგიური უსაფრთხოება და კალორიულობა, შიდაწვის ძრავებში გამოყენების შესაძლებლობა, არატოქსიკურობა, ტრანსპორტირების შესაძლებლობა და სხვა. შავი ზღვა საინტერესო ობიექტია როგორც სამეცნიერო კვლევების, ისე პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით მასში არსებული მნიშვნელოვანი სათბობ-ენერგეტიკული (მეთანი, გოგირდწყალბადი) და მინერალური ნედლეულის (ტუტე მეტალების და ამონიუმის იონები) შემცველობის გამო. შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული ძვირფასი ნედლეულის ამოღების მიზნით ფართოდ გამოიყენება სორბციული და მემბრანული ტექნოლოგიები. თუმცა დღეისათვის კვლავ პრობლემატურია სპეციფიკური სელექტიურობის, ეფექტური გამტარიანობის მქონე ხელმისაწვდომი და მდგრადი დამყოფი მასალების შერჩევა, აგრეთვე მიღებული წყალბადის ტექნიკური და ეკონომიური თვალსაზრისით ეფექტური შენახვა და ტრანსპორტირების ორგანიზაცია, რომლის გადაჭრა არსებითად შეუწყობს ხელს წყალბადის ენერგეტიკის შემდგომ პროგრესს.

წინამდებარე სადისერტაციო ნაშრომში აღწერილია სორბციული და მემბრანული მეთოდების და ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებში გოგირდწყალბადის, მეთანის, ამონიუმისა და კალიუმის იონების კონცენტრაციების გაზრდის შესაძლებლობის დადგენა და ადსორბციის კინეტიკის შესწავლა; გოგირდწყალბადზე მომუშავე აგრეგატის დამზადება და მასში მიმდინარე პროცესების კვლევა: მემბრანული ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებიდან ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონების გადასვლის შესაძლებლობის დადგენა, გადასვლის პირობების ოპტიმიზაცია, სულფიდ-იონების კინეტიკის შესწავლა.

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Rusudan Khositashvili

**Increasing the Concentrations of Hydrogen Sulphuride
by Using of Sorption and Membrane Methods and Technologies**

A DISSERTATION

SUBMITTED FOR THE DEGREE OF PHD IN CHEMISTRY

Supervisors:

Dr. Phys. Math. Sci., PhD

Tamaz Marsagishvili

Dr. Chem. Sci., PhD, Professor Emeritus

Nodar Lekishvili

Coordinator of Doctoral Program:

Dr. Chem. Sci., PhD

Professor, Academician of Georgian

National Academy of Sciences

Shota Samsoniya

Tbilisi

2015

Summary

Over the past few decades intensive development of energy and transport brings mankind to large-scale ecological disaster, in addition to that, decrease of mineral resources of natural fuel takes place. Owing to above mentioned problems up-to-date science is searching for alternative non-traditional energy sources, hydrogen energy is noticeable among them. The advantages of hydrogen energy against oil products is high ecological safety, caloricity, possibility of usage in internal combustion engine, non- toxicity, possibility of transportation, etc.

The Black Sea is interesting object as for scientific investigations, so for practical usage, because of content of heat-and-power raw material (methane, hydrogen sulfide) and mineral raw material (ions of alkaline elements and ammonium). Sorption and membrane technologies are widely used with the aim of extraction of valuable raw material from the depth water of the Black Sea. Although selection of available and steady separating materials, which have specific selectivity and efficient conductivity is problematic at present. Storage of obtained hydrogen from the standpoint of technical and economic efficiency and organization of its transportation is also complicated. Solution of these problems will stimulate further development of hydrogen energy.

Study of adsorption kinetics and possibility of increase of concentration of ions of hydrogen sulfide, methane, ammonium and potassium by use of sorption and membrane methods and technologies are introduced in present work. Construction of the aggregate, working on hydrogen sulfide and investigation of the processes occurring in the aggregate: determination of possibility of transfer of sulfur ions through anionic membrane from solutions by use of membrane technologies, optimization of transfer conditions, study of kinetics of sulfide-ions are described also in this work.

შინაარსი

შესავალი	7
1. ლიტერატურის მიმოხილვა	9
1.1. შავი ზღვის მორფოლოგია	9
1.2. შავი ზღვის ეკოლოგიური პრობლემები და ენერგორესურსების ათვისების პერსპექტივები	10
1.3. შავი ზღვის ფსკერიდან აირადი ნარევების ამოღების მეთოდები	12
1.4. აირადი ნარევების დაყოფის მემბრანული მეთოდი	13
1.4.1. აირდამყოფი მემბრანები	15
1.4.2. სპეციალური დანადგარი	16
1.4.3. განცალკევების მეთოდიკა	18
1.4.4. აირადი ნარევების დაყოფა	23
1.5. გოგირდწყალბადის კონცენტრირება ცეოლითებით.....	27
1.5.1. ცეოლითები	27
1.5.2. ადსორბცია	31
1.6. გოგირდწყალბადის კონცენტრირება ანიონური მემბრანით	38
1.6.1. ანიონური და კათიონური მემბრანები	38
1.7. წყალბადის შენახვის მეთოდები	43
1.7.1. წყალბადის შენახვის ფიზიკური მეთოდები	44
1.7.2. წყალბადის შენახვის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები	45
1.7.3. წყალბადის შენახვის ქიმიური მეთოდები	46
1.7.4. მეტალჰიდრიდები, როგორც წყალბადის შენახვის საშუალება	47
2. ექსპერიმენტული ნაწილი	49
3. შედეგები და მათი განსჯა	51
3.1. შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან ამოღებული აირადი ნარევების განცალკევება და დაყოფა სორბციული მეთოდებისა და მემბრანული ტექნოლოგიების გამოყენებით.....	51
3.2. მეთანის ადსორბციისა და დესორბციის შესწავლა ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლითებზე.....	54
3.3. ამონიუმის და კალიუმის იონების ადსორბციისუნარიანობის შესწავლა ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლითებზე.....	57
3.4. სორბციული მეთოდებისა და ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებში გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის გაზრდის შესაძლებლობის დადგენა	62
3.5. იონმიმოცვლითი პროცესები ცეოლითების არხებში	72
3.6. მემბრანული მეთოდებისა და ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებიდან ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონების გადასვლის შესაძლებლობის დადგენა, გადასვლის პირობების ოპტიმიზაცია და გადასული სულფიდ-იონების რაოდენობის შესწავლა	76
3.7. გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალურ უჯრედში მიმდინარე პროცესების კვლევა.....	79

3.8. წყალბადის შენახვა ბორჰიდრიდებსა და მეტალჰიდრიდებში	93
4. დასკვნები	97
5. გამოყენებული ლიტერატურა	100

გამოყენებული შემოკლებები

მკმ	მიკრომეტრი
Sc	შმიდტის რიცხვი
Pe	პეკლეს რიცხვი
a	ადსორბციის სიდიდე (ადსორბციული ტევადობა)
P/P_s	ფარდობითი ტენიანობა
D	დიფუზიის კოეფიციენტი
მპე	მყარი პოლიმერული ელექტროლიტი
ED	ელექტროდიალიზი
EDI	ელექტროდეიონიზაცია
E	ადსორბენტის კონცენტრაციების ეფექტურობა (ამოღების ხარისხი)
R	ფორების ეფექტური რადიუსი
ბპდსე	ბოროჰიდრიდის პირდაპირი დაჟანგვის საწვავი ელემენტები

შესავალი

თემის აქტუალობა: ბოლო ათწლეულების განმავლობაში თანამედროვე ენერგეტიკისა და ტრანსპორტის ინტენსიურ განვითარებას კაცობრიობა მასშტაბურ ეკოლოგიურ კატასტროფამდე მიჰყავს, რასაც თან ერთვის წიაღისეული საწვავის მარაგების შემცირება. აღნიშნული საგანგაშო ტენდენციისა და სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესის პირობებში ენერგეტიკული რესურსების ნაკლებობა განსაკუთრებით მწვავედ იგრძნობა.

ალტერნატიული ენერჯის წყაროებს შორის განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება წყალბადის ენერგეტიკას, რომლის უდავო უპირატესობას ნავთობპროდუქტებთან შედარებით წარმოადგენს მაღალი ეკოლოგიური უსაფრთხოება და კალორიულობა, შიდაწვის ძრავებში გამოყენების შესაძლებლობა, არატოქსიკურობა, ტრანსპორტირების შესაძლებლობა და სხვა.

აღნიშნულის გათვალისწინებით, ნედლეულის ახალი წყაროების ძიება და მათგან წყალბადის მიღება მნიშვნელოვან და აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს. ამგვარად, წყალბადის ენერგეტიკა XXI საუკუნის ენერგეტიკადაა აღიარებული.

გოგირდწყალბადის შემცველობის მიხედვით შავი ზღვა ყველაზე მსხვილი აუზია მსოფლიოში. ამასთან, შავ ზღვაში გოგირდწყალბადის შემცველობის მუდმივი განახლებადობა მომწამლავი გოგირდწყალბადის ზედაპირულ ფენებში ამოსვლას განაპირობებს და ეკოლოგიურ საფრთხეს ქმნის. შავი ზღვის ქვედა ფენებში მუდმივად იზრდება ასევე მეთანის შემცველობა გაზოჰიდრატების სახით, რომლის წილი ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებაში ძალზე სწრაფად იზრდება (ატმოსფეროში სათბურის გაზების ემისიების სახით) და გავლენას ახდენს კლიმატის გლობალურ ცვლილებაზე. ამიტომ შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებულმა გოგირდწყალბადმა და მეთანმა აღმოჩენისთანავე მიიპყრო მეცნიერთა ყურადღება, როგორც პრაქტიკულად ამოუწურავმა ნედლეულმა ალტერნატიული ენერჯის წარმოებისა და სათბობ-ენერგეტიკული ნედლეულის დეფიციტის შევსების მიზნით. შავ ზღვაში არსებული გოგირდწყალბადისა და მეთანის გამოყენება ამავდროულად ეკოლოგიური კატასტროფის რისკებს შეამცირებს.

პერსპექტიულია ასევე შავი ზღვის წყალში არსებული სხვა სასარგებლო კომპონენტებისა და მნიშვნელოვანი მინერალური ნედლეულის (H_2 , K^+ , NH_4^+ და სხვ.) გამოყენება მათგან არატრადიციული ენერჯის წყაროსა და სასუქების წარმოების მიზნით. ამგვარად, შავი ზღვა მეცნიერულად და პრაქტიკულად მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს როგორც სამეცნიერო კვლევების, ისე პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით.

შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან აირადი გოგირდწყალბადის ამოღების მეთოდებს შორის აღსანიშნავია: ელექტროჰიდრავლიკური დარტყმა, ულტრაიისფერი გამოსხივების ზემოქმედება, ოზონირებული ჰაერით ჟანგვა, მინერალური მჟავით შემჟავება და მისი შემდგომი აერაცია. ყველაზე მცირე ენერგოდანახარჯებითა და ეფექტურობით გამოირჩევა ტუმბოთი აღჭურვილი მყარი ვერტიკალური არხისა ან მილსადენის გამოყენებით გოგირდწყალბადის ამოღების მეთოდები. ძირითად პრობლემას წარმოადგენს ზღვის სიღრმიდან ამოღებული აირთა ნარეგების შემდგომი ეფექტური დაყოფა მინიმალური ენერგოდანახარჯებით. გასული საუკუნის 80-იანი წლებიდან ამ მიზნით ფართოდ გამოიყენება სორბციული და მემბრანული ტექნოლოგიები, რაც განპირობებულია აღნიშნული დაყოფის მეთოდების ეფექტურობით, სელექტიურობით, უწყვეტობით, დაბალი ენერგოდანაკარგებით, მასშტაბურობის სიმარტივით და სხვ. თუმცა ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითების, ასევე მემბრანების მრავალფეროვნების მიუხედავად, დღეისათვის კვლავ

პრობლემატურია სპეციფიკური სელექტიურობის, ეფექტური გამტარიანობის მქონე ხელმისაწვდომი და მდგრადი დამყოფი მასალების შერჩევა, აგრეთვე მიღებული წყალბადის ტექნიკური და ეკონომიური თვალსაზრისით ეფექტური შენახვა და ტრანსპორტირების ორგანიზაცია, რომლის გადაჭრა არსებითად შეუწყობს ხელს წყალბადის ენერგეტიკის შემდგომ პროგრესს. ამგვარად, კვლევები ამ მიმართულებით პერსპექტიული და მნიშვნელოვანია როგორც სამეცნიერო, ტექნოლოგიური და ინოვაციური, ასევე ეკონომიური და ეკოლოგიური თვალსაზრისით.

მეცნიერული სიახლე: სადისერტაციო ნაშრომის თემა ახალი და მნიშვნელოვანია; მის უპირატესობას წარმოადგენს შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან სასარგებლო კომპონენტების ეფექტური მეთოდით უნარჩენო ამოღება, რომლის დროსაც ზღვის წყლის ბალანსი არ ირღვევა, ასევე არ იცვლება მისი მარილიანობა და მჟავიანობა; შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან კალიუმისა და ამონიუმის იონების (K^+ , NH_4^+) გამოყოფა სორბციული მეთოდების გამოყენებით; შავი ზღვის წყლებიდან ამოღებული სასარგებლო კომპონენტებისგან (H_2 , CH_4 , H_2S) წყლის მოშორება; აირთა ნარევების მინიმალური ენერგოდანახარჯებით ეფექტურ დაყოფა და კონცენტრირება; მიღებული ნედლეულის (H_2 , CH_4 , H_2S) შენახვა. ამ გზით დაცილებული აირები შეიძლება გამოყენებულ იქნას საწვავ ელემენტებში.

სადისერტაციო ნაშრომის მიზნებსა და ამოცანებს წარმოადგენს:

- შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან სასარგებლო კომპონენტების (H_2 , CH_4 , H_2S , K^+ , NH_4^+) ამოღება ეფექტური მეთოდით;
- კათიონური და პოლიმერული მემბრანებით აირთა ნარევების განცალკევება ხსნარიდან და მათი დაყოფის ოპტიმალური მეთოდების შემუშავება;
- მეთანის ადსორბციისა და დესორბციის, ასევე ამონიუმისა და კალიუმის იონების ადსორბციის შესწავლა, ბუნებრივ ცეოლითებსა და სინთეზურ კათიონიტზე;
- სორბციული მეთოდების გამოყენებით ხსნარებში გოგირდწყალბადის კონცენტრაციების გაზრდის შესაძლებლობის დადგენა ბუნებრივი ცეოლითებისა და სინთეზური კათიონიტის გამოყენებით;
- გოგირდწყალბადზე მომუშავე აგრეგატის დამზადება და მასში მიმდინარე პროცესების კვლევა: მემბრანული ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებიდან ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონების გადასვლის შესაძლებლობის დადგენა, გადასვლის პირობების ოპტიმიზაცია, სულფიდ-იონების კინეტიკის შესწავლა;
- წყალბადის შენახვის მეტალჰიდრიდული მეთოდის შემდგომი განვითარების პერსპექტივების დასახვა.

პუბლიკაციები: დისერტაციის ძირითადი მასალა გამოქვეყნებულია 3 სტატიის, მათ შორის 1 იმპაქტ ფაქტორიან ჟურნალში, 1 საერთაშორისო სამეცნიერო თეზისისა და 2 ადგილობრივ სიმპოზიუმზე მოხსენების სახით.

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა: სადისერტაციო ნაშრომი მოცემულია 102 გვერდზე, იგი შედგება შესავლის (2 გვ), ლიტერატურის მიმოხილვის (38 გვ), ექსპერიმენტული ნაწილის (2 გვ), შედეგების განსჯის (45 გვ), დასკვნების (2 გვ) და გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხისაგან (6 გვ), რომელიც მოიცავს 111 დასახელებას და შეიცავს 18 განტოლებას, 21 სქემას, 42 ცხრილს, 11 ნახაზს, 8 სურათს, ნუმერაცია განტოლებების, სქემების, ცხრილების, ნახაზებისა და სურათების ერთიანია.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. შავი ზღვის მორფოლოგია

შავი ზღვა ატლანტის ოკეანის აუზის უკიდურესი აღმოსავლეთ პერიფერიის მსოფლიოში ერთ-ერთი უდიდესი შიდაკონტინენტური ზღვაა, რომელიც ყველაზე ღრმად იჭრება ევრაზიის კონტინენტში. მისი აუზის მდინარეებიდან აღსანიშნავია კოდორი, ენგური, რიონი, ხობი, სუფსა და ჭოროხი [1, 2].

შავი ზღვის რელიეფი ძირითადად ოკეანური აუზების ფსკერის რელიეფის მსგავსია და მკაფიოდაა გამოხატული სამი საკმაოდ არათანაბრად განვითარებული ელემენტი: შელფი, კონტინენტური ფერდი და სიღრმული ქვაბული (აბისალური ვაკე). შავი ზღვის ფართობის 24 % შელფს უკავია, კონტინენტური ფერდი კი ქვაბულის საერთო ფართობის 40 %-ს შეადგენს. შელფისა და კონტინენტური ფერდისთვის დამახასიათებელია ძლიერი დანაწევრება, - წყალქვეშა ფერდზე წარმოდგენილია კანიონთა სისტემა, რომლებიც მდინარეთა პალეოხეობებს ანუ თანამედროვე მდინარეების გაგრძელებებს წარმოადგენენ. აუზის ფსკერი ანუ აბისალური ვაკე მოიცავს ზღვის აკვატორიის 36.99 %-ს, თითქმის ბრტყელია მნიშვნელოვანი რელიეფური წარმონაქმნების გარეშე და შედგება მძლავრი დანალექი ფენებისაგან [3-5].

შავი ზღვის წყლის ქიმიურ შემადგენლობას განსაზღვრავს სანაპირო ზონის ამგები ქანების ბუნება, ზღვაში შემავალ მდინარეთა ჩამონადენის მოცულობები, შავ და ხმელთაშუა ზღვებს შორის წყლის მიმოცვლის ბალანსი [6].

შავ ზღვაში წყლის ბალანსი განსაზღვრავს წყალსატევის ჰიდროგრაფიულ სტრუქტურას, ცირკულაციებს, ვერტიკალურ მოძრაობებს და ზოგადად წყალსატევის, როგორც ობიექტის ფუნქციონირებას [7]. წყლის ბალანსი ფასდება ფორმულით:

$$V_c - V_n = (R + P) - E \quad (1)$$

სადაც, V_n და V_c არის შესაბამისად წყლის შემოსვლა და გასვლა სრუტეებიდან, R - მდინარეთა ჩამონადენი, P - ატმოსფერული ნალექები, E - აორთქლება ზედაპირიდან.

შავ ზღვაში წყლის ნაკადის საერთო მოცულობა დაახლოებით 801.5 კმ³-ია წელიწადში. მკვლევართა უმრავლესობის დასკვნით, შავ ზღვაში მტკნარი წყლის დადებითი ბალანსია, რაც ზღვის გამტკნარების ტენდენციაზე მიუთითებს [8].

მარილიანობა ზღვის წყლის შედგენილობის ძირითადი ჰიდროქიმიური მაჩვენებელია. შავი ზღვის ცენტრალური ნაწილის ზედაპირულ წყლებში მარილიანობა საშუალოდ 18 %-ს შეადგენს. მაქსიმალური მარილიანობა აღინიშნება ზღვის ცენტრალური ნაწილის დიდ სიღრმეებზე (200-1000 მ) და 22.0-22.5 %-ს შეადგენს [9].

შავი ზღვის ზედაპირული წყლების ტემპერატურა -1 °C-დან (ზამთარში) +31 °C-მდე (ზაფხულში) მერყეობს. შავი ზღვის აუზის საშუალო ტემპერატურა ჩრდილო-დასავლეთით +12 °C, ხოლო სამხრეთ-აღმოსავლეთით +16 °C-ია. 50-150 მ სიღრმეზე ტემპერატურა საგრძნობლად ეცემა, ხოლო 500 მეტრზე დაბლა სიღრმეში წყლის ტემპერატურა მუდმივად +9 °C-ია.

შავი ზღვის ზედაპირულ წყლებში pH იცვლება 8.1-დან 8.5-მდე. ზედაპირულ წყლებში pH-ის სეზონური ცვლილებები დამოკიდებულია ტემპერატურის ცვლილებასა და ფოტოსინთეზის ინტენსივობაზე, - მინიმალური pH ფიქსირდება ძირითადად ზამთარში, ხოლო მაქსიმალური - ზაფხულში. პრაქტიკულად, pH დამოკიდებულია წყალში გახსნილ კომპონენტებზე, ძირითადად ნახშირორჟანგზე, ხოლო სიღრმეებში H₂S-ზე, ამიტომ სიღრმეებში pH-ის მნიშვნელობა მცირდება 7.6-მდე [10, 11, 12].

შავი ზღვის წყლის ძირითადი მარილები (ნატრიუმის ქლორიდი, მაგნიუმის სულფატი, კალციუმის კარბონატი და სხვ.) წყალში იონური ფორმით იმყოფება. ძირითადი იონების შემცველობა და ასევე მათი პროცენტული თანაფარდობები შავ ზღვის წყალში ოკეანის წყლისაგან განსხვავებულია [13, 14, 15].

1.2. შავი ზღვის ეკოლოგიური პრობლემები და ენერგორესურსების ათვისების პერსპექტივები

ბოლო ათწლეულების განმავლობაში თანამედროვე ენერგეტიკისა და ტრანსპორტის ინტენსიურ განვითარებას კაცობრიობა მასშტაბურ ეკოლოგიურ კატასტროფამდე მიჰყავს, რასაც თან ერთვის წიაღისეული საწვავის მარაგის შემცირება. ამ საგანგაშო ტენდენციის გამო თანამედროვე მეცნიერება ენერჯის არატრადიციული ალტერნატიული წყაროების ძიებაშია. მათ შორის საყურადღებოა წყალბადის ენერგეტიკა, რომლის უდავო უპირატესობას ნავთობპროდუქტებთან შედარებით წარმოადგენს მისი შედარებით მაღალი ეკოლოგიური უსაფრთხოება, შიდაწვის ძრავებში გამოყენების შესაძლებლობა, მაღალი კალორიულობა, არატოქსიკურობა, ტრანსპორტირების შესაძლებლობა და სხვა. წყალბადის წონითი თბოუნარიანობა (28630 კკალ/კგ) 2.8-ჯერ აჭარბებს ბენზინის თბოუნარიანობას. ამგვარად, წყალბადმა შეიძლება შეცვალოს ნავთობი, ბუნებრივი აირი, ქვანახშირი და მომავალი ენერგეტიკის საფუძველი გახდეს. ამიტომ წყალბადის ენერგეტიკა XXI საუკუნის ენერგეტიკადაა აღიარებული.

ცნობილია წყალბადის მიღების მიზნით წყლის დისოციაციის მთელი რიგი, ნაკლებად ეკონომიური და არაპერსპექტიული მეთოდები (ქიმიური, თერმოქიმიური, ელექტროლიზი და სხვ.). ამ მხრივ ძალზე მნიშვნელოვანია შავი ზღვა, როგორც გოგირდწყალბადის შემცველობის მიხედვით ყველაზე მსხვილი აუზი მსოფლიოში. ამგვარად, შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული გოგირდწყალბადი შეიძლება იქცეს ალტერნატიული ენერჯის წყაროდ ზღვისპირა ქვეყნებისთვის, კერძოდ, მისგან შეიძლება მიღებულ იქნას ეკოლოგიურად სუფთა, ე. წ. უნახშირბადო საწვავი, წყალბადი [16].

გლობალური და რეგიონალური ბუნებრივ-ტექნოლოგიური ტრანსფორმაციის შედეგად შავი ზღვის გარემო სავალალო მდგომარეობაშია. გარემოს დაცვითი პროგრამის მიერ ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად შავი ზღვის ყირიმის რაიონში აღმოჩენილ იქნა უამრავი წყალქვეშა არე 600-650 მ სიღრმეზე, საიდანაც ადგილი ჰქონდა ზღვის ზედაპირისკენ 12-14 მ/წმ სიჩქარით მოძრავი აირის ნაკადის გამოყოფას. გამოყოფილი აირის ძირითად კომპონენტს შეადგენდა მეთანი (80 %-მდე). გამოკვლევებით დადგენილ იქნა, რომ შავი ზღვა პრაქტიკულად მთლიანად შევსებულია გახსნილი შხამიანი აირით, გოგირდწყალბადით, რომლის ზონა მდებარეობს წყლის ზედაპირიდან 300 მ სიღრმეში, ხოლო ზღვის ცენტრში 50 მ-ზე.

ამგვარად, შავი ზღვის მდგომარეობის განსაზღვრისას ერთ-ერთ ძირითად პრობლემას ზღვის ქვედა ფენებში მეთანისა და გოგირდწყალბადის არსებობა წარმოადგენს, რომელთა შემცველობა დაბინძურების გამო ყოველწლიურად იზრდება [17].

1990 წელს შავ ზღვაში მეთანის წარმოქმნის პროცესში მიკროორგანიზმების როლის კვლევისას აღმოჩენილი და დეტალურად შესწავლილი იქნა მეთანის ანაერობული, მიკრობული დაქანგვის შედეგად წარმოქმნილი პირველი კარბონატული წყობა. შეფასებულ იქნა ასევე მეთანის შემცველობა ზღვის ანაერობულ ნაწილში, რომელმაც შეადგინა $45 \cdot 10^{11}$ მოლი. დადგენილ იქნა, რომ ზღვის წყალში გახსნილი მეთანის 75 %

წარმოქმნილია ანაერობული არქეის მიერ, ხოლო დარჩენილი 25 % წყალს შედარებით არაღრმა დანალექებიდან (700 მ) და ვულკანებიდან მიეწოდება, სადაც არსებული თერმობარული პირობები ხელსაყრელია მეთანის მყარი გაზოჰიდრატების წარმოსაქმნელად [18]. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ვან-დერ-ვაალსური ძალებით დაკავშირებული სუფთა მეთანისა და წყლის მოლეკულები კლატრატს (მრავალწახნაგებს) წარმოქმნის მხოლოდ დაბალი ტემპერატურისა (+ 3 °C) და მაღალი წნევის (2 მპა) პირობებში. შავი ზღვის გაზოჰიდრატული აკვატორიები განლაგებულია 300-800 მ სიღრმეზე. ზღვის ფსკერის ქვეშ (300-1200 მ) პლასტებია, ხოლო 550-600 მ-დან შავი ზღვის მთელს პერიმეტრზე არსებული მეთანის დიდი შემცველობა ვლინდება შადრევნების და ტალახის ვულკანების სახით. თანამედროვე შეფასებით, გაზოჰიდრატების არსებული რაოდენობა შეადგენს 25-30 მლრდ მ³-ს, ამასთან ცნობილია, რომ 1 მ³ გაზოჰიდრატი 160 მ³ მეთანს შეიცავს [19, 20]. ბუნებაში ყველაზე მეტად გავრცელებულია მეთანოჰიდრატი CH₄·5.75H₂O, რომელშიც წყლის შემცველობა 86.5 %-ს აღწევს. ამასთან, ჰიდრატულ მდგომარეობაში უჯრედშორისი სივრცის სრულად შევსებისას მეთანოჰიდრატის ერთი მოცულობა დაახლოებით 260 მოცულობა აირს იკავშირებს [21].

გაზოჰიდრატები სტაბილურად არსებობს 70-350 K ტემპერატურისა და 2·10⁻⁸-2·10³ მპა წნევის დიაპაზონში. ზღვის წყლის ტემპერატურის ზრდისას გაზოჰიდრატები დიდი რაოდენობით მეთანის გამოყოფით იშლება. ატმოსფეროში მეთანის ეფექტური სიცოცხლის ხანგრძლივობა (12 წელი) მნიშვნელოვნად მცირეა ნახშირორჟანგის ეფექტურ სიცოცხლის ხანგრძლივობაზე. ამგვარად, მეთანის წილი ატმოსფერული ჰაერის დაბინძურებაში ძალზე სწრაფად იზრდება და შესაბამისად, გავლენას ახდენს კლიმატის გლობალურ ცვლილებაზე. თუმცა აღსანიშნავია ასევე, რომ მეთანის სითბური პოტენციალი 21-ჯერ აღემატება ნახშირორჟანგის სითბური პოტენციალს.

აღნიშნულის გათვალისწინებით, ნახშირწყალბადოვანი ენერგეტიკული ნედლეულის დეფიციტის შევსების თვალსაზრისით, ბოლო წლების განმავლობაში გაზოჰიდრატების მიმართ ინტერესი გაიზარდა, - სულ მცირე 10 % გაზოჰიდრატების გამოყენებით მინიმუმ 200 წლის განმავლობაში შესაძლებელია მსოფლიოს უზრუნველყოფა ეკოლოგიურად სუფთა, მაღალი ხარისხის მქონე ენერგეტიკული ნედლეულით.

შავი ზღვის წყალი დიდი რაოდენობით შეიცავს აგრეთვე გოგირდწყალბადს, ჰიდროსულფიდისა და სულფიდ-იონებს (~40-50 მლრდ ტონა), რომელთა ყოველწლიური ნამატი 107-108 ტონას შეადგენს, დონე კი 2 მ-ით მატულობს. ყოველი მლნ ტონა გოგირდწყალბადიდან 940 ათასი ტონა სუფთა გოგირდი და 60 ათასი ტონა წყალბადი მიიღება, რაც თბოუნარიანობით 250 ათასი ტონა ნავთობის ექვივალენტურია.

შავ ზღვაში არსებულ გოგირდწყალბადიან და აერობულ შრეებს შორის ჩამოყალიბებულია გარდამავალი, ჟანგბადისა და გოგირდწყალბადის ერთდროულად შემცველი შრე, სადაც ინტენსიური და მრავალეტაპიანი ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების შედეგად დიდი რაოდენობით სხვადასხვა გოგირდშემცველი ნაერთი (თიოსულფატი, სულფატი, კოლოიდური გოგირდი) წარმოიქმნება. ამგვარად, გოგირდწყალბადის შრის არსებობა შავი ზღვის კიდევ ერთ, გამორჩეულ მახასიათებელს წარმოადგენს.

დღეისათვის არსებული ლიტერატურული წყაროების ანალიზიდან გამომდინარე, დედამიწის წყლის რეზერვუარებში გოგირდწყალბადის მოხვედრის სამი ძირითადი, თავისი დანიშნულებით განსხვავებული წყარო არსებობს: 1. ორგანული ნივთიერებების დაშლის შედეგად წყალში წარმოქმნილი სულფატების სულფიდმარედუცირებელი ბაქტერიების მიერ აღდგენა; 2. ორგანული ნივთიერებების ლჰობის შედეგად წარმოქმნილი გოგირდწყალბადი; 3. ვულკანური წარმოშობის გოგირდწყალბადი -

ჰიდროთერმული წყლების, ნავთობის პლასტების, დედამიწის ქერქის ბზარებიდან ამოსული გოგირდწყალბადი.

მნიშვნელოვანია, რომ გოგირდწყალბადის ხსნადობა მკვეთრად იზრდება ზღვის წყლის ტემპერატურის შემცირებით. ზღვის სიღრმეებში არსებული ტემპერატურისა (8-9 °C) და მაღალი წნევის გათვალისწინებით, აღნიშნულ ზონაში გოგირდწყალბადის კონცენტრაცია საკმაოდ მაღალი უნდა იყოს. ამასთან, მაღალი წნევის პირობებში H₂S თხევად მდგომარეობაშია და წყალთან ნარევეს ქმნის 100 მ სიღრმეზე. შედეგად, შავ ზღვაში 200 მ სიღრმეზე ყოველ 1 ლ წყალში გოგირდწყალბადის შემცველობა 1.2 მგ-ს შეადგენს, 300 მ-ზე - 2.34 მგ-ს, 1000 მ-ზე - 8.84 მგ-ს, 2000 მ-ზე - 9.6 მგ-ზე მეტს, ხოლო ფსკერის დანალექებში მერყეობს 25-240 მგ/ლ-მდე [22]. აქედან გამომდინარე, 100-150 მ სიღრმეებიდან შავი ზღვა გაჯერებულია დიდი რაოდენობა მომწამლავი გოგირდწყალბადით, რომელიც ძლიერ აგრესიულ გარემოს წარმოადგენს, - სიცოცხლისათვის სახიფათოა 0.05-0.07 მგ/მ³ კონცენტრაცია, ხოლო დასახლებულ პუნქტებში ჰაერში გოგირდწყალბადის დასაშვები კონცენტრაციის ზღვარი შეადგენს 0.008 გ/მ³-ს. ამგვარად, შავ ზღვაში მიმდინარე პროცესების შედეგად რამდენიმე ათეულ წელში მოსალოდნელია მისი გოგირდწყალბადითა და მეთანით ისეთი დოზით მოწამვლა, რაც გამოიწვევს მასში არსებული სიცოცხლის შეწყვეტას.

ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით, შავი ზღვა კაცობრიობისთვის სერიოზულ ეკოლოგიურ საფრთხესა და პრობლემას წარმოადგენს. ამავდროულად, მასში არსებული გოგირდწყალბადი და მეთანი შეიძლება გამოყენებულ იქნას სათბობ-ენერგეტიკული მიზნებით, როგორც წყალბადის ენერჯის პოტენციური, ალტერნატიული წყარო, რაც განაპირობებს შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებსა და მსოფლიო ოკეანის წყლებში გოგირდწყალბადისა და მეთანის რაოდენობისა და შესაბამისად, ეკოლოგიური კატასტროფის რისკის შემცირებას.

1.3. შავი ზღვის ფსკერიდან აირადი ნარევების ამოღების მეთოდები

შავი ზღვიდან ამოღებული აირადი გოგირდწყალბადი გამოიყენება მომავლის საწვავის, წყალბადის, ასევე გოგირდის, გოგირდმჟავას და გოგირდშემცველი სხვა ნაერთების მისაღებ ძვირფას, ბუნებრივ ნედლეულად. ზღვის სიღრმიდან აირების ამოღებისას ძირითად პრობლემას წარმოადგენს გახსნილი აირების შემცველი წყლის დონის მომატება, ზედაპირზე წყალში გახსნილი აირების გადასვლა აირად მდგომარეობაში და მათი სრულად გამოყოფა ზღვის წყლიდან. ამასთან, მნიშვნელოვანია ხსნარში დარჩენილი აირების ზედაპირული ფენების წყლებში შერევის თავიდან აცილების უზრუნველყოფა წყალსატევებსა და ატმოსფეროზე მათი ნეგატიური გავლენის აღმოფხვრის მიზნით.

შავი ზღვის წყლიდან გოგირდწყალბადის ამოღების რამდენიმე მეთოდი არსებობს:

1. განსაზღვრულ ტექნოლოგიურ სიმაღლეზე ხორციელდება ელექტროჰიდრაულიკური დარტყმა, რაც უზრუნველყოფს გოგირდწყალბადის გამოყოფას, ხოლო გასუფთავებული წყალი ბრუნდება ზღვაში [23];
2. გარკვეული ტალღის სიგრძის მქონე (180-253 ნმ) ულტრაიისფერი გამოსხივების მოქმედების შედეგად გოგირდწყალბადი სელექტიურად დისოცირდება წყალბადად და გოგირდად [24];
3. ოზონის გამოყენებით H₂S-ის ამოღების მეთოდი დაფუძნებულია სანიაღვრე და წყალსატევების წყლების გოგირდისგან გასასუფთავებლად გამოყენებულ ცნობილ

ტექნოლოგიაზე, რომლის დროსაც წყალში არსებული H_2S ოზონირებული ჰაერით იჟანგება და წარმოიქმნება წყალი და გოგირდი [24];

4. ბუნებრივი წყალსაცავების გოგირდწყალბადისაგან გაწმენდის მეთოდი მოიცავს ზედაპირზე გოგირდწყალბადის შემცველი წყლის ამოტანას, მისგან გოგირდწყალბადის გამოყოფას და შემდგომ ელემენტებად დაყოფას [25];
5. დიდი სიღრმეებიდან ჩვეულებრივი მილსადენის გამოყენებით გოგირდწყალბადის ამოღების და შემდგომ მისი ელემენტებად დაყოფის მეთოდი ეფუძნება ბუნებრივი წყალსაცავების სიღრმეებიდან ზედაპირზე H_2S -ის შემცველი წყლის ამოღებას, რომელსაც ზღვის ზედაპირზე და მიმღებ უბანში არსებული ჰაერის წნევითა სხვაობა განაპირობებს [25];

გახსნილი აირების შემცველი ღრმა წყლების შავი ზღვის ზედაპირზე ამოსატანი დანადგარი წარმოადგენს ვერტიკალურ და წყალგამტარ მილსადენს, რომელიც აღჭურვილია ხუფით ან საქმენი ძაბრით და დამაგრებულია ტივტივაზე. აღნიშნული დანადგარი ზედაპირული ტალღების განახლებად ენერგიას იყენებს და უზრუნველყოფს გახსნილი აირების შემცველი ღრმა წყლის ამოღებას წყალსატევის ზედაპირზე, აირების ინტენსიურ გამოყოფას ღრმა წყლებიდან გარემოს დაბინძურებისა და ენერგიის ტრადიციული წყაროების გამოყენების გარეშე [26, 27];

6. გოგირდწყალბადის შემცველი წყლების მინერალური მჟავით შემჟავება და მისი შემდგომი აერაცია. მიღებული გოგირდმჟავას ნაწილი გამდინარე წყლის შესამჟავებლად გამოიყენება, H_2S -ის დაჟანგვით კი ენერგია მიიღება [28];
7. მყარი ვერტიკალური არხის ტუმბოთი წყლის პირველადი ამოღების შემდეგ შესაძლებელია აირთხევადი „მადრენის“ მიღება ზღვაში არხის ქვედა განყოფილების დონეზე ჰიდროსტატიკური წნევისა და ამავე დონეზე არხის შიგნით აირთხევადი ნარევის წნევითა სხვაობის ხარჯზე. ამასთან, საჭირო არაა ენერგიის დახარჯვა გოგირდწყალბადის წყლიანი მასების სიღრმიდან ზედაპირზე ამოსაღებად, ე. წ. ერლიფტის (აირლიფტი) ეფექტის გამოყენების წყალობით [29].

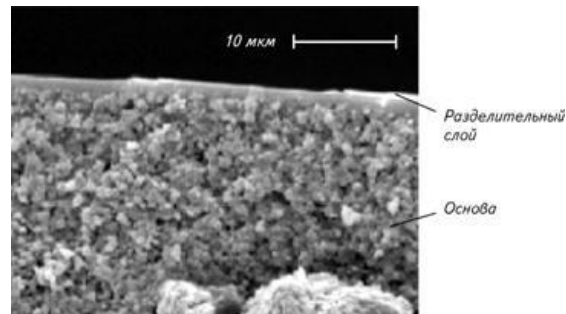
1.4. აირადი ნარევების დაყოფის მემბრანული მეთოდი

მემბრანული პროცესების კვლევები დაიწყო მე-19 საუკუნის დასაწყისში. 1855 წელს გერმანელმა ფიზიოლოგმა ადოლფ ფილკმა შეისწავლა ნიტროცელულოზისაგან დამზადებული აირების ტრანსპორტირება მემბრანების გავლით, ხოლო 1861 წელს ტომას გრემმა დიალიზი განახორციელა სინთეზური მემბრანებით. ამგვარად, მან აირების პირველი მემბრანული დაყოფით მიიღო 46.6 % ჟანგბადით გამდიდრებული ჰაერი. ამგვარად ჩაეყარა საფუძველი მემბრანულ ტექნოლოგიას, ხოლო 1980 წელს მემბრანული ტექნოლოგიის პროგრესის დაჩქარებას ხელი შეუწყო სინთეზური პოლიმერული მემბრანების განვითარებამ, რაც, როგორც კომერციული პროგრესი, მემბრანული მეთოდით აირადი ნარევების ფართო მასშტაბებით ეფექტურ დაყოფაზე აისახა [30].

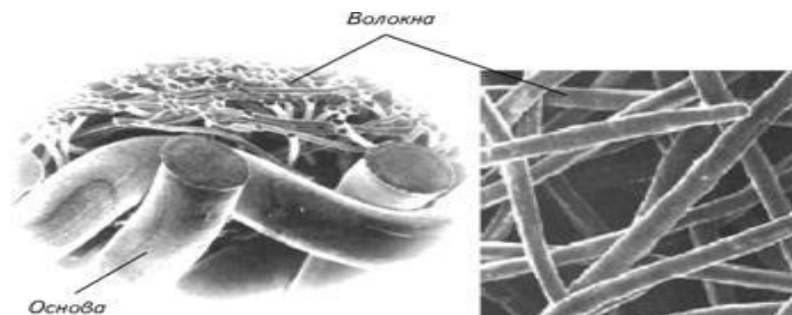
თანამედროვე მემბრანული ტექნოლოგია უზრუნველყოფს დაბალ ენერგოდანაკარგებს, დაყოფის პროცესის უწყვეტობას, მასშტაბურობის სიმარტივეს და ა. შ. ნივთიერებათა დაყოფის მემბრანული ტექნოლოგიები ინტენსიურად ვითარდება და რეალიზდება მრეწველობის სხვადასხვა დარგში, მათ შორის, რადიოაქტიური კრიოგენისაგან ჰაერის გასაწმენდად, ბუნებრივი აირიდან ჰელიუმის ამოსაღებად, ჰაერის ჟანგბადით გასამდიდრებლად, ხილ-ბოსტნეულის კამერებში აირის რეგულირების

საშუალებად, წყალბადის, ჰელიუმისა და ამიაკის ამოსაღებად ბუნებრივი და ტექნოლოგიური აირებიდან, ნახშირწყალბადების დასაყოფად, დაბალმოლეკულური მინარევების შემცველი ხსნარებიდან მაღალმოლეკულური ნივთიერებების გამოსაყოფად და გასაწმენდად, ხსნარების კონცენტრირებისას, აირების ღრმა გაწმენდისას, აირადი ნარევებიდან ცალკეული აირების გამოყოფისას, ამიაკის წარმოებაში, ნავთობის გადამუშავებაში და ა. შ.

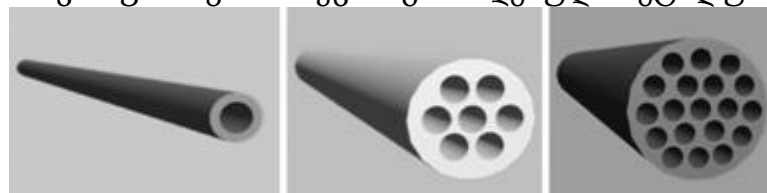
მემბრანულ ტექნოლოგიაში გამოყენებული მემბრანების ძირითადი მახასიათებლებია სელექტიურობა, გამტარიანობა და გამძლეობა. ერთ-ერთ მნიშვნელოვან და განმსაზღვრელ თვისებას წარმოადგენს აგრეთვე მემბრანის ნივთიერება. შედგენილობის მიხედვით გამოყოფენ ბუნებრივ და სინთეზურ მემბრანებს, რომლებიც თავის მხრივ, სხვადასხვა ქვეკლასებად იყოფა მემბრანული ნივთიერების თვისებებიდან გამომდინარე [31]. ბუნებრივია ცოცხალი ორგანიზმების მემბრანები და ლიპოსომები, ხოლო სინთეზური მემბრანის დასამზადებლად გამოიყენება როგორც არაორგანული (მეტალის ბურთულები და მავთულები, კერამიკა და მეტალოკერამიკა, მინა და გრაფიტის ფირფიტები), ისე ორგანულ ნივთიერებათა ფართო სპექტრი, ძირითადად პოლიმერები (აცეტატები, ცელულოზები, არომატული პოლიამიდები, პოლისულფონამიდი, პოლიეთილენი, პოლიპროპილენი, ფთოროპლასტი და ა.შ.)



სურათი 1. უჟანგავი ფოლადის ფხვნილის დაპრესვით მიღებული მეტალური მემბრანა



სურათი 2. მიკროფოროვანი ბოჭკოსაგან მიღებული მეტალური მემბრანა



სურათი 3. კერამიკული მემბრანები

ზედაპირის მორფოლოგიის მიხედვით მყარი სინთეზური მემბრანები იყოფა ფოროვან და არაფოროვან, სიმეტრიულ და ასიმეტრიულ, კომპოზიციურ და ერთგვა-

როვან მემბრანებად, ხოლო მემბრანის ნივთიერების სტრუქტურის მხრივ - ბრტყელ, კაპილარულ, მილისებრ, ნახევრადბოჭკოვან და ცილინდრულ-ბოჭკოვან მემბრანებად.

გამოყენების თვალსაზრისით მემბრანები კლასიფიცირდება მიკროფილტრაციულ, უკუფილტრაციულ, უკუოსმოსურ, ელექტროდიალიზურ და დიალიზურ მემბრანებად. აღნიშნული დაყოფის მეთოდები მემბრანული პროცესების პირველ თაობას მიეკუთვნება, ხოლო აირდაყოფა, პრევაპორაცია, მემბრანული დისტილაცია და დაყოფა თხელი მემბრანებით მემბრანული პროცესების მეორე თაობაა [32].

დაყოფის მემბრანული პროცესების დადებითი მხარებია: უწყვეტობა, დაბალი ენერგოდანახარჯი, დაყოფის სხვა პროცესებთან ადვილად თავსებადობა, პროცესის რბილ პირობებსა და დანამატების გარეშე ჩატარების შესაძლებლობა, პროცესის კონტროლირება გამოყენებული მემბრანების განსხვავებული თვისებების გამო. ხოლო უარყოფითი მხარეებია: 1) მემბრანების დაბინძურება მათზე ნალექის წარმოქმნის გამო, 2) მცირე სიცოცხლისუნარიანობა, 3) დაბალი სელექტიურობა და სხვა.

მემბრანულ ტექნოლოგიაში მიმდინარე თანამედროვე კვლევები მიმართულია ახალი მემბრანული ნივთიერებების განვითარებისა და აირადი ნარევების დასაყოფადსორბციულ ტექნოლოგიებში წნევის ცვლილებებით მიმდინარე პროცესების დამუშავებისა და გაუმჯობესებისაკენ [33].

1.4.1. აირდამყოფი მემბრანები

აირადი ნარევების მემბრანული დაყოფა დაფუძნებულია ფოროვანი, არაფოროვანი, ასიმეტრიული და კომპოზიციური სელექტიურ-შელწევადი მემბრანების გამოყენებაზე [34].

მემბრანული მასა-გადატანის მოწყობილობის მცირე უჯრედს წარმოადგენს მემბრანული ელემენტი, რომელიც მემბრანით, ე. წ. მყარი ტიხრით ორ სამუშაო ზონადაა დაყოფილი. აღნიშნული ზონების წნევით და დრენაჟულ არხებში სხვადასხვა წნევისა და შემადგენლობის ნარევი არსებობს. წნევით არხებში სელექტიურ-შელწევადი მემბრანის საშუალებით ნარევის ყველა კომპონენტი სხვადასხვა სიჩქარით გადის. მემბრანული ელემენტის ტიპი მემბრანის ზედაპირის გეომეტრიითა და აირის ნაკადის მოძრაობით განისაზღვრება.

მემბრანებში აირების ტრანსპორტირება სხვადასხვა მექანიზმით (დიფუზია, ზედაპირული დიფუზია, დიფუზია მიკროფორებისთვის, შვესებული მიკროფორით კაპილარული კონდენსაცია) მიმდინარეობს. განსაკუთრებით საყურადღებოა მოლეკულური დიფუზია, რომლის განმსაზღვრელ ფაქტორს მემბრანის ორივე მხარეს კონცენტრაციათა სხვაობა წარმოადგენს.

აირადი ნარევების დაყოფა არაფოროვანი მემბრანის გამოყენებით ტიხრის გავლით დიფუზიური კომპონენტების სხვადასხვა სიჩქარის ხარჯზე ხორციელდება. ასეთი მემბრანებისათვის, ფოროვან მემბრანასთან შედარებით, აირებისა და ორთქლის შეღწევადობა 2-3-ჯერ დაბალია, ხოლო სელექტიურობა მნიშვნელოვნად მაღალი. მემბრანის გავლით გასული აირის რაოდენობა მემბრანის ფართობის პირდაპირპროპორციულია. მემბრანის ორივე მხარეს პარციალურ წნევებს შორის განსხვავება, დიფუზიის კოეფიციენტი და ხსნადობის მუდმივა კი მემბრანის სისქის უკუპროპორციულია. ტემპერატურის მომატებით მემბრანული სისტემის მწარმოებლურობა იზრდება, სელექტიურობა კი ეცემა [35].

აირთა ნარევების დაყოფის მემბრანული მეთოდი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ფოროვანი სხეულის თვისებებზე. თანამედროვე ნახევრადბოჭკოვანი მემბრანა

აირგამყოფი ფენის გარეგან ზედაპირზე გადატანილი რთული ასიმეტრიული სტრუქტურის მქონე პოლიმერული ფოროვანი ბოჭკოსაგან შედგება. სიმეტრიული სტრუქტურის ფოროვანი სადებების გამოყენება აირთა ნარევების მაღალი წნევის ქვეშ (6.5 მპა-მდე) დაყოფის საშუალებას იძლევა. ბოჭკოს აირდამყოფი არაფოროვანი ფენა (≤ 0.1 მკმ) პოლიმერული მემბრანის გავლით აირთა მაღალ კუთრ გამტარობას უზრუნველყოფს.

თანამედროვე კონკურენტუნარიანი მემბრანა, როგორც წესი, შედგება სხვადასხვა მასალის რამდენიმე ფენისაგან, რომელთაგან თითოეული ხასიათდება სტრუქტურული ორგანიზაციით მიკრო- და ნანოდონეზე, რაც უზრუნველყოფს მემბრანის ტექნოლოგიური მახასიათებლების მთელ რიგ კომპლექსს, როგორცაა მაღალი სატრანსპორტო და დამყოფი თვისებები, ასევე დაბინძურებისას რეგენერაციის უნარი და სხვ.

ტექნოლოგიების განვითარების არსებული დონე მაღალსელექტიური აირდამყოფი პოლიმერული მემბრანების წარმოების საშუალებას იძლევა, რაც შესაბამისად, აირადი პროდუქტების მაღალი სისუფთავით დაყოფას უზრუნველყოფს [36].

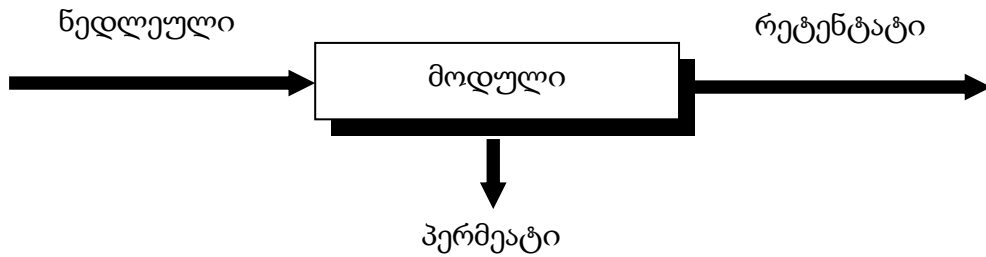
1.4.2. სპეციალური დანადგარი

მემბრანული ტექნოლოგიის ძირითადი ამოცანაა აირადი ნარევების კომპონენტების მინიმალური ენერგოდანახარჯებით დაყოფა.

მემბრანული მეთოდით აირების პრაქტიკული დაყოფა სპეციალურ დანადგარში მიმდინარეობს, რომელიც შედგება ერთი ან რამდენიმე მემბრანული მოდულის, აირთა ნარევების მომზადებისა და შრობის სისტემის, აირის დეტექტორის შესაბამისი ჩამწერი აპარატურის, ტემპერატურის კონტროლის სისტემის, ექსპერიმენტის მართვის სისტემისაგან და ა. შ.

მემბრანული დანადგარის უმარტივეს კონსტრუქციაში მხოლოდ ერთი მოდული გამოიყენება, რომელსაც ნედლეულის ნაკადი (აირების საწყისი ნარევი) გარკვეული სიჩქარით მიეწოდება (სურ. 4). ვინაიდან მემბრანა ერთ კომპონენტს უფრო სწრაფად ატარებს, ვიდრე მეორეს, მემბრანული მოდულის გავლის შემდეგ აირთა ნარევი ორ ნაწილად - პერმეატად და რეტენატად იყოფა:





სურათი 4. აირდამყოფი მემბრანა

საწარმოო მასშტაბებით მემბრანული ტექნოლოგიური პროცესების წარმატებით გამოყენების განმსაზღვრელ პირობას დიდი ზედაპირის მქონე მემბრანების საფუძველზე სპეციალური მაღალეფექტური მემბრანული ბლოკის, ე. წ. გამყოფი მოდულის შექმნა წარმოადგენს. გამყოფი მოდულები მემბრანული დანადგარების კონსტრუქციის ძირითადი კომპონენტია, რომელშიც ხდება მემბრანის ყველა ტექნოლოგიური პარამეტრის რეალიზება.

მემბრანული გამყოფი ბლოკის პროექტირებისას მნიშვნელოვანია შემდეგი ფაქტორების გათვალისწინება: მემბრანის ტიპისა და კლასის შერჩევა, დაყოფის კონკრეტულ ობიექტზე შერჩეული მემბრანის სამუშაო მახასიათებლების განსაზღვრა ექსპლუატაციის პირობების ცვლილების გათვალისწინებით (მემბრანაზე წნევის ვარდნა, ტემპერატურის ცვალებადობა, ტენიანობის ცვლილება ან საკვებ ნარევიში ქიმიურად აქტიური კომპონენტების წარმოქმნა, მემბრანების დაბერება და ა. შ.), მემბრანების რეგენერაციის პირობები და რეჟიმები, მემბრანული აპარატის შერჩევა, მემბრანული გამყოფი ბლოკის ტექნოლოგიური სქემის შერჩევა, მატერიალური ბალანსის ანგარიში მემბრანული გამყოფი ბლოკის სტადიებისა და საფეხურების მიხედვით, მემბრანის ფართობისა და მემბრანული მოდულების რაოდენობის გაანგარიშება, მემბრანული დანადგარის კონფიგურაციისა და შემადგენლობის დადგენა, აპარატის ექსპლუატაციის ოპტიმალური რეჟიმის შერჩევა [37].

1.4.3. განცალკევების მეთოდიკა

აირადი ნარევის დაყოფის მემბრანულ მეთოდებში პერმეატის ხარისხისადმი მოთხოვნების უზრუნველსაყოფად მნიშვნელოვანია მემბრანის მაქსიმალური ხვედრითი წარმადობის გათვალისწინება. გარდა ამისა, მემბრანა უნდა ხასიათდებოდეს დასაყოფი აირებისადმი და გარეშე ზემოქმედების მიმართ მაღალი ქიმიური მდგრადობით.

საუკეთესოდ ითვლება მემბრანა, რომლისთვისაც ხვედრითი წარმადობა და დაყოფის უნარი ყველაზე მაღალია და აღემატება შესაკავებელი ნივთიერების მიმართ მინიმალურ დასაშვებ სელექტიურობას ($R_{\text{აფ}}$). თუ არსებული მემბრანებიდან არც ერთი არ შეესაბამება აღნიშნულ კრიტერიუმს, მიმართვენ საფეხურებრივ (კასკადურ) მემბრანულ დაყოფას ან მემბრანული პროცესის დაყოფის სხვა მეთოდებთან შერწყმას.

აირდამყოფი მემბრანა უნდა ხასიათდებოდეს აგრეთვე მაღალი გამტარიანობით და მაღალი სელექტიურობით. შესაბამისად, არსებობს მაღალი და დაბალი შეღწევადობის მქონე აირდამყოფი მემბრანები. პროცესებში, სადაც მაღალი სელექტიურობა არ მოითხოვება (მაგალითად, ჟანგბადით გაჯერებული ჰაერის მიღების პროცესი

სამედიცინო მიზნებისთვის, სტერილური ჰაერის მიღება ფერმენტაციის აერობული პროცესებისთვის და სხვ.), რეკომენდირებულია მაღალი შეღწევადობის მქონე მემბრანების, ხოლო მაღალი სელექტიურობის უზრუნველსაყოფად - მინისებური პოლიმერების ბაზაზე დამზადებული დაბალი შეღწევადობის მქონე მასალების გამოიყენება.

აირადი ნარევების დამყოფი დანადგარის შემუშავებისას, უპირველეს ყოვლისა, აუცილებელია შეირჩეს მემბრანული მოდულის კონსტრუქციის ტიპი, განისაზღვროს მისი მახასიათებელი და მოცულობითი ზომები, შეირჩეს ძირითადი დეტალები მემბრანული აპარატის ასაწყობად, შესაფუთი და შემაერთებელი დეტალები და სხვ.

მემბრანული მოდულების ტიპური კონსტრუქციებიდან გამოიყენება ხვეული (სპირალური), ბრტყელი, მილისებრი, კაპილარული (ღრუ ბოჭკოვანი) მემბრანული მოდულები. მემბრანის თითოეული ტიპი ხასიათდება აპარატში შეფუთვის სიმჭიდროვით [m^2 (მემბრანა)/ m^3 (აპარატი)], დრენაჟის მასალით, ზეწოლის არხის ზომით და ტურბულიზატორის ტიპით [38].

სპირალური მემბრანული მოდულის მქონე აპარატის უპირატესობაა მემბრანის შეფუთვის დიდი სიმჭიდროვე, მცირე ლითონტევადობა, სპირალური ელემენტების მექანიზირებული წყობა და რაც მთავარია, აპარატის მაღალი მწარმოებლურობა.

ბრტყელი მემბრანული მოდულის მქონე აპარატები მცირე მწარმოებლობის დანადგარებში გამოიყენება. ასეთი აპარატების სახესხვაობაა აპარატები კასეტური მემბრანული მოდულით.

ბრტყელ მემბრანულ მოდულთან შედარებით, მილისებრი მემბრანული მოდულის მქონე აპარატის ნაკლს მილისებური ელემენტების მონტაჟის სირთულე და მემბრანის შედარებით მცირე ხვედრითი ზედაპირი ($60-200 m^2/m^3$) წარმოადგენს.

განსაკუთრებული ადგილი უკავია კაპილარული მემბრანული მოდულის მქონე კომპაქტურ და მაღალმწარმოებლურ აპარატებს, რომლებიც ხასიათდება ნახევრადგამჭოლი მემბრანების ძალზე მაღალი შეფუთვის სიმჭიდროვით ($20000-30000 m^2/m^3$).

მემბრანული აპარატის ტიპის შერჩევის შემდეგ კატალოგიდან იღებენ ინფორმაციას აპარატის ძირითად პარამეტრებზე - მემბრანის ფართი, მოცულობითი ზომები, რეკომენდებული სამუშაო წნევა და სხვ.

აირთა დიფუზიისთვის მემბრანული მოდულები შესაძლოა ისე დაპროექტდეს, რომ პერმეატის (დაბალი წნევის მხრიდან) და რეტენტატის (მაღალი წნევის მხრიდან) ნაკადები მემბრანის პარალელური ან პერპენდიკულარული იყოს. აღნიშნულ პროცესებში ძირითადად გამოიყენება ჯვარედინი ან პარალელური დენის რეჟიმები. ჯვარედინი დენის დროს, პერმეატის ნაკადში ნივთიერების გადატანის პერპენდიკულარული სიჩქარე გრძივ სიჩქარეს აჭარბებს, ხოლო პარალელური დენის პირობებში პირიქით, პერმეატის და რეტენტატის ნაკადებში ნივთიერების გადატანის გრძივი სიჩქარე გაცილებით მეტია პერპენდიკულარულ სიჩქარეზე. ჯვარედინ დენს, როგორც წესი, იყენებენ ვაკუუმის საშუალებით პერმეატის ნაკადის ამოსატუმბავად, როდესაც მემბრანაში შეღწევადობის სიჩქარე დიდია [39].

მემბრანულ მოდულში აირთა ნარევების დაყოფისას ნარევის კომპონენტების კონცენტრაცია განაწილებული უნდა იყოს სისტემის თითოეულ შემხებ ფაზაში. თუმცა, კონცენტრაციის გრადიენტი ამ დროს ისეთი მკვეთრი არაა, როგორც თხევად ფაზაში, რადგან აირად ფაზაში მოლეკულების დიფუზიის უნარი გაცილებით მაღალია, ვიდრე თხევადში. კერძოდ, აირად და თხევად ფაზებში მოლეკულების დიფუზიის კოეფიციენტების შეფარდება დაახლოებით 10^4 -ია, ხოლო შმიდტის რიცხვი (Sc) აირად ფაზაში სამი ხარისხით მეტია, ვიდრე თხევად ფაზაში [შმიდტის რიცხვი

უგანზომილებო სიდიდეა, რომელიც იმპულსის დიფუზიის სიბლანტის და ნივთიერების დიფუზიის კოეფიციენტთან ფარდობით გამოისახება: $Sc = v/D$].

ამგვარად, კონცენტრაციული პოლარიზაცია მემბრანის ზედაპირის პერპენდიკულარული მიმართულებით აირად ნაკადში პრაქტიკულად არ არსებობს. თუმცა, გრძივი სიჩქარე შეიძლება შემცირდეს მემბრანის ზედაპირთან სიბლანტის გრადიენტის ხარჯზე. ამგვარად, მემბრანის ზედაპირისკენ პერპენდიკულარულ მიმართულებაში კონცენტრაციის პროფილი ყოველთვის თანაბარზომიერია მაშინაც კი, როდესაც აირის ნაკადი მემბრანის ზედაპირის პარალელურია. მიუხედავად ამისა, კონცენტრაციის განაწილება შესაძლოა გაგრძელდეს პარალელური მიმართულებით, თუ მემბრანული არხის გრძივი სიჩქარე (u) და სიგრძე (L) იმდენად დიდია, რომ ამ მიმართულებით კონვექტიური გადატანა აჭარბებს მოლეკულურ დიფუზიას. თუ პეკლეს რიცხვი [$Pe = uL/D$] ბევრად აღემატება ერთს, მაშინ აირთა ნაკადის ქცევა „დგუში ნაკადის“ ქცევას ემსგავსება. განაწილება მკვეთრად ვლინდება, როდესაც შეღწევის სიჩქარე და არხის სიგანე მცირეა, ხოლო მემბრანის სელექტიურობა და მისაღები პროდუქტის რაოდენობა დიდია.

დასაყოფი ხსნარის ტემპერატურის მომატებით მემბრანის სელექტიურობა ოდნავ მცირდება, ხოლო ხვედრითი მწარმოებლობა იზრდება არენიუსის კანონის პირველ მიახლოებაში, კერძოდ, ტემპერატურის ისეთ დიაპაზონში, რომელშიც მემბრანები არ იშლება თბური ზემოქმედების შედეგად. ამასთან, ტემპერატურის გაზრდით მემბრანების მუშაობის ხანგრძლივობა მცირდება, ხოლო თბომცვლელების გამოყენება პროცესს ართულებს და აძვირებს. ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით, მემბრანული პროცესის ჩატარება მიზანშეწონილია 20-25 °C-ზე.

სამუშაო წნევის გაზრდით მემბრანაში გამავალი პროცესის მამოძრავებელი ძალა და მემბრანის ხვედრითი მწარმოებლობა იზრდება. თუმცა, წნევის ზემოქმედებით, სტრუქტურულიდან გამომდინარე, პოლიმერული მემბრანები მჭიდროვდება და გარკვეული დონის მიღწევის შემდეგ, შეიძლება განაპირობონ მამოძრავებელი ძალის ზრდასთან დაკავშირებული ეფექტის განეიტრალება.

მემბრანის ხვედრითი წარმადობის პასპორტული მონაცემების აღება სტანდარტული აირის მიხედვით ხორციელდება. რეალური ნარევისათვის კი აღნიშნული პარამეტრის დადგენა შესაძლებელია მხოლოდ ექსპერიმენტით [39].

აირთა ნარევების დაყოფისათვის ძირითადად გამოიყენება არაფოროვანი დიფუზიური მემბრანები, რომელთა უპირატესობას წარმოადგენს რამდენიმე ანგსტრემზე მეტი ზომის გამჭოლი ფორების არარსებობა და მასების გადაადგილება მექანიზმით: სორბცია - დიფუზია - დესორბცია. არაორგანულ დამყოფ ბარიერებთან შედარებით ფართო გავრცელება ჰპოვა უფრო მეტად შეღწევადმა პოლიმერულმა მემბრანებმა. არაფოროვან პოლიმერულ მემბრანებში დაყოფა მიმდინარეობს კონცენტრაციის გრადიენტის ზემოქმედებით ან მემბრანის ზედაპირებზე აირების ქიმიური პოტენციალით. პოლიმერული მემბრანის გავლით აირების გადატანის ძირითადი სტადიებია: მემბრანის ზედაპირზე ადსორბცია, პოლიმერულ მასალაში გახსნა, მოცულობიდან და შემდეგ მემბრანის ზედაპირიდან აირის დიფუზია და დესორბცია.

როგორც წესი, მემბრანაში აირის შეღწევის პროცესი განისაზღვრება პოლიმერულ მასალაში მისი მოლეკულების დიფუზიით, რომლის სიჩქარე აირების გადატანის მთლიან სიჩქარეს განსაზღვრავს.

ღრუბოჭკოვანი ელემენტების უპირატესობად ითვლება მაღალი წნევით (20 მპა) მუშაობის შესაძლებლობა, დრენაჟული არხის არარსებობა, კონსტრუქციის სიმარტივე და გამყოფი ელემენტების დამზადების ტექნოლოგია, ასევე დამყოფი ელემენტების

დამზადებისათვის საჭირო თითქმის ყველა ოპერაციის მექანიზაციის შესაძლებლობა. აღნიშნული ელემენტების ნაკლად მიიჩნევა შიდაბოჭკოვანი არხის მაღალი ჰიდროდინამიკური წინააღმდეგობა, ღრუბოჭკოვანად გადამუშავებისათვის გამოსადეგი პოლიმერული მასალების შეზღუდული ასორტიმენტი და კონსტრუქციის ნაწილებად დაშლის შესაძლებლობის არ ქონა [40].

პირველი აირდამყოფი მემბრანული აპარატი (ბრტყელი ტიპის) დაპატენტდა 1952 წელს აშშ-ში, ხოლო პირველი საწარმოო მემბრანული აირდამყოფი დანადგარი, რომელიც 1976 წელს საბჭოთა კავშირში შეიქმნა, დაკომპლექტებული იყო ბრტყელი პარალელური მოდულებით.

დღეისათვის წარმოებაში მემბრანული აირდამყოფი ელემენტების ყველა ტიპი გამოიყენება. ამასთან, შეიმჩნევა შემდეგი კანონზომიერება: ბრტყელი ელემენტები გამოიყენება დრენაჟულ არხში ვაკუუმით მუშაობისას ან წნევით არხში დაბალი წნევისას (3 მპა). რულონური ელემენტები შედარებით ფართოდ გამოიყენება საშუალო სამუშაო წნევებით აირების დაყოფისას 8 მპა-მდე. ღრუბოჭკოვანი ელემენტები მუშაობს მაღალი წნევების პირობებში (15-20 მპა). აღსანიშნავია, რომ ბრტყელი მემბრანების ბაზაზე მიღებულ აირდამყოფ ელემენტებს გააჩნია სპეციფიკური წარმადობა აპარატის მოცულობის ერთეულიდან და მემბრანის პოლიმერის მასის ერთეულიდან ღრუბოჭკოვან ელემენტებთან შედარებით.

მემბრანული აირდამყოფი მოდელების უმრავლესობა შეიქმნა აირთა სისტემების დაყოფისათვის. მემბრანების გავლით აირების ტრანსპორტირების მექანიზმი დამოკიდებულია როგორც შეღწევადობაზე, ისე მემბრანის თვისებებზე და მოიცავს კნუდსენის დიფუზიას, მოლეკულური გაფილტვრის ეფექტს და ხსნადი დიფუზიის მექანიზმს [41].

მემბრანის გავლით აირების ტრანსპორტირებაში ჩართული სხვადასხვა მექანიზმი (ა-დ) სქემატურ წარმოდგენას იძლევა აირების შეღწევადობაზე როგორც ფოროვანი, ისე მკვრივი მემბრანების გავლით (Baker, 1995).

ა) აირის შეღწევა ფოროვანი მემბრანის გავლით მოიცავს კნუდსენის დიფუზიას და პოისეულის ნაკადს. კნუდსენის თვისებები პოისეულის ნაკადთან იმართება ფორის რადიუსის შეფარდებით (r) აირის მოლეკულების ძირითად თავისუფალ გზაზე (λ). ძირითადი თავისუფალი გზა გამოისახება შემდეგნაირად:

$$\lambda = \frac{3\eta(\pi RT)^{0,5}}{2P(2M)} \quad (2)$$

სადაც, λ - აირის სიბლანტეა, R - აირის უნივერსალური მუდმივა, T - ტემპერატურა, M - მოლეკულური წონა და P - წნევა.

თუ $\lambda/r \ll 1$, სიბლანტე ან პოისეულის ნაკადი ჭარბობს და ფორებს შორის აირის ნაკადი გამოისახება ფორმულით:

$$G_{vis} = \frac{r_2(P_1 - P_2)}{16LuRT} \quad (3)$$

სადაც r - ფორის რადიუსია, P_1 - აირის პარციალური წნევა მომარაგების მხარეს, P_2 - შეღწევის მხარის პარციალური წნევა, L - ფორის სიგრძე, u - აირის სიბლანტე, R - უნივერსალური აირის მუდმივა.

კნუდსენის ნაკადში შეფარდება λ/r მნიშვნელოვნად ნაკლებია, ამიტომ ფორების კედლებთან დაჯახებების რიცხვი აღემატება სხვა აირის მოლეკულებთან დაჯახებათა რიცხვს. ფორის კედლებთან ყოველი დაჯახებისას აირის მოლეკულები მომენტალურად აბსორბირდება და აირეკლება შემთხვევით მიმართულებაში. როდესაც მოლეკულებს

შორის შეჯახებათა რიცხვი ფორების კედლებზე დაჯახების რიცხვთან შედარებით მცირდება, ყოველი მოლეკულა ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად იწყებს მოძრაობას სხვადასხვა სიჩქარით და შედეგად, მიიღწევა აირთა ნარევის დაყოფა. ამ შემთხვევაში აირის ნაკადი აღიწერება სახით:

$$G_{\text{მოლი}} = 8r (P_1 - P_2) / 3L (2\pi MRT)^{0.5} \quad (4)$$

სადაც, $G_{\text{მოლი}}$ - აირის მოლეკულის დინებაა, P_1 - აირის პარციალური წნევა მომარაგების მხარეს, P_2 - შეღწევის მხარის პარციალური წნევა, L - ფორის სიგრძე, M - მოლეკულური წონა, R - აირის მუდმივა, T - აბსოლუტური ტემპერატურა.

კნუდსენის ნაკადისთვის შერჩევითი თანაფარდობა ან დაყოფის ფაქტორი ორმაგი აირის ნარევისთვის შესაძლებელია შეფასდეს კვადრატული ფესვით მოლეკულური მასების თანაფარდობიდან. კნუდსენის დაყოფა შეიძლება მიღწეულ იქნას 50 ნმ-ზე მცირე ზომის ფორების მქონე მემბრანით.

ბ) მოლეკულური საცრის ფუნქციონირებისთვის მემბრანის ფორების დიამეტრი უნდა იმყოფებოდეს დასაყოფი აირის მოლეკულების ფორების დიამეტრის დიაპაზონში აირთა ნარევის დაყოფის უზრუნველსაყოფად. 10-ზე მეტი დამყოფი ფაქტორი შეიძლება მიღწეულ იქნას ფორების დიამეტრის 0.5 ნმ-მდე შემცირებისას. თუ მემბრანის ფორის ზომა აირის მოლეკულაზე მცირეა, შესაძლებელია ძალიან მაღალეფექტური დაყოფის მიღწევა. ამგვარად, მემბრანაში ხორციელდება ფორების ზომის განაწილება და ამგვარად, აირის შეღწევადობაზე გავლენას ახდენს სატრანსპორტო მექანიზმების კომბინაცია. პრაქტიკულად, ფორების ზომის შემცირებით მოსალოდნელია მემბრანის ფორიანობის შემცირება მემბრანაში გასვლის მეშვეობით აირის ნაკადის შემცირების შედეგად. ამიტომ ეფექტური მემბრანის წარმოებისას დაბალანსებულ უნდა იქნას ფორების ზომა და ფორიანობა.

გ) აირების დაყოფაზე შესაძლებელია გავლენა იქონიოს აგრეთვე ფორებში აირის ნაერთების რამდენიმე კომპონენტის კონდესაციამ და ფორების გადაკვეთაზე კონდენსირებული მოლეკულების შემდგომმა ტრანსპორტირებამ.

დ) აირის ნარევის ძლიერად ადსორბირებული კომპონენტების სელექტიურმა ადსორბციამ ფორის ზედაპირზე, რომელსაც თან ახლავს ადსორბირებული მოლეკულების დიფუზია ფორების კვეთაზე, შეიძლება უფრო გააადვილოს აირების დაყოფა.

დიფუზიაში მონაწილე კომპონენტებისათვის შესაბამისი კონცენტრაციის გრადიენტი განაწილებული უნდა იყოს მთელ ფოროვან მემბრანაში, რათა უზრუნველყოფილ იქნას გადაადგილებისათვის საჭირო მამომრავებელი ძალა ოთხივე მექანიზმში.

კნუდსონის მექანიზმის (ა) საფუძველზე დაყოფის სელექტიურობა ძალიან დაბალია. მექანიზმი (ბ) გვიჩვენებს მაღალ სელექტიურობასა და გამტარიანობას აირთა ნარევის უმცირესი კომპონენტებისათვის. მექანიზმი (გ) მოითხოვს მემბრანის ფორების ზომის მეზოფოროვანი ზომების დიაპაზონზე დაყვანას (დიამეტრი $>30 \text{ \AA}$) ისე, რომ ადგილი ჰქონდეს აირთა ნარევის კომპონენტების კონდესაციას. აღნიშნული მექანიზმით შესაძლებელია მიღწეულ იქნას კონდენსირებადი კომპონენტის დაყოფის ძალიან მაღალი სელექტიურობა. მექანიზმი (დ) ითვალისწინებს აირთა ნარევის პრაქტიკული დაყოფის ყველაზე მოქნილ და ხელსაყრელ გზას. ამ შემთხვევაში დაყოფის სელექტიურობა განისაზღვრება როგორც აირთა ნარევის კომპონენტების ადსორბციის უპირატესობით მემბრანის ფორების ზედაპირზე, ისე ადსორბირებული მოლეკულების სელექციური დიფუზიით [41].

აღსანიშნავია, რომ ფორების ზომა და ზედაპირის ფიზიკურ-ქიმიური ბუნება დიდ როლს თამაშობს მემბრანების ეფექტურ დაყოფისუნარიანობაში. შედეგად, მათი ზედა-

პირის დამახასიათებელმა მოლეკულურმა მექანიზმმა შესაძლოა გამოიწვიოს მემბრანის თვისებების მოდიფიცირება.

აირების მოძრაობა სქელ პოლიმერულ მემბრანაში ჩვეულებრივ აღიწერება მექანიზმით: ხსნარი-დიფუზია. დამყოფ ტექნოლოგიებში სქელი მემბრანების გამოყენების საფუძველს სხვადასხვა ნაწილაკების მემბრანაში შეღწევადობის კონტროლის უნარი წარმოადგენს. განსხვავებულ პერმეატებს შორის მემბრანის გავლით დაყოფა მიიღწევა დიფუზირებული ნივთიერებების სხვადასხვა რაოდენობების გამო.

ხსნარ-დიფუზიური მექანიზმი სამი საფეხურისგან შედგება: 1. აბსორბცია ან ადსორბცია ზედა დინების საზღვარზე; 2. მემბრანაში გააქტიურებული დიფუზია (ხსნადობა); 3. დესორბცია და აორთქლება მემბრანის მეორე მხარეს.

ხსნარ-დიფუზიური მექანიზმი მემბრანის ზედა და ქვედა საზღვარზე თერმოდინამიკურად სხვადასხვაგვარად იმართება მემბრანული მასალისა და პერმეატის მოლეკულებს შორის მოქმედი ურთიერთსაპირისპირო ძალების მსგავსად. აქტიურობათა შორის განსხვავება კონცენტრაციათა სხვაობას იწვევს, რის შედეგადაც ხორციელდება დიფუზია შემცირებული აქტიურობის მიმართულებით.

ამგვარად, მემბრანული სისტემები საკმაოდ ფართოდ გამოიყენება აირთა ნარევების ეფექტური დაყოფისათვის. შედეგად, მემბრანული ტექნოლოგიების შემდგომი განვითარება კვლავ აქტუალური და პერპექტიულია. აირთა დამყოფი მოდულები სელექტიური პერმეატების ბაზაზე ფუნქციონირებს. ტექნოლოგიის უპირატესობა დაფუძნებულია პოლიმერულ მასალაში აირთა გახსნისა და დიფუზიის პროცესებზე. თუ წნევის დიფერენციალი მიმართულია მემბრანის საპირისპირო მხარეზე, აირის ტრანსპორტირება ხორციელდება მემბრანის გავლით, რომლის შეღწევადობის სიჩქარეს განსაზღვრავს პროდუქტის ხსნადობისა და დიფუზიის კოეფიციენტი. გარკვეულწილად, ნებისმიერ მემბრანას შეუძლია აირების დაყოფა, თუმცა მემბრანული პოლიმერული მასალის სათანადო შერჩევა საკმაოდ მნიშვნელოვანია, რამდენადაც განსაზღვრავს აირთა დამყოფი მოდულის მაქსიმალური წარმადობას. მოცემული საბაზო მასალისთვის მემბრანის წარმადობა დამოკიდებულია მემბრანების გავლით პარციალურ წნევათა განსხვავებაზე, მემბრანების სითხელესა და მათი ზედაპირის ფართობზე [42].

ამგვარად, შერეული მატრიცული მასალების გამოყენებით მიმდინარე მემბრანულ დაყოფას გააჩნია პოტენციალი, დააკმაყოფილოს მსოფლიოში ენერგეტიკული რესურსების შემცირებითა და ეკოლოგიური პრობლემების გაზრდით გამოწვეული აირთა ნარევების დაყოფისადმი წაყენებული თანამედროვე მოთხოვნები.

1.4.4. აირადი ნარევების დაყოფა

უკანასკნელ ათწლეულებში სწრაფად განვითარდა აირადი ნარევების დაყოფის მემბრანული მეთოდები [43]. ზოგიერთ შემთხვევაში მემბრანული ტექნოლოგიები გამოიყენება აირთა გასუფთავების ტრადიციული მეთოდების შესაცვლელად ან გასაუმჯობესებლად. აირთა დაყოფაში მემბრანების გამოყენებას უდიდესი პოტენციალი გააჩნია როგორც ტექნიკური, ისე ეკონომიკური თვალსაზრისით. აღნიშნული გამოწვეულია მემბრანული ტექნოლოგიების გარკვეული მთელი რიგი უპირატესობებით, მათ შორის აღსანიშნავია პროცესის მაღალი მოქნილობა, დანადგარების მცირე წონა და მოცულობა, მემბრანული ტექნოლოგიების სამრეწველო მასშტაბით გამოყენების დაბალი ღირებულება და ა. შ.

აირადი ნარეგების დაყოფის განმსაზღვრელი მამოძრავებელი ძალაა პარციალური წნევის გრადიენტი, რომელიც წარმოადგენს მემბრანის ღრუების შიდა, რეტენტატის მხარისა და პერმეატის მხარის პარციალურ წნევათა შორის სხვაობას (გრადიენტს).

აირდამყოფი მემბრანები მემბრანის ზედაპირში სელექტიური შეღწევადობის პრინციპით მუშაობენ. თითოეული აირის შეღწევადობის სიჩქარე დამოკიდებულია აირის დიფუზიის სიჩქარესა და მემბრანის მასალაში მის ხსნადობაზე. მემბრანაში ძალიან სწრაფი შეღწევადობით ხასიათდება კარგად ხსნადი ან მოლეკულების მცირე ზომის მქონე აირები, ხოლო დიდი მოლეკულები ან ნაკლებ ხსნადი აირები მემბრანაში ძალიან ნელა აღწევენ. ამასთან, სხვადასხვა მემბრანულ მასალას განსხვავებული დაყოფითი თვისებები გააჩნია.

დღეისათვის აირადი ნარეგების დაყოფისთვის ყველაზე ფართოდ გამოყენებული მემბრანული მასალები პოლიმერებია. მათ შორისაა ათასობით ბოჭკოს შემცველი MEDAL და PRIZM სახის მემბრანები. აირადი ნარეგების დამყოფი სხვადასხვა პოლიმერული მემბრანის ზოგიერთი მახასიათებელი მოცემულია ცხრილში 1.

კომერციული მიზნით აირადი ნარეგების დამყოფი, პრიზმული მემბრანული აპარატი შედგება სვეტების პარალელურ სერიად განლაგებული ღრმაბოჭკოვანი, უჯრედულ-მილოვანი სახის ოთხი მემბრანული მოდულისაგან, რომლებიც ურთიერთ-დაკავშირებულია აპარატის ზედა მხარეს [44]. ბოჭკოების უჯრედის მხრიდან ხორციელდება აირადი ნარეგების მიწოდება მაღალი წნევით. პერმეატი მიედინება ღრმაბოჭკოვანი მემბრანის ფორების გავლით, გროვდება მილსადენის ღია ბოლოსთან და გამოიფრქვევა ატმოსფეროში. აღნიშნული მოდულის მოწყობილობაში ბოჭკოს დახურულ ბოლოზე წნევის პირდაპირ გაზომვა შეუძლებელია. მემბრანული ერთეულის უჯრედის გასწვრივ წნევის ვარდნა უმნიშვნელოა. ამასთან, ექსპერიმენტის პირობებში შეინიშნება ატმოსფერულ წნევასთან შედარებით წნევის 9 %-ით გაზრდა.

თანამედროვე აირდამყოფ მემბრანულ მოდულებში მაღალი წნევის მიწოდება ხორციელდება ღრუბოჭკოვანი მხრიდან არხთა წარმოქმნის ელიმინირებისა და აირთა ნაკადების განაწილების უცვლელად შენარჩუნების მიზნით. ღრუბოჭკოვანი მხრიდან მაღალი წნევის მიწოდებამ შესაძლოა ბოჭკოებში წნევის მნიშვნელოვნად ვარდნა გამოიწვიოს, თუმცა აღნიშნულ მემბრანულ მოდულში წნევის ეფექტები დაყოფის პროცესის დასრულებაზე მნიშვნელოვან გავლენას არ ახდენს.

აირადი ნარეგების მოდული მიღების გასწვრივ აირთა ალტერნატიული, ურთიერთსაწინააღმდეგო ნაკადებისაგან შედგება. რეტენტატისა და პერმეატის ორთქლის შედგენილობა განისაზღვრება ჟანგბადის ანალიზატორით. რეტენტატის ორთქლის ნაკადის სიჩქარე იზომება ნაკადის მოცულობის მზომი ხელსაწყოთი, მიწოდებისა და პერმეატის ნაკადის სიჩქარე კი შეიძლება გამოთვლილ იქნას მასათა ბალანსის მემეობით [43, 45].

ფთორშემცველი პოლიმერული მემბრანები უჩვეულო დამყოფი თვისებებით ხასიათდება [46]. ასეთ მასალებს გააჩნია შერჩევადი ხსნადობა და ნახშირწყალბადურ მასალებთან შედარებით პლასტიფიცირებისადმი დაბალი ტენდენცია.

გამოცდილ იქნა მიკროფოროვანი პოლივინილიდენფთორიდის (PVDF) ღრუ-ბოჭკოვანი მემბრანები აზოტის ნაკადიდან გოგირდწყალბადის (H_2S) მოცილების მიზნით. აღნიშნული მემბრანები უზრუნველყოფენ პროცესის მაღალი სიჩქარით წარმართვასა და დაყოფის ეფექტურობას [47].

მომავალში წყალბადისადმი მოთხოვნილების გაზრდის გათვალისწინებით, სულ უფრო იზრდება კვლევები თერმო- და მექანიკურად მდგრადი, კარგი დამყოფი თვისებების მქონე მემბრანების შესამუშავებლად. ამ მხრივ არაორგანულ მემბრანებს

დიდი პოტენციალი გააჩნია წყალბადის, როგორც ალტერნატიული საწვავის წარმოებაში.

ბუნებრივ გაზში ორთქლის რეფორმინგის პროცესისას მიმდინარეობს H_2 და CO_2 -ის წარმოქმნა მაღალ ტემპერატურაზე ორთქლსა და მეთანს შორის კატალიზური რეაქციის შედეგად. აღნიშნული რეფორმინგული გაზიდან წყალბადის წარმოება მოითხოვს მის გამოყოფას აირადი ნარევების - CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , წყლისა და ზოგიერთი მინარევისაგან. წყალბადის ენერჯის რაციონალურად გამოყენების მიზნით რეკომენდირებულია ზემოაღნიშნული აირადი ნარევების დაყოფის წარმართვა რეფორმინგის ტემპერატურებთან მიახლოებულ ტემპერატურებზე ($450\text{ }^{\circ}C$). აღნიშნულ პირობებში მდგრადობითა და მაღალი სელექტიურობით სწორედ არაორგანული მემბრანები ხასიათდება.

სუფთა წყალბადის წარმოებაში პერსპექტიულია ასევე პალადიუმისა და მისი შენადნობების (Pd/Ag , Pd/Ru , Pd/Cu და სხვ.) ბაზაზე დამზადებული მემბრანების გამოყენება [48], რომლებიც ხასიათდება დაყოფის მაღალი სელექტიურობით (H_2/CH_4 , H_2/N_2 და სხვ.) და მდგრადობით მაღალ ტემპერატურაზე ($450\text{ }^{\circ}C$) ათასობით საათის განმავლობაში. თუმცა პალადიუმის ზოგიერთი შენადნობის მემბრანებში წყალბადის შეღწევადობას ხელს უშლის გოგირდწყალბადი და მემბრანის დესტრუქციას იწვევს. აღნიშნულის აღმოსაფხვრელად რეკომენდირებულია პალადიუმისა და მისი შენადნობების $Ni-Fe-Cr$ -ით დაფენა.

ცხრილი 1. პოლიმერული მემბრანების ზოგიერთი მახასიათებელი

პოლიმერი*	მემბრანის ტიპი**	სელექ-ტიური ფენის სისქე, მკმ	$\Lambda \cdot 10^{15}$, მოლი·მ/(მ ² · ს · პა)				დაყოფის ფაქტორი		
			$Q \cdot 10^9$, მ ³ /(მ ² · ს · პა)				H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO
			H ₂	N ₂	CH ₄	CO			
ცელულოზის აცეტატი, «Гасеп»	A	0.1	11/2.5	0.17/0.04	0.18/0.04	0.27/0.06	64.7	61	41
PMD, «დიუპონი»	B	20	78.6/0.09	3.2/0.0036	0.66/0.0007	–	24.6	119.6	–
78 % ПТЭФ + 22 % PMD, «დიუპონი»	B	20	15.5/0.02	0.36/0.0004	0.86/0.001	–	43.0	18.0	–
პოლივინილტრიმეთილსილანი (PVTMS)	A	0.2	78.6/8.8	3.7/0.41	5.7/0.64	6.2/0.7	21.2	13.8	12.6
პოლიდიმეთილსილოქსანი (PDMS)	A	10	179/0.4	78.0/0.17	119.3/0.27	93.5/0.21	2.3	1.5	1.9
პოლისილოქსანარილატი «Силар»	A	2	176/1.96	39.8/0.45	123.9/1.39	44.2/0.5	4.4	1.4	4
პოლისილოქსან კარბონატი, «Карбосил»	A	0.2	115/12.9	48.7/5.4	188/21.1	62/6.9	2.4	–	1.9
პოლი-4-მეთილენტენ-1	B	15	33.5/0.05	3.36/0.04	4.36/0.0065	–	10	7.7	–
პოლი(2,6-დიმეთილ-1,4-ფენილენოქსიდი)	C	–	35.1/-	–	1.03/-	1.06/-	–	34.0	22.0
პოლიიმიდი, «დიუპონი»	C	–	6.7/-	–	–	0.09/-	–	–	74.0
პოლიიმიდი, «УБэ косан»	C	–	1.11/-	–	–	0.009/-	–	–	121
პოლისულფონი «Юнион Карбайд»	C	–	4.37/-	–	0.084/-	0.41/-	–	52.0	40.0
ცელულოზის აცეტატი, «დიუპონი»	B	9	44.7-89.4/ 0.112-0224	0.73/0.0018	0.58/0.0014	0.73/0.0018	61.2–122.4	77.1–154	61.2– 122.4
PSN + POS, «Монсато»	B	–	-/0.65	-/0.052	-/0.018	-/0.021	12.4	36.9	32.0
ფთოროპლასტი-42	B	9	0.62/0.0018	0.042/0.0011	–	–	14.9	–	–
ცელულოზის აცეტატი	A	–	-/0.57-0.62	-/0.012	-/0.008-0.013	–	47.5–51.7	43.8–77.5	–

* PMD – პოლიფთორ-2-მეთილ-1,3-დიოქსალანი; PTFE – პოლიტეტრაფთორეთილენი; PSN + POS – პოლიორგანოსილოქსანით დატანილი ფთოროვანი პოლისულფონი; ფთოროპლასტი-42 – ტეტრაფთორეთილენის ვინილიდენფთორიდთან თანაპოლიმერი. ** A, B, C – შესაბამისად ასიმეტრიული ან კომპოზიციური ბრტყელი მემბრანა; სრული ბოჭკოები, მათ შორის ასიმეტრიული ან კომპოზიციური; მყარი (უწყვეტი) ფირი.

პალადიუმის მემბრანებს შორის შედარებით უპირატესობა გააჩნია Pd/Cu-ის შენადნობს მექანიკური სიმტკიცისა და გოგირდისადმი მდგრადობის გამო. ამასთან, სპილენძის შედარებით მაღალი შემცველობის მქონე Pd/Cu-ის შენადნობი ხასიათდება წყალბადის მიმართ მომატებული შეღწევადობით, თუმცა მისი წყალბადის მატარებელი თვისებები იკარგება 450 °C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე შენადნობში მიმდინარე ფაზათა გადასვლების გამო [49].

წყალბადის გამოყოფისთვის შემუშავებულ იქნა ასევე მაღალშეღწევადი და სელექტიური Si-Al კერამიკული მემბრანები. აღნიშნული არაორგანული შეღწევად-სელექტიური მემბრანები გამოიყენება მაღალ ტემპერატურასა და წნევაზე, გააჩნია პალადიუმის მემბრანებზე უფრო მაღალი შეღწევადობა და შეიცავს არაძვირადღირებულ ალუმინსა და სილიციუმს. Si-Al კერამიკული მემბრანების მაღალი შეღწევადობა გამოწვეულია მრავალფენიანი აღნაგობით, სადაც ფენებს შორის ზომათა გრადაციით მიიღწევა 1 μm -ზე მცირე სისქის უნაკლო სტრუქტურა. შედეგად აღნიშნული მემბრანა ხასიათდება CO₂, N₂, CO და CH₄-ზე მაღალი შეღწევადობით წყალბადის მიმართ.

CO₂-ის შემცველობა ამცირებს ბუნებრივ აირის თბოუნარიანობას, ამასთან CO₂-ის მჟავა ბუნება ბუნებრივი აირის შესანახი სისტემების კოროზიას იწვევს. ამიტომ CO₂/CH₄ ნარევის დასაყოფად, აგრეთვე მეთანიდან ან წყლიდან საწვავი წყალბადის წარმოებისთვის ცეოლითური თხელფირიანი მემბრანები გამოიყენება, რომლებიც კრისტალური, სუბნანომეტრული ზომის ფორების მქონე, სილიკატური სტრუქტურის მოლეკულური საცრებია, რაც მემბრანას ქიმიურ, თერმულ და მექანიკურ მდგრადობას ანიჭებს [50]. მათ შორის აღსანიშნავია ცეოლითური მემბრანა - SAPO-34 [51] (დაყოფა მაღალ წნევაზე), რომლის რვაწევრიანი ციკლი შეიცავს შეიცავს Si, Al და ფოსფატს, ხოლო ფორების ზომა (5 μm) CH₄ მოლეკულების ზომის რიგისაა და მასში უფრო ძლიერად აბსორბირებენ შედარებით მცირე ზომის CO₂-ის მოლეკულები. CO₂-სადმი მაღალი სელექტიურობა მიიღწევა დაყოფის 30 ატმ წნევასა და 50 °C-ზე წარმართვისას. თუმცა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად დაყოფის სელექტიურობა მცირდება.

1.5. გოგირდწყალბადის კონცენტრირება ცეოლითებით

1.5.1. ცეოლითები

ცეოლითების პირველი წარმომადგენელი, სტილბიტი, აღმოჩენილ იქნა შვედი მინერალოგისა და ქიმიკოსის, ფრედერიკ აქსელ კრონსტედის მიერ 1756 წელს [52].

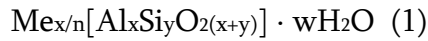
ცეოლითი ვულკანური დანალექი წარმოშობის მიკროფოროვან, კრისტალური სტრუქტურის მქონე ალუმოსილიკატურ მინერალს წარმოადგენს.

XX საუკუნის 30-იან წლებში მაკბენმა ამ მინერალს უნიკალური თვისებების, მაღალი შთანთქმითი და იონგაცვლითი შესაძლებლობების გამო “მოლეკულური საცრ-ები” უწოდა. დღეისათვის ცეოლითები ფართოდ გამოიყენება ეფექტურ, სელექტიურ ადსორბენტებად სხვადასხვა ფორმისა და ზომის მოლეკულების მქონე კომპონენტების დასაცელებლად.

ცეოლითები ბუნებაში დაბალ ტემპერატურასა და წნევაზე სხვადასხვა გეოქიმიური პროცესების განვითარებისას წყლიან არეში მიიღება. ცეოლითების წარმოქმნის მექანიზმი ძირითადად დაკავშირებულია ტუტე და ტუტემიწა კათიონებით გამდიდრებული ალუმოსილიკატების ჰიდროლიზისა და ტუტეების ზემოქმედებისას მათში სილიციუმის გადანაწილებასთან [53].

ცეოლითების კარკასული სტრუქტურა აგებულია წვეროებით შეერთებული ტეტრაედრებისაგან (TO₄), რომლებშიც მცირე ატომები (ე. წ. T ატომები) განთავსებულია ტეტრაედრების ცენტრში, ხოლო ჟანგბადის ატომები - წვეროებში. T ატომების ადგილებს ბუნებრივ ცეოლითებში უპირატესად იკავებს Al და Si ატომები, ხოლო სინთეზურ ცეოლითებში ისინი შეიძლება ჩანაცვლებულნი იქნან Ga, Ge, P, Fe, B, Ti, Zn-ის ატომებით.

ცეოლითების ელემენტარული უჯრედი შემდეგი შედგენილობისაა [54]:



სადაც, Me - კათიონია, x - ერთვალენტიანი კათიონებისა და ალუმინის ატომების რაოდენობა, n - კათიონის ვალენტობა, y - სილიციუმის ატომების რაოდენობა, w - წყლის მოლეკულების რაოდენობა, x + y - ელემენტარულ უჯრედში T ატომების სრული რაოდენობა. y/x განსაზღვრავს სილიკატების მოდულს Si/Al ფარდობისას და იცვლება 1-დან 6-მდე.

ცეოლითების რეგულარულ კარკასებში მიმოცვლითი ტუტე და ტუტემიწა კათიონები, რომლებიც კარკასის ტეტრაედრების უარყოფით მუხტს აკომპენსირებენ, განლაგებულნი არიან კრისტალური მესრის ტეტრაედრშორის სიცარიელებსა და არხებში და მათი მოცულობის შედარებით მცირე ნაწილს იკავებენ. შესასვლელი “ფანჯრები” წარმოქმნილია 6-, 8-, 10-, 12-წვერიანი ჟანგბადური რგოლებით, რომელთა დიამეტრები შესაბამისად 0.24, 0.45, 0.60 და 0.80 ნმ-ია.

ცეოლითების კათიონების მიმართ მიმოცვლის უნარი მათი ერთ-ერთ დამახასიათებელი თვისებაა. თუმცა კრისტალიდან კათიონთა გამოძევება, წყლის მოლეკულებისაგან განსხვავებით, იონმიმოცვლის გარეშე შეუძლებელია, რომელიც ელექტროქიმიური ეკვივალენტობის პრინციპს ემორჩილება. ცეოლითების კრისტალურ მესერში არხების არსებობა იონთა შემხვედრი დიფუზიისა და ჰეტეროვალენტური იონური მიმოცვლის შესაძლებლობას განაპირობებს ოთახის ტემპერატურაზე კი. კათიონთა მიმოცვლით შესაძლოა შეიცვალოს ფორების ეფექტური დიამეტრი, მოლეკულების ოკლუზიის სიჩქარე, ზღვრული სორბციული მოცულობა და შედეგად ცეოლითების მოდიფიცირებული ფორმები მიიღება.

ცეოლითების Si-Al-O-იანი კარკასების სტრუქტურის თავისებურებას, ტეტრაედრების შეკავშირების ხასიათზე დამოკიდებულებით, რეგულარულ არხთა სისტემებისა და ურთიერთდაკავშირებული სიდრუეების, ე.წ. მიკროფორების სისტემის არსებობა წარმოადგენს, რომელთა ზომები მოლეკულების ზომების რიგისაა (მაქს. 10–15 Å).

ცეოლითების მიკროფორები შევსებულია თავისუფალი მოძრაობის უნარის მქონე წყლის მოლეკულებით, ე.წ. “ცეოლითური წყლით”. დაბალი ტემპერატურისა და მაღალი ტენიანობის პირობებში ცეოლითში არსებული წყლის მოლეკულები მთლიანი სისტემის ქიმიურ წონასწორობას უზრუნველყოფს: ზოგიერთ შემთხვევაში წყლის პროტონები კარკასის ჟანგბადის ატომებთან ჰიდროქსილურ ჯგუფებს წარმოქმნის, ხოლო წყლის ჰიდროქსილური ჯგუფები კათიონებს Me(OH)_n ტიპის ნაერთების სახით უკავშირდება. ამასთან, კარკასის კათიონებთან წყლის მოლეკულები კომპლექსებს წარმოქმნის. კათიონები კოორდინირებულნი არიან აგრეთვე მესრის ჟანგბადის ატომებთანაც. ჩვეულებრივ, მანძილი კათიონებსა და წყლის მოლეკულებს და კათიონებსა და ჟანგბადის ატომებს შორის მერყეობს 0.24–0.40 ნმ ზღვრებში. აღსანიშნავია, რომ ცეოლითის ფორებში კედლებთან ახლოს მყოფი წყლის მოლეკულები უფრო მტკიცედ არიან დაკავშირებულნი კარკასულ ჟანგბადთან, ვიდრე სიბრტყის ცენტრთან არსებული წყლის მოლეკულები.

ბუნებრივი ცეოლითები მინერალების ცალკე ჯგუფად გამოიყო ჯერ კიდევ XVIII საუკუნის 50-იან წლებში. ცეოლითების შემცველი მთის ქანები ფართოდაა გავრცელებული დედამიწის ქერქში ბაზალტის, ანდეზიტებისა და ვულკანური ქანების სიცარიელებსა და ბზარებში [53].

დანალექ ქანებში არსებული ბუნებრივი ცეოლითებიდან, რომელთა მარაგი საკმაოდ დიდია მსოფლიოში და მათ შორის საქართველოში, მნიშვნელოვანია კლინოპტილოლითი, ანალციმი, მორდენიტი, ლიმონტიტი და ფილიფსიტი [55].

ბუნებრივ ცეოლითებში ალუმინი და სილიციუმი ტეტრაედრულ კოორდინაციაშია ქანგბადის ატომების მიმართ, ალუმინი კი იზოსტრუქტურულად ანაცვლებს სილიციუმს ცეოლითურ კარკასში. სილიციუმქანგბადიანი და ალუმინქანგბადიანი ტეტრაედრების შეკავშირების ხასიათზე დამოკიდებულებით მიკროფორების სისტემა წარმოიქმნება, რომლიც ცეოლითის სრული მოცულობის 25-50 %-ს შეადგენს.

კლინოპტილოლითის ტიპური ოქსიდური ფორმულაა $(Na_2K)_2Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$. (2) მისთვის დამახასიათებელია მონოკლინური სინგონია ელემენტარული რგოლის შემდეგი პარამეტრებით: $a = 7.14 \text{ \AA}$, $b = 17.89 \text{ \AA}$, $c = 15.85 \text{ \AA}$. ელემენტარული რგოლის სიმკვრივე 2.16-2.2 გ/სმ³. კლინოპტილოლითის სილიკატური მოდულის (SiO_2/Al_2O_3) თანაფარდობა მაღალია და მერყეობს დიაპაზონში 8.6-10.1. ფორების ეფექტური რადიუსი მოლეკულების კინეტიკური დიამეტრის, 4 \AA -ის ტოლია, რაც მის მაღალ მოლეკულურ-საცრულ თვისებებს განაპირობებს.

კლინოპტილოლითში მიმოცვლითი კათიონების შედგენილობაში მნიშვნელოვანი ვარიაციები შეიმჩნევა. როგორც წესი, Si-ის დაბალი შემცველობის მქონე ნიმუშები გამდიდრებულია კალციუმით, ისინი შეიცავენ აგრეთვე ბარიუმს და სტრონციუმს, ხოლო Si-ის მაღალი შემცველობის მქონე წარმომადგენლები გამოირჩევიან ნატრიუმის და კალიუმის მაღალი შემცველობით. ამასთან, კალიუმის იონების რაოდენობა ნატრიუმის იონების რაოდენობაზე მეტია, ამიტომ ქიმიური შედგენილობის მიხედვით შეიძლება გამოიყოს კლინოპტილოლითის სამი ტიპი: K^+ , Na^+ და Ca^{2+} კათიონების დომინირებით. თუმცა ზოგიერთ შემთხვევაში რომელიმე კათიონის დომინირებული შემცველობის მქონე ნიმუშის ცალკე გამოყოფა საკმაოდ ძნელია.

სინთეზური ცეოლითები წარმოადგენენ ალუმოსილიკატების კრისტალურ ჰიდრიდებს ოქსიდური ფორმით $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$, (3) სადაც M - ერთ- და ორვალენტური კათიონებია. ალუმოსილიკატური ცეოლითები საუკეთესო ადსორბენტებად ითვლებიან ფლოვანის სტრუქტურის, პოლარული მოლეკულების მკვეთრად გამოხატული შერჩევითი ადსორბციისა და ოთახის ტემპერატურაზე მაღალი ადსორბციული ტევადობის გამო. სინთეზური ცეოლითებიდან ფართო გამოყენება ჰპოვა A, X და Y ტიპის ცეოლითებმა.

სინთეზური ცეოლითი NaA 4 \AA დიამეტრის შესავალი ფორების მქონე, ნატრიუმის ალუმოსილიკატური A ტიპის (4A) ცეოლითია. მასზე ადსორბირებს მრავალი ნივთიერება (H_2S , NH_3 , CO_2 , O_2 , N_2 , დაბალი რიგის დიენური და აცეტილენური ნახშირწყალბადები), რომელთა კრიტიკული დიამეტრი 0.4 ნმ-ს არ აღემატება. Na^+ კათიონების Ca^{2+} -ით შეცვლისას მიიღება 5 \AA დიამეტრის მქონე CaA (5A) ცეოლითი, რომელზეც ნორმალური აღნაგობის ნახშირწყალბადები და სპირტები ადსორბირებს და გამოიყენება მრავალკომპონენტური ორგანული ნივთიერებების დასაყოფად. სხვა სინთეზური ცეოლითებისაგან განსხვავებით, CaA სუსტ მჟავა არეში მდგრადია და იყენებენ აირების გაუფოგირებისა და დეკარბონიზაციისათვის [56].

კათიონიტი KY -2-8 მონოფუნქციური, პოლიმერული, გელის სტრუქტურის მქონე იონგაცვლითი ფისია (გრანულების დიამეტრი ~ 1 მმ). KY -2-8 გამოირჩევა ოსმოსური და

თერმოსტაბილურობით, მექანიკური და მაღალი ქიმიური მდგრადობით ტუტეების, მჟავებისა და მჟანგავების მოქმედების მიმართ. კათიონიტის ძირითად თავისებურებას მის შემადგენლობაში არსებული მჟავური ჯგუფი, წყალბადი წარმოადგენს, რომელიც შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას ხსნარში არსებული მეტალის იონებით. KY-2-8-ს იყენებენ წყლის დემინერალიზაციისას, ხსნარიდან ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების გამოსაყოფად, ქიმიურ მრეწველობაში ნივთიერებების გასაწმენდად, ჩამდინარე წყლების გასასუფთავებლად, ორგანულ სინთეზში კატალიზატორად და სხვა [57].

ცეოლითების Si-Al-O კარკასების გეომეტრიული თავისებურებების გამო კათიონები, რომელთა იონური რადიუსები აღემატება ჟანგბადური რგოლების რადიუსებს, იონმიმოცვლაში მონაწილეობას ვერ ღებულობენ. ამრიგად, სხვადასხვა ზომის კათიონების მიმოცვლით შესაძლებელია ნებისმიერი ცეოლითის იონსაცრული სელექტიურობის ზღვრების განსაზღვრა.

ცეოლითების სტაბილურობის ერთ-ერთ მთავარ კრიტერიუმს გარკვეულ ტემპერატურამდე გახურებისას მათი კრისტალური სტრუქტურის მდგრადობა წარმოადგენს. ცეოლითების ინერტული აირის ნაკადში ან ვაკუუმში თანდათანობით გაცხელებისას საწყის ეტაპზე ხორციელდება ადსორბირებული წყლის მოლეკულების მოცილება. პროცესი კარკასის დაურღვევლად მიმდინარეობს, არ იცვლება აგრეთვე ფორმის სტრუქტურა და ფორმა ანუ საწყისი დეჰიდრატაცია, როგორც წესი, არ იწვევს სტრუქტურის შეუქცევად ცვლილებებს. ამგვარად, ცეოლითების უმეტესი ნაწილი გარკვეულ ზღვრამდე (100-250 °C) დეჰიდრატაციას განიცდის კარკასის რღვევის გარეშე და გააჩნიათ შემდგომი რეჰიდრატაციის უნარი, რაც განაპირობებს ცეოლითის მაღალ შთანთქმით და იონგაცვლით შესაძლებლობას.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით დასტურდება, რომ ცეოლითების კრისტალური სტრუქტურა გარკვეული ტემპერატურის ზევით ამორფიზაციას განიცდის. კერძოდ, ცეოლითების შემდგომი დეჰიდრატაცია იწვევს სტრუქტურიდან “ცეოლითური წყლის” მოლეკულების ეტაპობრივ, ეგზოთერმულ დესორბციას. ამასთან, მრავალმუხტიანი კათიონები, როგორც წესი, გადაინაცვლებენ პატარა ღრუებში ან ფორებში, სადაც ისინი ჟანგბადის იონების დიდ რაოდენობასთან არიან კოორდინირებულინი. შედეგად ცეოლითის კრისტალური სტრუქტურა ირღვევა, მიკროფორების მოცულობა მცირდება, ხოლო მათი ფორმა მახინჯდება.

გარკვეული ტიპის ცეოლითისთვის სტრუქტურის თერმოსტაბილურობა შემდეგი ფაქტორებით განისაზღვრება:

- ა) სილიკატური მოდულის Si/Al შეფარდებით: ცეოლითის კარკასიდან ალუმინის ატომების ეტაპობრივი გამოსვლით ცეოლითების თერმოსტაბილურობა იზრდება, რადგან Al-O ბმის გახლეჩვის ენერგია SiO- ბმის გახლეჩვის ენერგიაზე ნაკლებია;
- ბ) მატრიცაში არსებული კათიონების ბუნებით: ტუტე მეტალების კათიონებით გამდიდრებული ცეოლითები უფრო მაღალი თერმოსტაბილურობით ხასიათდება, ვიდრე კალციუმის კათიონებით გამდიდრებული ნიმუშები;
- გ) ცეოლითის კრისტალური მესრის სიმკვრივით: რაც უფრო მაღალია ცეოლითის კრისტალური მესრის სიმკვრივე, მით ნაკლები თავისუფალი მოცულობაა ცეოლითის ფორებსა და არხებში და ცეოლითი უფრო თერმოსტაბილურია, თუმცა არსებობს გამონაკლისებიც.

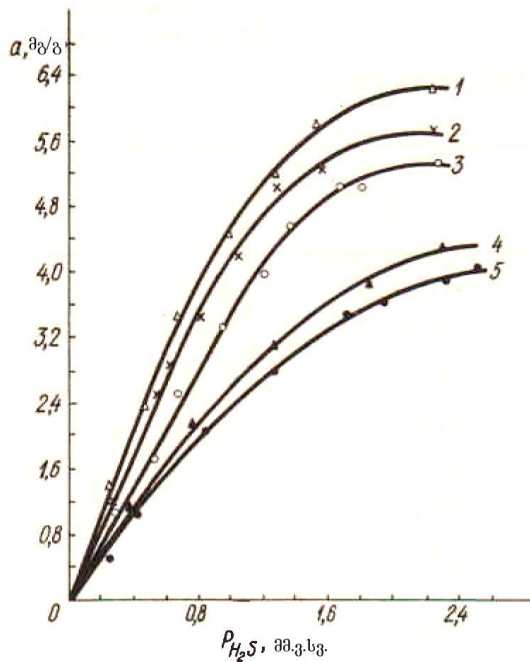
1.5.2. ადსორბცია

ადსორბცია მყარი სხეულის ზედაპირზე ატომებისა და მოლეკულების დაგროვების პროცესია და დაფუძნებულია მოლეკულებს შორის შეჭიდულობის ძალებზე, რომლებიც უფრო ძლიერია მყარ სხეულებში, ვიდრე სითხეებსა და აირებში. ადსორბცია დინამიკური პროცესია, - ადსორბენტის ზედაპირზე განუწყვეტლივ გადადის მოლეკულები მოსაზღვრე ფაზიდან, მაგრამ, ამავე დროს ხდება შებრუნებული პროცესიც, ადსორბენტის ზედაპირიდან მოლეკულები გადადიან გარემოში, ე. ი მიმდინარეობს შებრუნებული პროცესი, დესორბცია. მოცემული ადსორბენტის ადსორბციისუნარიანობის შესაფასებლად გამოიყენება ადსორბციის სიდიდე, რომელიც დამოკიდებულია ადსორბენტის კონცენტრაციაზე, გარემოსა და ტემპერატურაზე [58].

ნახშირწყალბადოვანი აირების მჟაური მინარევებისგან, კერძოდ, გოგირდწყალბადისგან მაღალეფექტური გაწმენდის სფეროში სულ უფრო მზარდი მნიშვნელობა ენიჭება მოლეკულური საცრების გამოყენებასთან დაკავშირებულ ადსორბციულ პროცესებს. ავტორების მიერ [59] შესწავლილ იქნა იმიერკარპატების ოლქის ბუნებრივი წარმოშობის ცეოლითები: „სოკორნიცა“ და „კრაინიკოვო“ (კლინოპტილოლითი) და „ვოდიცა“ (მორდენიტი). ცეოლითის შემცველობა ამ სახეობებში 65-80 %-ს შეადგენს. ბუნებრივი ცეოლითების გოგირდწყალბადის მიმართ ადსორბციული ტევადობა განისაზღვრა ლაბორატორიულ პირობებში დინამიური მეთოდით ნარევიდან ინერტული აირით H_2S -ის ადსორბციის გამოსავალი მრუდების მეშვეობით. პროცესი მიმდინარეობს 20 მმ დიამეტრის ადსორბერზე 25 °C-ზე. ჩატვირთული ცეოლითის გრანულების ზომა - 0.4-0.6 მმ. ჩატვირთვამდე ხორციელდება ცეოლითის გახურება 350 °C-მდე 3.5-4 საათის განმავლობაში. აირის სიჩქარე ადსორბციისას შეადგენს 0.25 მ/წმ-ს. H_2S -ის ბუნებრივ ცეოლითებზე ადსორბციის იზოთერმებიდან ჩანს, რომ მორდენიტის და კლინოპტილოლითის ჯგუფის ცეოლითების H_2S -ისადმი ადსორბციული ტევადობა ახლოსაა ერთმანეთთან.

რამდენადაც ბუნებრივი ცეოლითები უპირატესად ადსორბირებენ წყალს, აირის გაჯერებული ორთქლიდან H_2S -ის ადსორბციისას შეინიშნება სორბენტის ადსორბციისუნარიანობის შემცირება 25-30%-ით (ნახ. 1).

ბუნებრივი ცეოლითების გოგირდწყალბადის მიმართ ადსორბციული ტევადობის აღსადგენად, რაც გულისხმობს მისგან ადსორბირებული ტენის მოცილებას, წარმატებით გამოიყენება 350 °C-მდე გახურებული რეგენერაციული მშრალი აირი.



ნახაზი 1. ბუნებრივი ცეოლითებზე გოგირდწყალბადის ადსორბციის იზოთერმები
 1 - „ვოდიცა“, 2 - „სოკორნიცა“, 3 - „კრაინიკოვო“, 4 - „ვოდიცა“ (H₂S-ის ადსორბცია სველი აირიდან), 5 - „კრაინიკოვო“ (H₂S-ის ადსორბცია სველი აირიდან).

ორგანულ ნაერთთა სერიების წარმოებისთვის ნედლეულად ბუნებრივი აირის, კერძოდ, მეთანის გამოყენებისას აუცილებელია ამ უკანასკნელის გასუფთავება მეთანის ჰომოლოგებისგან [60]. დღეისათვის ამ მიზნით ყველაზე რაციონალურ მეთოდს წარმოადგენს მეთანის ჰომოლოგების დესტრუქციული ჰიდრირება ნიკელის კატალიზატორის გამოყენებით [61]. ბუნებრივ აირში CO₂-ის შემცველობა (0.3 მოც. %) აუარესებს პროცესის ტექნოლოგიურ-ეკონომიკურ ფაქტორებს. აღნიშნული გარემოების თავიდან ასაცილებლად და ბუნებრივი აირის CO₂-გან წინასწარი გასუფთავების შესაძლებლობის დასადგენად შესწავლილ იქნა CO₂-ის ბუნებრივ კლინოპტილოლითზე ადსორბციის ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებელი აირადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით [62]. კუთრი შეკავებული მოცულობის (V_g), თეორიული თევშების რაოდენობის (N), ადსორბციის სიდიდის (a), ადსორბციული სითბოსა (Q) და ადსორბციის ენტროპიის სტანდარტული ცვლილების (ΔS_T) განსაზღვრული სიდიდეების შედეგებმა ტემპერატურულ ინტერვალში 27-227 °C აჩვენა ძეგვის ბუნებრივი კლინოპტილოლითის მაღალი ადსორბციული ტევადობა CO₂-ის მიმართ. მნიშვნელოვანია, რომ 227 °C-ზე ნარჩუნდება ბუნებრივი კლინოპტილოლითის ადსორბციული ტევადობა, მაშინ როდესაც არც მეთანი და არც მისი ჰომოლოგები კლინოპტილოლითით არ სორბირდებიან. აღნიშნული მეთოდის უპირატესობას წარმოადგენს მისი განხორციელება მაღალი ადსორბციული ტევადობით მეთანის ჰომოლოგების დესტრუქციული ჰიდრირების პროცესებისთვის საჭირო ტემპერატურებთან მიახლოებულ ტემპერატურებზე, რაც მნიშვნელოვნად ამარტივებს გასუფთავების მთელი პროცესის ტექნოლოგიური სქემის განხორციელებას.

შესწავლილ იქნა საქართველოს სხვადასხვა რეგიონის, კერძოდ, ძეგვის, ხეკორძულას, კასპისა და ჭიათურის ბუნებრივი და მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითების ადსორბციული თავისებურებანი [63]. შესადარებლად გამოყენებულ იქნა ამერიკის, სომხეთის, უნგრეთის, კამჩატკის, იმიერკარპატების წარმოშობის კლინოპტილოლითები.

კლინოპტილოლითების მოდიფიცირება, დეკათიონირება და დეალუმინირება, განხორციელდა სხვადასხვა კონცენტრაციის მარილმჟავას ხსნარით დამუშავების მეშვეობით [64]. გაცილებით რბილ პირობებში მიმდინარეობს მოდიფიცირება ამონიუმის ქლორიდის ხსნარით, ამასთან განხორციელდა 1, 3, 5 და 10-ჯერადი დამუშავება. ამონიუმთან კლინოპტილოლითების თერმული დაშლით შემცირებული წნევისა და 350°C-ის პირობებში მისი წყალბადური ფორმები მიიღება.

კლინოპტილოლითების ადსორბციული თვისებების დასახასიათებლად შესწავლილ იქნა მაღალვაკუუმირებულ დანადგარზე წყლის ორთქლის, ნ-ჰექსანის და ბენზოლის სორბცია 20 °C-ზე. აზოტის ორთქლის დაბალტემპერატურული ადსორბცია (-195.8 °C) კი შესწავლილ იქნა მაღალი წნევის მოცულობით აპარატზე. გამოკვლევების წინ ჰაერზე გამშრალი კლინოპტილოლითების ნიმუშებისგან დამზადებულ იქნა ფირფიტები ჰიდრავლიკურ წნეხზე 580 კგ/სმ³ წნევის პირობებში შემაკავშირებელი დანამატის გარეშე და დამუშავდა 1-2 მმ დიამეტრის მქონე რგოლების მიღებამდე. კლინოპტილოლითების დეჰიდრატაცია მიმდინარეობს 1.10⁻⁶ მმ.ვ.წყ.სვ-ის ნარჩენი წნევის მიღწევამდე და მუდმივი მასის მქონე ნიმუშების მიღებამდე 350°C-ზე.

ბუნებრივ კლინოპტილოლითებზე წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები მიკროფოროვანი ადსორბენტებისთვის ტიპურია. შედარებით მცირე ფარდობით წნევებზე ადსორბციული სივრცის თითქმის სრული შევსება მიიღწევა. ნ-ჰექსანის და აზოტის ორთქლის ადსორბცია უმნიშვნელოა და მიმდინარეობს მხოლოდ მეორეული ფორმების ზედაპირზე [65].

დადგენილ იქნა, რომ საქართველოს რეგიონის კლინოპტილოლითებიდან ყველაზე მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება ხეკორძულას წარმოშობის ნიმუშები. ისინი თავიანთი ადსორბციული მახასიათებლებით უახლოვდებიან ამერიკის (ჰექტორი, კალიფორნია) კლინოპტილოლითს.

გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ მჟავას ხსნარის კონცენტრაციის გაზრდით დეალუმინირებული ნიმუშების, აგრეთვე ძეგვის კლინოპტილოლითისა და მორდენიტის წყალბადური ფორმის [66] ადსორბციული ტევადობა წყლის ორთქლის მიმართ მცირდება, რაც, როგორც ჩანს, გამოწვეულია დეკათიონირებით. ცნობილია, რომ წყლის პოლარული მოლეკულები ცეოლიტების მიკროფორებში შეღწევისას კათიონურ ადსორბციულ ცენტრებზე სორბირდებიან იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების შედეგად. თუმცა კლინოპტილოლითების მჟაური მოდიფიცირება იწვევს ადსორბციული მოცულობის გაზრდას ბენზოლის, ნ-ჰექსანის და აზოტის ორთქლის მიმართ, რაც, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია გარდამავალი ფორმების წარმოქმნასთან.

დეალუმინირებული ნიმუშების მიერ აზოტის ორთქლის მიმართ ადსორბციული ტევადობა იზარდება, რაც, გამოწვეულია ადსორბენტების შესასვლელი ფანჯრების გაფართოებით. ამასთან, ძეგვის ნიმუშებისთვის განსაკუთრებით ეფექტურია 1 N, ხოლო ხეკორძულას ნიმუშებისთვის - 5 N HCl-ის ხსნარით დამუშავება.

იზოთერმების ანალიზით ნაჩვენებია, რომ ამონიუმის იონების შეყვანა შედარებით ნაკლებად ახდენს გავლენას კლინოპტილოლითის ადსორბციულ ტევადობაზე წყლისა და ბენზოლის ორთქლის მიმართ. ამონიუმთან ფორმების თერმოდამუშავებით მიღებული წყალბადური ცეოლიტები აზოტის ორთქლის მიმართ ადსორბციული ტევადობით მნიშვნელოვნად აჭარბებენ ბუნებრივ ნიმუშებს.

ჩატარებული კვლევებით დადგენილია, რომ ცეოლითშემცველი სახეობების ქიმიური მოდიფიკაცია საკმაოდ ფართო შესაძლებლობებს იძლევა სპეციფიკური თვისებების მქონე ადსორბენტების მისაღებად.

ბულგარელი მეცნიერების, ი.მ. გალაბოვასა და გ.ა. ხარალამპიევის მიერ [67] შესწავლილ იქნა სხვადასხვა მარილის წყალხსნარიდან იონმიმოცვლის გზით მიღებული ბულგარული ბუნებრივი კლინოპტილოლითის სხვადასხვა ფორმების სელექტიურობა აზოტის მიმართ.

კვლევისთვის საწყის მასალას წარმოადგენდა ბუნებრივი ცეოლითი, რომელშიც სუფთა კლინოპტილოლითის შემცველობა შეადგენდა 80-90 %-ს. ქიმიური ანალიზის მონაცემები მოტანილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. საწყისი კლინოპტილოლითის ქიმიური შედგენილობა

კომპონენტი	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
მასა, %	67.94	0.93	12.01	4.01	0.20	1.08	3.30	10.60

საწყისი ცეოლითი მუშავდება 0.1 მმ-ზე მცირე ზომამდე და ხორციელდება მიღებული მასალის მოდიფიცირება: უკუმაცივრით აღჭურვილ თერმოსტატირებულ მინის ჭურჭელში მოთავსებულ, დამუშავებულ კლინოპტილოლითს ამატებენ 8 მლ/გ კონცენტრაციის ნატრიუმის (#1), ამონიუმის (#2), კალციუმის (#3) ან კალიუმის (#4) ქლორიდების ხსნარებს. იონმიმოცვლა მიმდინარეობს 25 °C-ზე მუდმივი მორევის პირობებში 6 საათის განმავლობაში. მოდიფიცირებულ ნიმუშებს ფილტრავენ და აშრობენ 24 საათის განმავლობაში 110 °C-ზე. გაშრობის შემდეგ ნიმუშებს აყოვნებენ ექსიკატორში მუდმივი მასის მიღწევამდე წყლიანი ორთქლის 14.11 მმ.ვწყ.სვ. წნევასა და 25 °C-ზე. მიღებული ნიმუშების კათიონური შედგენილობისა და ალუმინის ოქსიდის ქიმიური ანალიზის მონაცემები მოტანილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. მოდიფიცირებული ნიმუშების ქიმიური შედგენილობა

ნიმუში №	კომპონენტი; მასა, %					
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NH ₄ ⁺
1	1.00	11.9	1.64	4.32	2.37	-
2	0.76	12.68	0.91	0.40	2.10	1.96
3	0.96	11.45	6.85	0.64	2.52	-
4	0.92	12.24	0.85	0.15	7.98	-

ქიმიური ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, რომ ყველაზე მეტ ცვლილებას განიცდის ნატრიუმის შემცველობა. კალიუმის იონი პირიქით, ყველაზე მცირეაა მიდრეკილი იონმიმოცვლისადმი და მისი შემცველობა უმნიშვნელო რჩება ყველა ნიმუშში იონმიმოცვლის შემდეგაც. ამ თვალსაზრისით კალციუმის იონს იმავე მონაცემებით შუალედური ადგილი უკავია.

აირებისა და სითხეების გასუფთავების ადსორბციული მეთოდების განვითარებასთან ერთად სულ უფრო იგრძნობა საჭირო კომპლექსური თვისებების მქონე, მათ შორის, მჟავე არესადმი მდგრადი ადსორბენტების სიმცირე. ცნობილია, რომ ბუნებრივი კლინოპტილოლითები ადსორბციული ტევადობით ჩამორჩებიან A და X ტიპის სინთეზურ ცეოლითებს და ამავე დროს, მათზე მაღალი მჟავამედეგობით ხასიათდებიან. მნიშვნელოვანია მჟავა აირების შთანთქმისა და ადსორბციული გაშრობის პროცესებში ბუნებრივი ცეოლითების უფრო ეფექტური გამოყენების შესაძლებლობის კვლევა, მათ შორის აღსანიშნავია: თერმული აქტივაციის ოპტიმალური პირობების შერჩევა, კლინოპტილოლითების მჟავური მოდიფიკაციის, საწყისი და მოდიფიცირებული

ფორმების სტაბილურობისა და ადსორბციული თვისებების კვლევები. ცეოლითის ადსორბციული ტევადობის ეფექტური გამოყენების უმნიშვნელოვანეს პირობას წარმოადგენს გამოყენებამდე მისი აქტივაციისა (დეჰიდრატაცია) და გამოყენების შემდეგ რეგენერაციის პირობების შერჩევა.

შესწავლილ იქნა საქართველოს კლინოპტილოლითების ადსორბციული ტევადობა [68] წყლის ორთქლის მიმართ აქტივაციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით. ნიმუშების გახურება ხორციელდებოდა ატმოსფერულ წნევაზე საათში 50 °C-ის სიჩქარით. დადგენილ იქნა, რომ ხეკორძულას კლინოპტილოლითისთვის (I) თერმული აქტივაციის ოპტიმალური ტემპერატურა მდებარეობს 300-350 °C-ის საზღვრებში, ხოლო ძეგვის ნიმუშისთვის (II) - 250-270 °C-ის დიაპაზონში. აღნიშნული განსხვავება, როგორც ჩანს, გამოწვეულია მინერალების სხვადასხვა შედგენილობით: ხეკორძულას ნიმუშში ტუტე მეტალების ოქსიდების შემცველობა (მოლური) შეადგენს ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების ოქსიდების 40 %-ს, ხოლო ძეგვის ნიმუშში - მხოლოდ 20.8 %-ს. დადგენილია ასევე, რომ კლინოპტილოლითის Ca-ფორმები თერმოდგრადობით მნიშვნელოვნად ჩამორჩებიან Na და K-ფორმებს [69]. ხშირ შემთხვევაში მეტალის კათიონების წყალბადით ჩანაცვლებით იზრდება ცეოლითების კარკასის მდგრადობა და მჟავა არეში სწორედ H-ფორმები გამოიყენება. H-ფორმები დამზადებულ იქნა კლინოპტილოლითის სინჯის 1 N HCl-ის ხსნარით დამუშავებით 70-90 °C-მდე გაცხელების პირობებში 2 საათის განმავლობაში.

ხეკორძულას კლინოპტილოლითის როგორც საწყისი, ისე მოდიფიცირებული ფორმები ავლენენ უფრო მაღალ ადსორბციულ ტევადობას წყლის ორთქლის მიმართ, ვიდრე ძეგვის კლინოპტილოლითი. 1 N HCl-ის ხსნარით დამუშავებით გაზრდილ იქნა ორივე ნიმუშის ადსორბციული ტევადობა 12-12.4 %-ით (ფარდობითი ტენიანობა $P/P_s = 0.4$). იგივე შედეგებია მიღებული ბენზოლის ორთქლის მიმართ ჩატარებულ გამოკვლევებშიც. კერძოდ, მათი ადსორბციული ტევადობა ბენზოლის მიმართ გაიზარდა 2.3-2.5 %-დან 5.4-6.2 %-მდე (მასით). ამასთან, მოდიფიკაციის პროცესში ცეოლითის კარკასიდან სხვა კათიონებთან შედარებით უფრო რთულია K^+ კათიონების მოცილება.

კლინოპტილოლითების მჟავა აირად არეში სტაბილურობის შესწავლის მიზნით ნიმუშები (საწყისი და H-ფორმები) მოთავსებულ იქნა კონც. აზოტმჟავას ხსნარიან ექსიკატორში 20-23 °C ტემპერატურაზე 4-7 დღის განმავლობაში, შემდეგ კი განხორციელდა ადსორბენტის თერმული რეაქტივაცია 250-270 °C-ზე. ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილ იქნა, რომ კლინოპტილოლითების H-ფორმები ადსორბცია-დესორბციის ორი ციკლის შემდეგ ინარჩუნებენ საწყისი ადსორბციისუნარიანობის 93-100 %-ს. ამგვარად, შესაძლებელია მათი გამოყენება მჟავა აირების სორბციის ან გაშრობის მიზნით. სინთეზური მორდენიტის ადსორბციულმა ტევადობამ იმავე პირობებში შეადგინა საწყისი ადსორბციული ტევადობის მხოლოდ 90-91 %.

H-ფორმის კლინოპტილოლითის სტატიკურმა ადსორბციულმა ტევადობამ აზოტის ოქსიდების (NO , NO_2) მიმართ 25 °C-სა და 133.3 პა წნევაზე შეადგინა 10.3 %. სინთეზური H-მორდენიტის ადსორბციული ტევადობა აზოტის ოქსიდების მიმართ იმავე პირობებში 13.8 %-ია.

ამგვარად, კლინოპტილოლითები I და II მნიშვნელოვან მდგრადობას ავლენენ აზოტმჟავას ორთქლით გაჯერებულ ტენიან ატმოსფეროში ხანგრძლივად ყოფნისას. მჟავამედეგობით ისინი არ ჩამორჩებიან სინთეზურ H-მორდენიტს და შესაბამისად, პერსპექტიულია მათი გამოყენება ადსორბციულ ტექნიკაში, კერძოდ, აზოტის ოქსიდ-

ბის მშთანთქმელებად საწარმოო აირებიდან ამ უკანასკნელთა წინასწარი ღრმა გამრობის გარეშე.

მაღალშედწევადი ინერტული მატარებლის მარცვალთან დაკავშირებულ გრანულირებულ და წვრილდისპერსიულ კლინოპტილოლითზე ზღვის წყლიდან მეტალის იონების (Na^+ , Sr^+ , Rb^+) სორბციის კინეტიკის კვლევებით ნაჩვენებია [70], რომ სორბციის პროცესების სიჩქარე ძირითადად ლიმიტირდება ცეოლითის მიკროგრანულებში დიფუზიით [71]. ამასთან, დიფუზიის ეფექტური კოეფიციენტები მნიშვნელოვნადაა დაკავშირებული მიმოცვლის ხარისხზე, რაც შესაძლოა კლინოპტილოლითის არაერთგვაროვნების შედეგი იყოს. კლინოპტილოლითი ბიდისპერსიული ტიპის სორბენტებს მიეკუთვნება. აღნიშნულ კვლევებში გამოყენებულ იქნა ბუნებრივი კლინოპტილოლითი (თეძამი, მიკროგრანულების ზომები 15-20 მმ) და ხელოვნურად დამზადებული ბიდისპერსიული სორბენტი. ცდებს ატარებენ სვეტებში $S = 130 \text{ სმ}^3$, $l = 30 \text{ სმ}$, რომელშიც მოთავსებული იყო 100 გ სორბენტი. ზღვის წყალს ატარებენ მდულარე ფენის პირობებში, ნაკადის სიჩქარე > 1000 შეკავ. მოცულობა/სთ-ში ანუ „თხელ“ ფენასთან მიახლოებულ პირობებში [72]. დროის განსაზღვრული პერიოდის შემდეგ იღებენ სორბენტის სინჯს, რეცხავენ ზღვის წყლისგან და ახდენენ რეგენერაციას $0.5 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ -ის ხსნარით სვეტებში $S = 1 \text{ სმ}^3$, $l = 30 \text{ სმ}$, ნაკადის სიჩქარე 1 შეკავ. მოცულობა/სთ-ში. ცეოლითები საწყის იონურ ფორმაში გადაყავთ $2 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ -ის ხსნარით. სორბენტების საწყის იონურ ფორმაში გადაყვანის და რეგენერაციის სისრულის კონტროლი ხორციელდება ფილტრატში K^+ -იონების არარსებობით. რეგენერირებულ ხსნარებში მეტალის იონების განსაზღვრა ხორციელდება ატომურ-აბსორბციული მეთოდით. მყარი ნიმუშების რენტგენოსპექტრალურ ანალიზს ატარებენ სორბციამდე, სორბციის და რეგენერაციის შემდეგ. ტუტე მეტალთა იონების მოდელური ხსნარებიდან სორბციის გამოკვლევით ნაჩვენებია, რომ პროცესის სიჩქარე კლინოპტილოლითის მარცვლის ზომის პროპორციულია და სორბციის სიჩქარის მკვეთრი ზრდა იწყება მისი $\leq 15-20$ მკმ-მდე დაქუცმაცებისას. ნაწილაკების ზომების შემდგომი შემცირება $R \sim 10$ მკმ-მდე პროცესის კინეტიკაზე გავლენას აღარ ახდენს, რაც შეიძლება აიხსნას იმით, რომ ნაწილაკების „შიგა“ ზომების გადიდებით იწყება დიფუზიის გავლენა ტრანსპორტული ფორების მეშვეობით.

მოდელური ხსნარებიდან მაღალი გამტარიანობის მქონე პოლიამიდის ინერტულ გელში ჩანერგილ წვრილდისპერსიულ კლინოპტილოლითზე (თეძამი) იონების Na^+ , K^+ და Sr^+ სორბციის კინეტიკის გამოკვლევებით [73] განსაზღვრულია: კლინოპტილოლითის დამახასიათებელი კინეტიკური ზომა, Na^+ , K^+ და Sr^+ იონების დიფუზიის კოეფიციენტები კლინოპტილოლის მიკროპორისტალეზსა და ტრანსპორტულ ფორებში. ნაჩვენებია, რომ რეალურ ტექნოლოგიურ პროცესებში ($H = 10 \div 10^3$, $r = 0.01 \div 0.1 \text{ სმ}$) Sr^+ იონების სორბციის კინეტიკის აღწერისთვის გამოყენებულ უნდა იქნას ბიდისპერსიული მოდელი, ხოლო Na^+ იონებისთვის ამავე პარამეტრებისას შეიძლება გამოყენებულ იქნას ჰომოგენური იონიტის მოდელი.

დღეისათვის აირადი სისტემების გაწმენდის სხვადასხვა მეთოდებს შორის სულ უფრო მეტ მნიშვნელობას იძენს ადსორბციული მეთოდები, რამდენადაც უზრუნველყოფენ ნარჩენების პრაქტიკულად სრულ დაჭერასა და ერთდროულად რამდენიმე კომპონენტისაგან გაწმენდას [74]. სხვადასხვა ადსორბენტებს შორის უჯერი და პოლარული ნაერთების მიმართ მთანთქმის ყველაზე დიდი სელექტიურობით ხასიათდება ცეოლითები. გარდა ამისა, სილიციუმორგანული ცეოლითები ხასიათდებიან საკმაოდ მაღალი მჟავამდებლობით და თერმოსტაბილურობით, რაც საშუალებას იძლევა მაღალ

ტემპერატურაზე განხორციელდეს აგრესიული მინარევების (CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , N_xO_y , Cl_2 და სხვ.) შემცველი აირების გაწმენდის პროცესი.

უკანასკნელ წლებში ამ მიზნით სინთეზურ ცეოლითებთან ერთად შედარებით იაფი და არადეფიციტური ბუნებრივი ცეოლითები გამოიყენება. კლინოპტილოლითი და მორდენიტი ხასიათდება განსაზღვრული ადსორბციული ტევადობით გოგირდწყალბადის მიმართ. თუმცა ისინი უპირატესად სორბირებენ წყალს და ბუნებრივი აირიდან, რომელიც ყოველთვის შეიცავს ტენს, გოგირდწყალბადის ადსორბციისას შეინიშნება ადსორბენტის ადსორბციული ტევადობის შემცირება. დადგენილია, რომ ტენის, CO_2 , H_2S და ნახშირწყალბადების ცეოლითებით ერთდროული ადსორბციისას გაწმენდის ხარისხი 98 %-ს შეადგენს, ხოლო გაწმენდილ აირში გოგირდწყალბადის შემცველობაა 2-5 მგ/მ³. შთანთქმული ნივთიერებების დესორბცია და ცეოლითების რეგენერაცია ხორციელდება 350 °C-მდე გაცხელებისას აირის ნაკადით. რეგენერირებულ აირში გოგირდწყალბადის მაქსიმალური კონცენტრაცია 12 %-ს (მოც.) აღწევს, გოგირდწყალბადის დესორბციის ხარისხი კი შეადგენს 98 %-ს (მოც.).

ამგვარად, ბუნებრივი ცეოლითი სინთეზურს მხოლოდ ადსორბციული ტევადობით ჩამორჩება, ხოლო სხვა მაჩვენებლებით სრულიად კონკურენტუნარიანია. ამასთან, ბუნებრივი ცეოლითების მყავური დამუშავება თითქმის ათჯერ ზრდის მათ დინამიურ ადსორბციულ ტევადობას და შედეგად ისინი სინთეზური ცეოლითების იდენტური ხდებიან.

აირების გოგირდწყალბადისგან გასაწმენდად შეიძლება გამოყენებულ იქნას აგრეთვე მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი. ნაჩვენებია, რომ, გოგირდწყალბადის მიმართ კარგი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება რკინა (III) ქლორიდის ხსნარით დამუშავებული ძეგვის კლინოპტილოლითი [75, 76]. ადსორბციულ მეთოდში იყენებენ 65 სმ სისქის მქონე ადსორბენტს, აირადი ნარევის სიჩქარეა 0.2 ლ/სმ²-წთ, გოგირდწყალბადის კონცენტრაცია - 14.5-20.0 გ/მ³, რკინაშემცველი კლინოპტილოლითის აქტიურობა შეადგენს 11.5 გ/100 გ-ს. გოგირდწყალბადის დესორბციის შესწავლამ აჩვენა, რომ ადსორბატის სრული მოცილება ხორციელდება 573-623 K-ზე, ამასთან, შთანთქმული ნივთიერების ძირითადი რაოდენობა 10-15 წთ-ში სცილდება.

ავტორების მიერ [77] შესწავლილი იქნა ნახშირის აირიფიკაციის პროდუქტებიდან ამიაკის ამოღებისათვის ყველაზე შესაფერისი ცეოლითი. ამ მიზნით ამიაკის შთანთქმელ ადსორბენტებად გამოკვლეულ იქნა მთის წარმოშობის კლინოპტილოლითის სხვადასხვა შემცველობის მქონე ცეოლითები - მორდენიტი, ფილიპსიტი, შაბაზიტი და ფერერიტი. ცეოლითები გააქტიურებულ იქნა ვაკუუმში (~ 0.4 კა) 300 °C-ზე გაცხელებით ორი საათის განმავლობაში.

ამიაკის ამოღების შესაძლებლობის და რაციონალური გამოყენების შეფასებისათვის განსაზღვრულ იქნა ამიაკისა და მეთანის ადსორბციის სიჩქარე და ადსორბციული ტევადობა (25 °C, 100 მმ.ვწყ.სვ., გ/100გ სორბენტი). ამიაკი ცეოლითებზე ძირითადად სწრაფად ადსორბირდება, - მისი ადსორბციული ტევადობა 4-10 %-ს (მას.) შეადგენს, ხოლო მეთანისთვის, პირიქით, ადსორბციის სიჩქარე და ადსორბციული ტევადობა ძალიან დაბალია - 0.1-0.8 % (მას.). განხილული ცეოლითებიდან საყურადღებოა ფილიფსიტი, რომელსაც ფორების ყველაზე მცირე დიამეტრი აქვს. ამიტომ აირიფიკაციის პროდუქტების შემადგენელი ნაერთებიდან მხოლოდ ამიაკსა და წყალს შეუძლია მის ფორებში შეღწევა (კრიტიკული დიამეტრი 0.265მ და 0.265ნმ შესაბამისად). 25 °C-სა და 65 °C-ზე ამიაკი სწრაფად და საკმაოდ დიდი რაოდენობით ადსორბირდება. წყალი ოთახის ტემპერატურაზე პრაქტიკულად არ ადსორბირდება, ხოლო 65 °C-ზე საკმაოდ სწრაფად შთანთქმება და ადსორბციული ტევადობა წყლის მიმართ 9.6 %-ია (მას.).

ფილიფსიტზე ამიაკის ადსორბციის სიჩქარე მცირდება სისტემაში ტენის არსებობისას, რაც, როგორც ჩანს, გამოწვეულია ფილიფსიტის ფორებში წყლის მოლეკულების შეღწევით. ამგვარად, ნახშირის აირიფიკაციის პროდუქტებიდან ამიაკის ამოსაღებად რეკომენდებულია ფილიფსიტი, რომელიც შთანთქავს ამიაკსა და წყალს და არ ადსორირებს სხვა ნაერთებს, როგორცაა CO, CO₂, CH₄ და O₂.

1.6. გოგირდწყალბადის კონცენტრირება ანიონური მემბრანით

1.6.1. ანიონური და კათიონური მემბრანები

უკანასკნელ პერიოდში თანამედროვე ტექნოლოგიებში ფართო გამოყენება ჰპოვა იონგაცვლითმა მემბრანებმა ახალი ელექტროქიმიური მოწყობილობების (უპირატესად საწვავი ელემენტები, ახალი ტიპის ოპტიკურ-ელექტრონული და ლოგიკური კომპიუტერული დანადგარები, ბიოსამედიცინო მიკროსენსორული სისტემები და სხვ.) შესაქმნელად და მიეკუთვნებიან ყველაზე თანამედროვე და ტექნოლოგიური ტიპის მასალებს. აღნიშნული დანადგარების უპირატესობას წარმოადგენს მათში თხევადი აგრესიული ელექტროლიტის არარსებობა, შემცირებული მოცულობითი მახასიათებლები, საიმედოობის მაღალი ხარისხი და ეკოლოგიური უსაფრთხოება. არსებობს მემბრანული მასალების სამ ძირითადი კლასი: ფუნქციური იონგაცვლითი დაჯგუფებების შემცველი მაღალმოლეკულური მემბრანები, არაორგანული და ორგანულ-არაორგანული ტიპის ჰიბრიდული მემბრანული მასალები [78]. მემბრანებს მიეკუთვნება აგრეთვე ნანო-, ულტრა- და მიკროფილტრაციასა და უკუოსმოსში გამოყენებული მთელი რიგი სხვადასხვა ფოროვანი მასალები.

მემბრანები და მემბრანული მასალები მრავალი სფეროს კვლევის ობიექტს წარმოადგენს, მათ შორისაა წყლის გაწმენდის ნანოტექნოლოგიები, ნანოსტრუქტურირებული მასალების შემუშავება და სრულყოფა, არაორგანულ-ორგანული ჰიბრიდული მასალები, დაყოფის საზღვრების მოდელირება და მაღალეფექტური მასალების დიზაინი, კატალიზი და ნახშირბადისა და ბუნებრივი აირებიდან თხევადი საწვავის წარმოების ეკოლოგიური პროცესები და ა. შ. [79]. ამგვარად, პრაქტიკული გამოყენების ფართო დიაპაზონის გამო მემბრანული მასალებისა და ტექნოლოგიების სფეროში კვლევები მზარდად ვითარდება და მიეკუთვნება პრიორიტეტული სამეცნიერო მიმართულების რიგს.

მემბრანა უნდა იყოს ქიმიურად, მექანიკურად და თერმულად მდგრადი, კარგად უნდა ატარებდეს შესაბამის იონებს (კათიონებს და ანიონებს) და ხასიათდებოდეს კარგი ელექტროგამტარობით. ჩვეულებრივ მემბრანებს ორ დიდ კლასად, ბუნებრივ (ბიოლოგიური) და სინთეზურ მემბრანებად ყოფენ. ბუნებრივი მოიცავს ცოცხალი ორგანიზმების მემბრანებს და მემბრანებს, რომელთაც შეუძლიათ ამ ორგანიზმების გარეშე არსებობა, ხოლო სინთეზური მოიცავს ორგანულ (პოლიმერული ან თხევადი) და არაორგანულ მემბრანებს. მემბრანის შესაძლო კლასიფიკაცია ასევე მორფოლოგიური ან სტრუქტურული, რამდენადაც სწორედ მემბრანის სტრუქტურა განსაზღვრავს დაყოფის მექანიზმს.

მიღებისა და აღნაგობის თვალსაზრისით არსებობს ჰომოგენური და ჰეტეროგენური იონგაცვლითი მემბრანები. ჰომოგენური მემბრანები მიიღება მონომერების თანაკონდენსაციით ან თანაპოლიმერიზაციით, რაც უზრუნველყოფს მოცულობაში პოლიმერული მასალის ერთგვაროვნებას. ჰეტეროგენური მემბრანების შემადგენლობაში შედის სხვადასხვა პოლიმერული მასალის მაკრონაწილაკები (1-50 მკმ), არსებობს

აგრეთვე ბიპოლარული მემბრანები, რომლებიც სხვადასხვა შედგენლობის მემბრანული მასალის (უპირატესად კათიონგაცვლითი და ანიონგაცვლითი) ორი ფენისაგან შედგება [80-83].

მაღალმოლეკულური იონგაცვლითი მემბრანები მოქნილი პოლიმერული ჯაჭვებისაგან შედგება, რომელთა განმეორებადი რგოლები ალიფატური, ციკლური, არომატული ნახშირწყალბადის ფრაგმენტებისა ან პერფორირებული ჯაჭვების საფუძველზე შეიცავენ ფუნქციურ ჯგუფებს ($-SO_3H$, $-PO_3H$, $-COOH$, და ა.შ.). აღნიშნული ფუნქციური ჯგუფების H- ან OH-ჯგუფები შეიძლება ჩანაცვლებული იქნას მემბრანასთან კონტაქტში მყოფი ხსნარის იონებით. ნახშირწყალბადების ან პერფორირებული ჯაჭვების ერთობლიობა წარმოქმნის მემბრანის ფუძეს, ხოლო ფუნქციური ჯგუფები ერთიანდებიან კლასტერებად. კლასტერების ზომა დამოკიდებულია ჯაჭვების მოქნილობაზე და რამდენიმე ნმ-ს შეადგენს, ამგვარად, მემბრანებს ხშირად მიაკუთვნებენ ნანოსტრუქტურირებულ მასალებს, ხოლო სამეცნიერო ლიტერატურაში ამ მცირე წარმონაქმნებს ხშირად უწოდებენ „ფაზებს“ ან „ნანოფაზებს“ [84]. ნანოზომების დონეზე მემბრანების სწორედ ასეთი ორგანიზაცია განსაზღვრავს მათ ძირითად თვისებებს, პირველ რიგში კი სატრანსპორტო თვისებას, რაც საფუძველად უდევს მათ ფართო პრაქტიკულ გამოყენებას. ამასთან, მემბრანებისთვის დამახასიათებელია ე. წ. ფორების ზომის ეფექტი, - თვისებათა არსებითი დამოკიდებულება ფორების ზომაზე. მემბრანების სელექტიურობა ძირითადად ამ ფორების ზომებით განისაზღვრება.

ჰიდროფილური ფუნქციური ჯგუფების შემცველი მემბრანის ფორები ჰიდრატაციის უნარით ხასიათდება. ეს თვისება განსაკუთრებით მჟღავნდება სულფომჟავურ მემბრანებში, რომელთა პროტონი ჰაერზე გაშრობის შემდეგ წყლის ორ მოლეკულას იკავშირებს. კიდევ უფრო ეფექტური ჰიდრატაცია შეიძინევა წყალხსნარებთან მემბრანების კონტაქტის დროს. იონებისა და პოლიმერული მატრიცის ჰიდროფილური უბნების ჰიდრატაცია იონიტის გაჯირჯვებას და მისი სტრუქტურის არსებით შეცვლას იწვევს. ამასთან, ფუნქციური ჯგუფებისა და წყლის მოლეკულების შემცველ კლასტერებში აქროლადი წყალბადური ბმების წარმოქმნა მათ დამატებით გამსხვილებას იწვევს [85].

ხსნართან კონტაქტისას მიმოცვლითი იონების მუხტის მიხედვით არსებობს კათიონგაცვლითი და ანიონგაცვლითი მემბრანები. კათიონური მემბრანა პოლიმერული შედგენლობის მასალაა, რომელშიც ანიონები დაფიქსირებულია და კათიონები კი მოძრაობენ. ანიონგაცვლითი მემბრანა შედგება ფისის მატრიცაში დაფიქსირებული კათიონებისაგან, რომელთა მუხტი განეიტრალებულია ფისის ფორებში მოძრავი ანიონებით.

მემბრანების პრაქტიკული გამოყენების სფეროთა სიმრავლე მათდამი წაყენებული მოთხოვნების მრავალფეროვნებას განსაზღვრავს და შედეგად ასტიმულირებს ამა თუ იმ პროცესის განსახორციელებლად საჭირო, ფართო სპექტრის მქონე მემბრანული მასალების შემუშავებას.

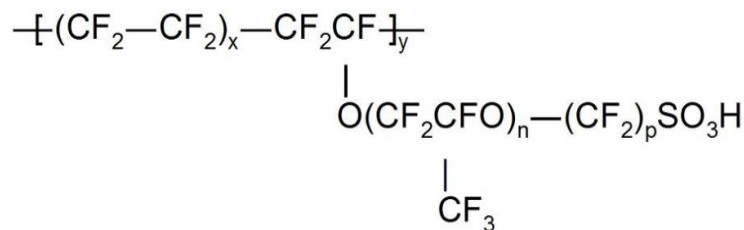
მყარი პოლიმერული ელექტროლიტები (მპე) პოლიმერული აღნაგობისაა, რომელთა შემადგენლობაში შედის დისოციაციის შედეგად კათიონებისა და ანიონების წარმოქმნის უნარის მქონე ფუნქციური ჯგუფები. აღნიშნული იონების პოლიმერულ სტრუქტურის შიგნით მოძრაობა განაპირობებს მპე-ს იონურ გამტარობას. მპე-ს გამტარობის სიდიდე ანუ მუხტის გადატანის სიჩქარე ფასდება დამუხტული ნაწილაკის დიფუზიის კოეფიციენტით D ($სმ^2/წმ$).

დღეისათვის ყველაზე ფართოდ გავრცელებულ მპეს მიეკუთვნება Du Pont-ის ფირმის მიერ (აშშ) დაპატენტებული იონმიმოცვლითი მემბრანა „Nafion“ და პოლივინილპირიდინი [86].

პოლივინილპირიდინი ნახშირწყალბადოვანი პოლიმერული ჯაჭვის, ფუნქციური პირიდინების ჯგუფების შემცველი მემბრანაა, რომელიც ანიონებს ელექტროსტატიკური ან კოორდინაციული ბმით იკავშირებს. აღნიშნული ელექტროლიტის იონური გამტარობა განპირობებულია ანიონების მოძრაობით და შესაბამისად, მიეკუთვნება ანიონურ ან ანიონგაცვლით ელექტროლიტებს.

მემბრანა „Nafion“ ტეტრაფთორეთილენისა და პერფთორირებული სულფომემცველი ვინილის ეთერის თანაპოლიმერს წარმოადგენს (სქემა 4). ფტორნახშირბადოვანი ჯაჭვური სტრუქტურის გამო, „Nafion“ ხასიათდება ძალზე მაღალი ქიმიური (ჰიდროლიზი, დაჟანგვა, კონც. აზოტმჟავაში დუღილი) და თერმოდგრადობით (100 °C-მდე), მექანიკური სიმტკიცითა და მაღალი ელექტროგამტარობით.

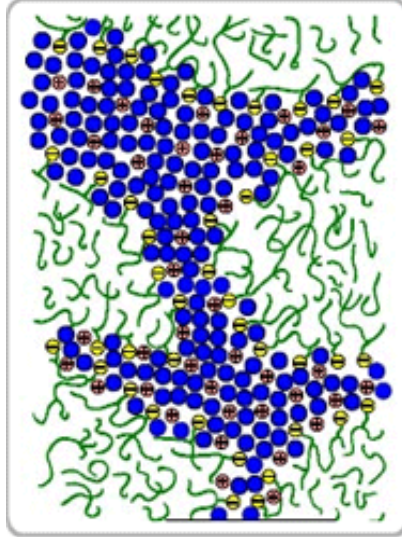
Nafion®



სადაც, $x = 6 - 10$, $y = 1$.

სქემა 4. იონმიმოცვლითი მემბრანის „Nafion“ სტრუქტურა

„Nafion“-ის შინაგანი აღნაგობის გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ მას გააჩნია ორფაზიანი სტრუქტურა (ნახ. 2). მემბრანის პერფთორირებული ჩონჩხის მკვეთრად გამოხატული ჰიდროფობური თვისებებისა და პოლარული სულფოჯგუფების არსებობის გამო მემბრანაში მიმდინარეობს თვითორგანიზაცია, რომლის შედეგად ჰიდროფობური პოლიმერული ჯაჭვებით გამოყოფილი, წყლითა და სულფოჯგუფებით მდიდარი სატრანსპორტო არხები წარმოიქმნება. ჰიდროფობური ფაზა შედგება სივრცეში განლაგებული ფტორნახშირბადოვანი და ეთერული ჯაჭვებისაგან, რომელთა სიღრმეში ფუნქციური სულფოჯგუფები 40 Å დიამეტრის სფერულ ფორმებს ქმნიან. მემბრანის ჰიდროფილურ ფაზას კი ვიწრო არხებით დაკავშირებული ჰიდრატირებული კათიონები წარმოქმნის.



ნახაზი 2. იონმიმოცვლითი მემბრანა „Nafion“

გამოკვლევებით დადგენილ იქნა, რომ ვიწრო არხებში ანიონების მოძრაობა გართულებულია ასევე უარყოფითად დამუხტული ფუნქციური ჯგუფებისგან განზიდვის გამო, ხოლო კათიონები ადვილად გადადიან ერთი სიბრტყიდან მეორეში დამახასიათებელი მცირე ზომის გამო. ამგვარად, „Nafion“-ის იონური გამტარობა განპირობებულია კათიონების მოძრაობით, ამიტომ ასეთი ტიპის იონ-სელექტიური ელექტროლიტი კათიონმიმოცვლით მემბრანებს მიეკუთვნება. „Nafion“ ჩვეულებრივ გამოიყენება პროტონირებული ან ნატრიუმის კათიონის ფორმით. „Nafion“-ში ნატრიუმის იონების დიფუზიის კოეფიციენტი შეადგენს დაახლოებით $1 \cdot 10^{-6}$ სმ²/წ [86].

დღეისათვის კომპანია Du Pont აწარმოებს როგორც 1000 და 1100 გ/მოლი (მიმოცვლითი ტევადობა 0.9 და 1.0 მგ-ეკვ/გ შესაბამისად) ეკვივალენტური მასისა და 25-175 მკმ სისქის მემბრანებს, ისე ტეფლონური ბადით არმირებულ მემბრანებს: Nafion® NRE 211 – 25 მკმ, Nafion® NRE 212 – 50 მკმ, Nafion® N 115 – 125 მკმ, Nafion® N 117 – 175 მკმ, Nafion® N 324 – 150 მკმ, Nafion® N 424 – 175 მკმ, ზოგიერთი მემბრანის ძირითადი მახასიათებლები მოცემულია ცხრილში 4.

RALEX ფირმის ჰეტეროგენული მემბრანები შედგება შიდა პოლიმერულ მატრიცასა და არმირებულ ქსოვილებში მიბმული წვრილდისპერსიული, იონგაცვლითი ფუნქციური ჯგუფების შემცველი პოლიმერული ნაწილაკებისაგან, რომლებიც აუმჯობესებს მემბრანის მექანიკურ თვისებებს.

ცხრილი 4. ზოგიერთი მემბრანის ძირითადი მახასიათებლები

მემბრანა	მწარმოებელი ფირმა	მემბრანის ტიპი	იონგაცვლითი ტევადობა, მგ-ეკვ/გ	გაჯირჯკება, %	იონური გამტარობა, ომი ⁻¹ სმ ⁻¹
Nafion-117	Du Pont, აშშ	ჰომოგენური	0.9-1.0	<20	0.012 (0.5 M NaCl), 0.03 (0.5 M HCl)
MΦ-4CK	“Plastics-polymer”, რუსეთი	ჰომოგენური	0.9-1.0	20	0.008 (0.5 M NaCl)
Ralex CM	Mega, ჩეხეთი	ჰეტეროგენური	2.2	<50	> 0.0062

ელექტრონიტრალურობის შენარჩუნების პირობებში, საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონებს შეუძლიათ მემბრანიდან გამოსვლა და მასში შეღწევა შიდა ხსნარის მეშვეობით. ელექტრულ ველში მემბრანა იონგამტარ თვისებებს ავლენს და მაღალი სელექტიურობით ატარებს ერთნაირი მუხტის მქონე იონებს. კათიონური RALEX CM ან CMH ტიპის მემბრანები ატარებენ კათიონებს, ხოლო ანიონური RALEX AM ან AMH ტიპის მემბრანები ატარებენ ანიონებს. ამავდროულად, ორივე ტიპის მემბრანა ხელს უშლის გამხსნელის თერმოდინამიკურ მოძრაობას.

RALEX ფირმის მემბრანები გამოირჩევა მექანიკური და ელექტროქიმიური თვისებებით, კერძოდ, დაბალი ელექტროწინააღმდეგობით, შეღწევადობის მაღალი შერჩევადობით (პერმსელექტიურობა), მაღალი მდგრადობით აგრესიული ქიმიური ნაერთებისა და სამრეწველო მემბრანული შხამებისადმი, კარგი თერმომდგრადობით, გამოყენების ხანგრძლივი ვადით (10 წლამდე, გარემო არესგან დამოკიდებულებით), pH-ის ფართო დიაპაზონში მუშაობის უნარით და ა. შ. სამუშაო სისტემისგან დამოკიდებულებით მემბრანა სამუშაო მდგომარეობაში გადადის წყალში გაჯირჯვებით ან კონდიციონირებისა და ადაპტაციის მეშვეობით. განმეორებითი გაშრობა ან გაჯირჯვება მემბრანას არ აზიანებს. გაჯირჯვებულ მდგომარეობაში ადვილია მათთვის საჭირო ფორმის მიცემა. თუმცა, მშრალ მდგომარეობაში მემბრანა მსხვრევადა და მათი დეფორმირება შეუძლებელია [87].

RALEX ფირმის მემბრანები უპირატესად გამოიყენება ელექტრომემბრანულ პროცესებში (ცხრ. 5, 6), როგორცაა ელექტროდიალიზი (ED), ელექტროფორეზი, ელექტროდეიონიზაცია (EDI), წყლის გაწმენდისას მემბრანული ელექტროლიზი, სისტემების ელექტროლიტი-არაელექტროლიტი დასაყოფად ქიმიურ და ფარმაცევტულ წარმოებაში, გახსნილი ნაერთების კონცენტრირებისთვის და ა.შ. აღნიშნული მემბრანები ფართოდ გამოიყენება აგრეთვე მთელ რიგ სეპარაციულ მეთოდებში როგორც ლაბორატორიული, ისე სამრეწველო მასშტაბით. აღნიშნული მემბრანებით სამრეწველო ხსნარების გადამუშავებისას შესაძლებელია უწყვეტი, უნარჩუნო, ეკოლოგიურად და ეკონომიურად ხელსაყრელი ტექნოლოგიების რეალიზება.

ცხრილი 5. RALEX ფირმის ზოგიერთი მემბრანის ტექნიკური მახასიათებლები

ტიპი	CM(H) (PAD, PES)		AM(H) (PAD, PES)	
გამოყენება	ED, EDI		ED, EDI	
იონმიმოცვლითი ჯგუფი	R-SO ₃ ⁻		R-(CH ₃) ₃ N ⁺	
მაკავშირებელი	პოლიეთილენი		პოლიეთილენი	
არმირებული ქსოვილი	PAD	PES	PAD	PES
სისქე [მმ]				
მშრალი გაჯირჯვებული	მაქს. 0.45 მაქს. 0.65	მაქს. 0.45 მაქს. 0.70	მაქს. 0.45 მაქს. 0.70	მაქს. 0.45 მაქს. 0.75
წინააღმდეგობა/წინალობა				
სიბრტყეში R _A [Ω.სმ ²]	< 8.5	< 10	< 7.0	< 7.5
სპეციფიკური R _s [Ω.სმ]	< 160	< 160	< 120	< 120

ცხრილი 6. RALEX ფირმის მემბრანების სტანდარტული ზომები

#	მემბრანა	ტიპი	სიგანე, მმ	სიგრძე, მ
1	RALEX® AM(H), CM(H) [PES, PAD]	A	420	მაქს. 80
2		B	860	მაქს. 55
3	RALEX AMH5E-HD, CMH5E-PM	EC-1	850	მაქს. 2080
4		EC-2	850	მაქს. 2500
5		EC-3	850	მაქს. 1600
6		EC-4	600	მაქს. 2500

1.7. წყალბადის შენახვის მეთოდები

ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ამოცანა, რომლის გადაჭრა არსებითად შეუწყობს ხელს წყალბადის ენერგეტიკის შემდგომ პროგრესს, წარმოადგენს წყალბადის ტექნიკურად და ეკონომიურად ეფექტური შენახვისა და ტრანსპორტირების ორგანიზაცია. თუმცა წყალბადი ენერგოტევადი და ეკოლოგიურად სუფთა ენერგომატარებელია, მისი გამოყენება საკმაოდ დაბალი სიმკვრივის გამო (-0.09 კგ/მ³) მნიშვნელოვან სირთულეებთანაა დაკავშირებული. წყალბადის სიმკვრივის გაზრდის მიზნით აუცილებელია მისი დაპრესვა ასეულ ატმოსფერომდე, გაცივება დუღილის ტემპერატურაზე დაბლა (20K) ან გადაყვანა ბმულ მდგომარეობაში [88-90]. პირველი ორი მიდგომა ფიზიკურ მეთოდებში რეალიზდება, როდესაც წყალბადის მოლეკულები არ ურთიერთქმედებენ შესანახ არესთან, ხოლო მესამე - ქიმიურ ან ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებში (ადსორბცია,

აბსორბცია, ქიმიური რეაქცია), როდესაც წყალბადი კომპაქტურადაა „ჩალაგებული“ შესანახ მასალაში [91, 92].

დღეისათვის დანერგილია „აირბალონური“ და კრიოგენული თხევადი წყალბადის წარმოება. დანარჩენი მეთოდები ძირითადად ტექნოლოგიური დამუშავების ან წვრილმამშობური წარმოების სტადიაზე იმყოფება.

წყალბადის შენახვის პირობებს განსაზღვრავს ამა თუ იმ მეთოდის რეალიზაციის ენერგოდანახარჯები: რაც უფრო მაღალია წყალბადის წნევა და შენახვის ტემპერატურის სხვაობა გარემოს ტემპერატურასთან, მით უფრო მაღალია ენერგოდანახარჯები. ოპტიმალური მეთოდი უნდა მოიცავდეს წყალბადის მაღალ „შენახვის სიმკვრივეს“ დაბალი ენერგოდანახარჯებით, თუმცა სხვა მახასიათებლების გათვალისწინებით, შესაძლოა პრიორიტეტულად იქნას მიჩნეული წყალბადის შენახვის სხვა ალტერნატიული მეთოდები. ამასთან წყალბადის გამოყენების სხვადასხვა სფეროებში მისი შენახვის სისტემებისადმი სხვადასხვა მოთხოვნებია წაყენებული [93].

1.7.1. წყალბადის შენახვის ფიზიკური მეთოდები

დიდი რაოდენობით აირადი წყალბადის შენახვა ატმოსფერულ და მომატებულ (15 მპა-მდე) წნევებზე უმნიშვნელოდ რთულია ბუნებრივი აირის შენახვასთან შედარებით. ამ მიზნით გამოიყენება ბუნებრივი ან სინთეზური რეზერვუარები რომელთა საერთო ტევადობა აღწევს რამდენიმე მლნ მ³-ს ამგვარად, ისინი რჩებიან დიდი რაოდენობა წყალბადის შენახვის ერთადერთ საშუალებად მოხმარების ციკლური პირობების გათვალისწინებით (ჩატვირთვა და ამოღება) [94]. ჩვეულებრივ აირადი წყალბადის შენახვა-ტრანსპორტირება ხორციელდება რამდენიმე ლიტირდან რამდენიმე მ³-მდე ტევადობის ბალონებში 35 მპა-მდე წნევის ქვეშ. ასეთ ბალონებში წყალბადის მასაა არაუმეტეს 1.5% (მას.), ხოლო შენახვის მოცულობითი სიმკვრივე 10-12 კგ/მ³.

რეალურ სისტემებში წყალბადის შენახვის მაჩვენებლების გაუმჯობესება შეზღუდულია ბალონის მოცულობითა და მასით.

XX საუკუნის ბოლო ათწლეულებიდან მასალათა მეცნიერებაში პროგრესი განაპირობა თხელი ალუმინის ან პლასტიკური ჰილზისგან დამზადებული ახალი თაობის აირადი ბალონების შემუშავებამ, რომლებიც გარედან დაფარულია კომპოზიციური პლასტიკით არმირებული მინის ან ნახშირბადის ბოჭკოთი. ასეთი ბალონებში შესაძლებელია წყალბადის შენახვა 35-70 მპა-მდე წნევის ქვეშ, ამასთან წყალბადის შენახვის მასური სიმკვრივე 6%-ს (მას.) აღემატება, მოცულობითი სიმკვრივე 30 კგ/მ³-მდე აღწევს. წყალბადის შესანახი ბალონების წამყვან მწარმოებლებს წარმოადგენს ფირმები: „Dynetec“ (კანადა, გერმანია), „Quantum“ (აშშ), „BOC“ (დიდი ბრიტანეთი) და სხვა. [95].

წყალბადის ბალონებში შენახვის ძირითად უპირატესობას წარმოადგენს აირის გამოშვების სიმარტივე და ენერგოდანახარჯების არარსებობა, თუმცა დაბალი მოცულობითი სიმკვრივე და მაღალ წნევების ქვეშ ფეთქებადსაშიში აირის გამოყენებით განპირობებული უსაფრთხოების პრობლემები აირადი წყალბადის შენახვის არსებითი ნაკლოვანებაა.

ვინაიდან წყალბადის არაპოლარული მოლეკულები საკმაოდ სუსტად ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან, აირადი წყალბადის კონდენსაცია ღრმა გაციებას მოითხოვს. დაბალი კრიტიკული ტემპერატურის (-240 °C) გამო, თხევადი წყალბადის შენახვა შესაძლებელია როგორც ღია სისტემებში, ისე სპეციალურ დახურულ

რეზერვუარებში (კრიტიკული 1.3 მპა), საიდანაც აირის გამოშვება გათვალისწინებულია წნევის 0.2-0.3 მპა-ით გაზრდისას. დღეისათვის კარგადაა დამუშავებული წყალბადის გათხევადებისა და შენახვის ტექნოლოგია, შექმნილია მაღალეფექტური კრიოგენული მეთოდები და გაუმჯობესებულია უსაფრთხოების ზომები. ევროპულ-ვაკუუმური თერმოიზოლირებული კრიოგენურები, სხვა ალტერნატიულ მეთოდებთან შედარებით, წყალბადის მაქსიმალური მასური სიმკვრივის მიღწევის საშუალებას იძლევა - 15-20%-ზე მეტი (მას.).

თუმცა თხევადი წყალბადის შენახვა მისი აორთქლების გამო დაკავშირებულია გარდაუვალ და საკმაოდ მნიშვნელოვან დანაკარგებთან. ამასთან წყალბადის შენახვის კრიოგენული მეთოდის ძირითადი ნაკლია მაღალი ენერგოდანახარჯები.

კრიოგენული სითხის ან შეკუმშული აირის სახით წყალბადის შენახვის ფიზიკური მეთოდები უმრავლეს შემთხვევაში არასაკმარისად ეკოეფექტურები, მოსახერხებელი და უსაფრთხოა [96].

1.7.2. წყალბადის შენახვის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდები

წყალბადის აკუმულირების უნარის მქონე ყველა მასალა პირობითად შეიძლება დაიყოს ენერჯის დაკავშირების ტიპის მიხედვით [97]. ენერჯის დაკავშირების ყველაზე დაბალი სიმტკიცით ხასიათდება წყალბადის ფიზიკური ადსორბცია, - აირადი წყალბადი ადსორბენტის ზედაპირთან ურთიერთქმედებს სუსტი დისპერსიული ვან-დერ-ვაალსის ძალებით (1-10 კჯ/მოლი) და კრიტიკულ ტემპერატურაზე მაღლა ერთ მონოფენაზე ღრმად არ ვრცელდება. ამგვარად ადსორბირებული წყალბადის შესანახ მასალებს უნდა ჰქონდეთ მაღალი ხვედრითი ზედაპირი (m^2/g). ამასთან არსებითი ადსორბციული ტევადობა მიიღწევა შემცირებულ ტემპერატურებზე [98].

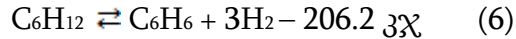
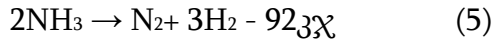
წყალბადის ცნობილ ადსორბენტებს წარმოადგენს ცეოლითები, რომლებიც ხასიათდება წყალბადის ტევადობის მცირე მნიშვნელობით - 0.3 %-მდე (მას.) ოთახის ტემპერატურაზე და 1.8 %-მდე (მას.) თხევადი აზოტის ტემპერატურასა და 1.5 მპა წნევისას [99], რაც ეჭვქვეშ აყენებს წყალბადის შენახვის არსებულ სისტემებს შორის ცეოლითების კონკურენტუნარიანობას. რამდენადმე უკეთესი მახასიათებლები აქვს ბოლო პერიოდში ფართოდ გამოკვლეულ მაღალფოროვან მეტალორგანულ მესრებს, მაგალითად, მაღალი ხვედრითი ზედაპირი მქონე ($3000 m^2/g$ -მდე) $Zn_4O[O_2C-C_6H_4-CO_2]_3$ [100].

წყალბადის ადსორბენტებს შორის მკვლევართა განსაკუთრებულ ყურადღებას იპყრობს ნახშირბადოვანი მასალები. დაბალი სიმკვრივის ნახშირბადი 7-8 %-მდე (მას.) წყალბადს შთანთქავს ~ 4 მპა წნევისა და 65-78 K ტემპერატურაზე.

XX საუკუნის ბოლოს გამოჩნდა სამეცნიერო კვლევები უფრო მაღალი ტევადობის მქონე ნახშირბადოვანი ნანომილებისა და ნანობოჭკოების შესახებ [101]. თუმცა წყალბადის შესანახად მათი გამოყენების თავდაპირველი ოპტიმიზმი არასაკმარისად დასაბუთებულია და ვერ გამოვიდა ექსპერიმენტული შედეგების ჩარჩოდან.

1.7.3. წყალბადის შენახვის ქიმიური მეთოდები

ქიმიურად ბმული წყალბადის შესანახი ყველა მასალა შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ წყალბადს და განსაზღვრულ პირობებში (მომატებული ტემპერატურა და კატალიზატორის მოქმედება) შეუძლიათ მისი გამოყოფა. მაგალითად, ამიაკის დაშლის კატალიზური რეაქცია $800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$ და უჯერი ნახშირწყალბადების ჰიდრირება-დეჰიდრირების რეაქციები:



მეორე ჯგუფს მიეკუთვნება ენერგოაკუმულირებადი ნაერთები, რომლებიც ყოველთვის არ შეიცავენ ქიმიურად ბმულ წყალბადს, მაგრამ შეუძლიათ წყალბადის გენერირება წყლით დაჟანგვის პროცესში. მაგალითად, წყლის ორთქლთან რკინის ურთიერთქმედება $550-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე:



სხვა ენერგოაკუმულირებადი ნაერთები (Al, Si და მსგავსი ელემენტები) წყლიდან წყალბადს უფრო რბილ პირობებში, ოთახის ტემპერატურაზეც კი გამოყოფენ. განსაკუთრებით პერსპექტიულია ნალღობები მეტალ-აქტივატორის დანამატებით, მაგალითად, Al-Ga. წყალბადის რეაქტორ-გენერატორში ნალღობის შედგენილობისა და პირობების ვარირებით შესაძლებელია რბილ პირობებში წყალბადის საკმაოდ სწრაფი და ადვილად მართვადი გამოყოფის მიღწევა [102]. შესაძლებელია ასევე ქიმიურად ბმული წყალბადის შემცველი ნაერთების წყლით დაშლა. მეტალთა ბინარული და კომპლექსური ჰიდრიდების წყალთან ურთიერთქმედებისას წყალბადის გამოყოფა როგორც წესი მიმდინარეობს $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე.

ქიმიურად ბმულ მდგომარეობაში (ამიაკი, მეთანოლი, ეთანოლი და სხვ.) წყალბადის შენახვისა და ტრანსპორტირების ძირითადი უპირატესობაა წყალბადის მოცულობითი შემცველობის მაღალი სიმკვრივე ($\sim 100\text{ კგ/მ}^3$). საკმაოდ მაღალია აგრეთვე წყალბადის მასური შემცველობა და დაბალია ენერგოდანახარჯები.

ქიმიურად ბმული წყალბადის შენახვისა და ტრანსპორტირების ძირითადი ნაკლია წყალბადის შესანახი საშუალების მრავალჯერადი გამოყენების სირთულე. გამონაკლის წარმოადგენს უჯერი სისტემები, რომელთათვისაც შესაძლებელია კატალიზური ჰიდრირება-დეჰიდრირების შექცევადი პროცესების რეალიზება [103].

მეტალებისა და ჰიდრიდებისათვის წყალბადის გამოსავალი წყალთან ურთიერთქმედებისას შეიძლება შეადგენდეს $10-15\%$ -ს (მას.) საწყისი მასალის მასასთან მიმართებაში. მეთოდი პერსპექტიულია წყალბადის შესანახი სისტემების შესაქმნელად, დანადგარის მასისა და წყალბადის მისაღებად გამოყენებული წყლის რაოდენობის შეზღუდვების გარეშე. პრაქტიკულ ინტერესს წარმოადგენს LiH და Al-ის ან Si-ის ნარევი LiH-თან. ამათან რეაქტორში იქმნება ტუტე არე, რომელიც ხელს უწყობს ალუმინისა და სილიციუმის ჰიდროქსიდების გახსნას. თუმცა ლითიუმის ნაერთების მაღალი ღირებულება და აღნიშნული რეაქციების დაბალი მართვადობა მათ გამოყენებას ართულებს. უფრო რეალურია წყალბადის მიღება ნატრიუმის კომპლექსური ბორ- და ალუმოჰიდრიდების წყლით დაშლით, რამდენადაც NaBH_4 , NaAlH_4 და LiH-ის წარმოების ტექნოლოგიური სქემები საკმაოდ კარგადაა დამუშავებული. თუმცა NaBH_4 -ის დაშლა მიმდინარეობს თანამდე პროდუქტების, მომწამლავი და აქროლადი ბორწყალბადების წარმოქმნით: [104]



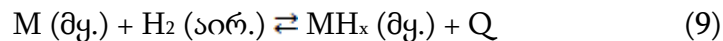
1.7.4. მეტალჰიდრიდები, როგორც წყალბადის შენახვის საშუალება

წყალბადის შენახვა-ტრანსპორტირების ზემოაღწერილი მეთოდების სერიოზულ ალტერნატივას წარმოადგენს მეტალჰიდრიდული მეთოდი.

XIX საუკუნის მეორე ნახევარში რიგი მეტალების მიერ წყალბადის მნიშვნელოვანი რაოდენობების შექცევადად შთანთქმის უნარის აღმოჩენამ მისი პრაქტიკული გამოყენების მთელი რიგი ტექნიკური იდეები განავითარა. აღნიშნული განპირობებულია სისტემის, მეტალი-წყალბადი თვისებების უნიკალური შერწყმით, მეტალის მატრიცაში წყალბადის ატომების ექსტრემალურად მაღალი მოცულობითი სიმკვრივის მიღწევის შესაძლებლობით, სამუშაო წნევისა და ტემპერატურის ფართო დიაპაზონით, წყალბადის შთანთქმის პროცესის სელექტიურობით, წყალბადით გაჯერებისას მეტალის ფიზიკური თვისებების მნიშვნელოვანი ცვლილებებით, კატალიზური აქტიურობითა და მთელი რიგი სხვა უპირატესობით [105].

წყალბადი უშუალოდ ურთიერთქმედებს მეტალების უმრავლესობასთან ბინარული ჰიდრიდების MH_x . დღეისათვის დასინთეზებულია ბინარული ჰიდრიდები პერიოდული სისტემის პრაქტიკულად ყველა მეტალისთვის VI-VIII ჯგუფის ზოგიერთი გარდამავალი მეტალის გარდა.

მეტალჰიდრიდის წარმოქმნის შექცევადი რეაქცია შესაძლოა განხორციელდეს ჰიდრიდწარმოქმნელი მეტალის (ინტერმეტალიდი) აირად წყალბადთან პირდაპირი ან ელექტროქიმიური ურთიერთქმედებით:



წყალბადის შენახვა-ტრანსპორტირებისთვის უპირატესად გამოიყენება პირველი (აირფაზური) მეთოდი, რომელიც მოიცავს მასალის ზედაპირზე წყალბადის ტრანსპორტირებას, მის ფიზიკურ ადსორბციას, წყალბადის ადსორბირებული მოლეკულების დისოციაციას და წყალბადის ატომების გადასვლას მასალის მოცულობაში მყარი ხსნარის ჩანერგვის (α - ფაზა) და შემდეგ ჰიდრიდის (β - ფაზა) წარმოქმნით.

წყალბადის ატომების კონცენტრაცია α - ფაზაში დაბალია და სტატისტიკურად ისინი განაწილებულია მეტალური მატრიცის სივრცეებში, ინარჩუნებენ რა საწყის სტრუქტურას მოცულობის მცირე (5 %-მდე) გაზრდით. β ჰიდრიდი კი ხასიათდება წყალბადის მაღალი შემცველობით ($H/M \sim 1$) მისი ატომების მოწესრიგებული განლაგებით.

აღნიშნული რეაქციის წყალბადისადმი სელექტიურობა წყალბადის აირადი მინარევებისაგან გაწმენდისა და მისი აირადი ნარევებისაგან ამოღების საშუალებას იძლევა ძვირადღირებული Pd ან Pd-Ag-ის ფილტრების გამოყენების გარეშე. ასევე დაბალწნევიანი წყალბადის სწრაფი დინამიური შთანთქმის უნარის მქონე ზოგიერთი მეტალჰიდრიდის საფუძველზე შეიქმნა დაბალი წნევების ვაკუუმ-პლაზმურ დანადგარებში წყალბადის რეგულირებადი მიწოდება-ამოქაჩვის ეფექტური სისტემები. ამგვარად, წყალბადის კომპაქტური შენახვის გარდა, მეტალჰიდრიდებს გამოყენების ფართო დამატებითი შესაძლებლობები აქვს. მათ შორის ენერგეტიკაში, მეტალურგიაში, ქიმიურ მრეწველობაში, ნავთობგადამუშავებაში, სპეციალურ ავტოსატრანსპორტო საშუალებებში და ა.შ.

ტექნოლოგიური მოქნილობის გათვალისწინებით პერსპექტიულია აღნიშნული მეთოდის გამოყენება წყალბადის შენახვის ეფექტური კომბინირებული სისტემების

შესაქმნელად. ამგვარად, წყალბადის შენახვის მეტალჰიდრიდული მეთოდი სხვა მეთოდებთან შედარებით ხასიათდება მაღალი კომპაქტურობით, უსაფრთხოებითა და შედარებით ენერგოდანაკარგებით.

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

ადსორბციული კონცენტრირების მეთოდით ზღვის წყლიდან სასარგებლო კომპონენტების (გოგირდწყალბადი, ამონიუმის და კალიუმის იონები, მეთანი) ამოსაღებად გამოყენებულ იქნა ადგილობრივი წარმოშობის: ხეკორძულას Ni-ით, 2N HCl-ით მოდიფიცირებული, ძეგვის დაუმუშავებელი ბუნებრივი კლინოპტილოლითი, ხეკორძულას მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი HNaX და სინთეზური კათიონიტი KY-2-8 და CaA.

გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის გაზრდის შესაძლებლობის დასადგენად საკვლევ ხსნარებად გამოყენებულ იქნა თბილისის ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლები (დელისი და ორთაჭალა). გოგირდწყალბადისა და სულფიდ-იონების რაოდენობა განსაზღვრულ იქნა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით (N,N დიმეთილ-*n*-ფენილდიამინით) და იოდმეტრული მეთოდით, რომლის დროსაც სამუშაოდ გამოყენებულ იქნა ნატრიუმის თიოსულფატისა და იოდის ხსნარები.

შერჩეულ კლინოპტილოლითებზე ამონიუმისა და კალიუმის იონების ადსორბციის-უნარიანობის შესწავლის მიზნით გამოყენებულ იქნა მოდელოზური ხსნარები (50 მლ) ამონიუმის და კალიუმის იონების საწყისი შემცველობით 34 მგ/ლ და 400 მგ/ლ შესაბამისად. ამონიუმის მარილი განისაზღვრა გატიტრის მეთოდით, კალიუმის ანალიზი კი განხორციელდა ატომურ-ადსორბციული მეთოდით ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრზე.

მეთანის ადსორბციისა და დესორბციის კვლევებში გამოყენებულ იქნა გრავიმეტრიული მეთოდი.

მემბრანული მეთოდების გამოყენებით სულფიდ-იონების კონცენტრაციის გაზრდის მიზნით გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალური უჯრედის დასამზადებლად გამოყენებულ იქნა RALEX ფირმის ანიონური RALEX AMH-PES 09-52, RALEX AM-PAD 08-17 და კათიონური RALEX CM-PAD 08-249 მემბრანები. კათიონურ მემბრანად გამოყენებულ იქნა აგრეთვე Nafion N-115.

ელექტროდ-კატალიზატორად გამოყენებულ იქნა მრავალკომპონენტიანი მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორი (ფართობი 272 სმ²), რომლის შედგენილობა დადგენილ იქნა რენტგენოფლუორესცენტული ანალიზატორის საშუალებით. ელექტროლიტებისათვის გამოყენებულ იქნა Na₂S-ის შემცველი ხსნარი უფონოდ, Na₂S-ის შემცველი ხსნარი Na₂SO₄-ის ფონით, Na₂S-ის შემცველი ხსნარი ფონით - Na₂SO₄ + NaCl, Na₂S-ის შემცველი შავი ზღვის წყალი. დენის ძალის გასაზომად გამოყენებულ იქნა ამპერმეტრი და ვოლტმეტრი. ხსნარების არე განსაზღვრულ იქნა pH-მეტრით.

იონგაცვლითი პროცესი განხორციელდა სტატიკური მეთოდით, - იონგამცვლელს ათავსებენ საკვლევ ხსნარში მუდმივი მორევის პირობებში და აყოვნებენ წონასწორობის დამყარებამდე. ხსნარს სორბენტისაგან აცალკევებენ და ატარებენ ხსნარის (ელუატის) ანალიზს, რომლის შედეგებით ადგენენ მრუდს და საზღვრავენ იონების დაყოფის ფაქტორს.

გოგირდწყალბადი რაოდენობრივად განისაზღვრება ფორმულით:

$$C_{H_2S} = \frac{(VN - V_1 N_1) \cdot 17 \cdot 1000}{V_2} \quad (5)$$

სადაც, V და N - I₂-ის ხსნარის მოცულობა (მლ) და ნორმალობა შესაბამისად; V₁ და N₁ - Na₂S₂O₃-ის ხსნარის მოცულობა და ნორმალობა შესაბამისად; V₂ - საკვლევ წყლის მოცულობა (მლ); 17 - 1 მლ I₂-ის შესაბამისი H₂S-ის ექვივალენტური რაოდენობა (მგ).

ადსორბციის სიდიდე a (მგ/გრ) გამოითვლება ფორმულით:

$$\alpha = \frac{V_0(C_0 - C_1)}{m} \cdot 1000 \quad (6)$$

სადაც, V_0 არის ხსნარის მოცულობა, მლ; C_0 - ხსნარის საწყისი კონცენტრაცია, მგ/ლ; C_1 - ხსნარის კონცენტრაცია ადსორბციის შემდეგ, მგ/ლ; m - ადსორბენტის მასაა, გ.

ადსორბენტის კონცენტრაციების ეფექტურობა (E , %) ანუ H_2S -ის ამოღების ხარისხი განისაზღვრება ფორმულით:

$$E = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

სადაც, C_0 - ხსნარის საწყისი კონცენტრაციაა (მგ/ლ); C_1 - ხსნარის კონცენტრაცია ადსორბციის შემდეგ (მგ/ლ).

კათიონური მემბრანის „Nafion N-115“ დამუშავება

კათიონურ მემბრანას „Nafion N-115“ ამორებენ ზედა ფენას, 1 საათის განმავლობაში აყოვნებენ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე 3 %-იან H_2O_2 -ში, რეცხავენ დისტილატში და ტოვებენ მასში ორი საათის განმავლობაში, შემდეგ ერთ საათის განმავლობაში ათავსებენ შემთბარ $0.5\text{M } H_2SO_4$ -ში და 2-3-ჯერ რეცხავენ $80-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -იან დისტილირებულ წყალში. დამუშავებული კათიონური მემბრანა „Nafion N-115“ ინახება დისტილატში.

3. შედეგები და მათი განსჯა

შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული გოგირდწყალბადი შეიძლება იქცეს ალტერნატიული ენერჯის წყაროდ. კერძოდ, მისგან შეიძლება მიღებულ იქნას ეკოლოგიურად სუფთა საწვავი, წყალბადი. შავ ზღვაში არსებული გოგირდწყალბადი ენერჯის ტრადიციული წყაროების მნიშვნელოვანი ალტერნატივაა მისგან ენერჯის საწარმოებლად, რაც შესაბამისად დადებითად აისახება ზღვისპირა ქვეყნების ეკონომიკასა და ეკოლოგიაზე.

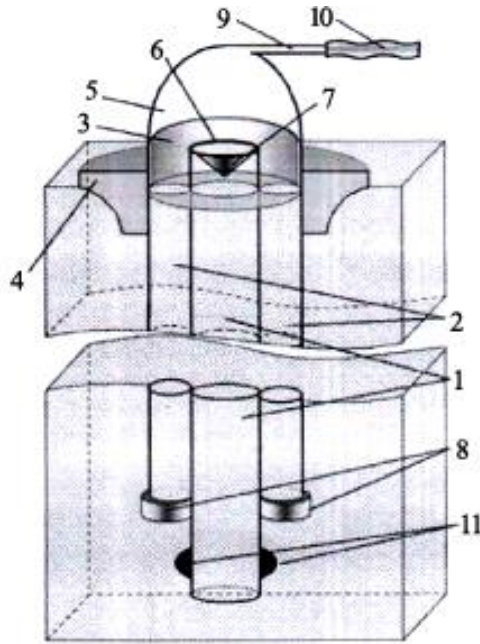
აღნიშნული ამოცანის განსახორციელებლად საჭიროა სხვადასხვა ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გაერთიანება კომპლექსურ კვლევებში. კერძოდ, საყურადღებოა შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან სასარგებლო კომპონენტების ამოღების ეფექტური მეთოდის შერჩევა; შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან კალიუმისა და ამონიუმის იონების გამოყოფა; შავი ზღვის წყლებიდან ამოღებული სასარგებლო კომპონენტებისგან წყლის მოშორება; სპეციფიკური სელექტიურობის, ეფექტური გამტარიანობის მქონე ხელმისაწვდომი და მდგრადი დამყოფი მასალების შერჩევა; აირთა ნარევების მინიმალური ენერგოდანახარჯებით ეფექტური დაყოფა; შავი ზღვის წყლებიდან ამოღებული სასარგებლო ნედლეულის (CH_4 , K^+ , NH_4^+ , H_2S) კონცენტრაციების გაზრდის შესაძლებლობის დადგენა; მიღებული წყალბადის ტექნიკური და ეკონომიური თვალსაზრისით ეფექტური შენახვის მეთოდების შერჩევა.

3.1. შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან ამოღებული აირადი ნარევების

განცალკევება და დაყოფა სორბციული მეთოდებისა და მემბრანული ტექნოლოგიების გამოყენებით

შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან ჩვეულებრივი მილსადენის გამოყენებით გოგირდწყალბადის ამოღების და შემდგომ მისი ელემენტებად დაყოფის მეთოდი ეფუძნება ბუნებრივი წყალსაცავების სიღრმეებიდან ზედაპირზე H_2S -ის შემცველი წყლის ამოღებას, რომელსაც ზღვის ზედაპირზე და მიმღებ უბანში არსებული ჰაერის წნევითა სხვაობა განაპირობებს [25].

გახსნილი აირების შემცველი ღრმა წყლების შავი ზღვის ზედაპირზე ამოსატანი დანადგარი (სურ. 5) წარმოადგენს ვერტიკალურ და წყალგამტარ მილსადენს, რომელიც აღჭურვილია ხუფით ან საქშენი ძაბრით და დამაგრებულია ტივტივაზე. აღნიშნული დანადგარი ზედაპირული ტალღების განახლებად ენერჯიას იყენებს და უზრუნველყოფს გახსნილი აირების შემცველი ღრმა წყლის ეფექტურ ამოღებას წყალსატევის ზედაპირზე და გარემოს ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესებას ენერჯის ტრადიციული წყაროების გამოყენების გარეშე [106, 107].



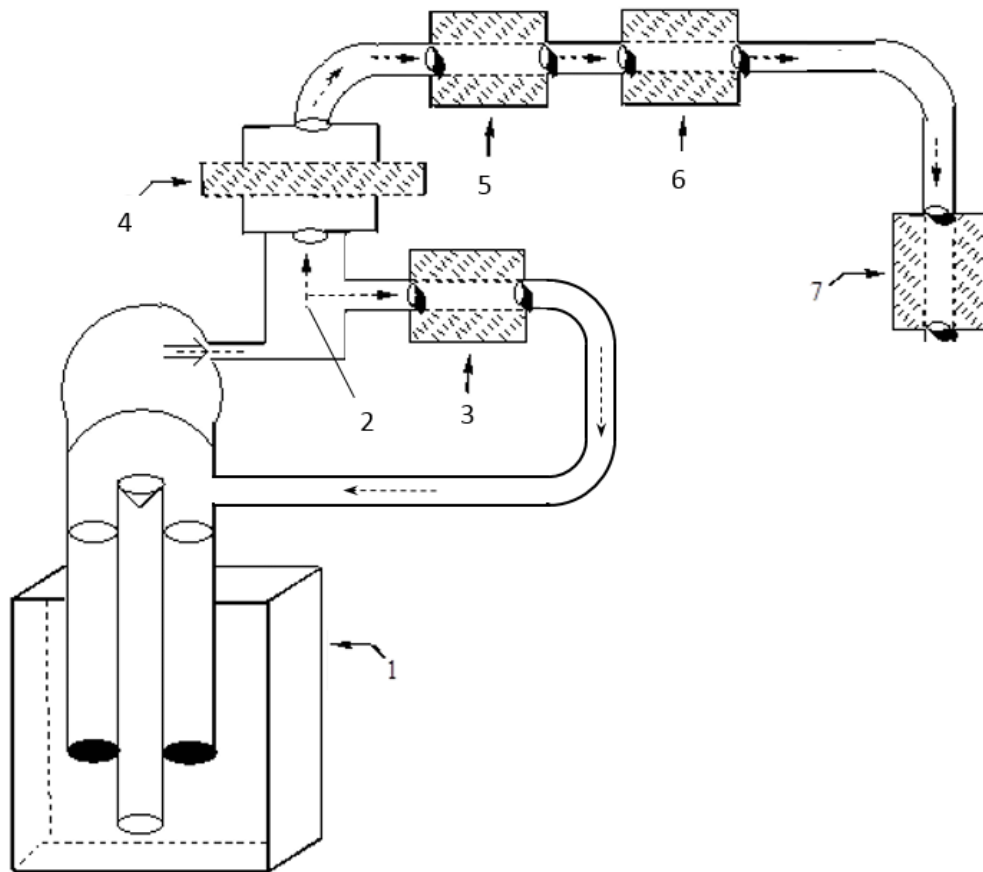
სურათი 5. შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან ზედაპირზე აირთა ნარევების ამოსატანი დანადგარი

1 - ვერტიკალური წყლის ამოსაქაჩი მილსადენი, 2 - წყალგამტარი მცირე მილსადენი, 3 - ცილინდრული ხუფი, 4 - ტივტივა, რომელზეც დამაგრებულია მილსადენი და ხუფი, 5 - რეზერვუარის ზედა სფერული ხუფი, 6 - შუასადები რგოლი, 7 - სარქველი, 8 - დადებითი შემცვლელი ძალის მქონე ხუფი, 9 - მილსადენის განშტოება, 10 - გაზის გამომყოფი შლანგი, 11 - მილსადენის ვერტიკალური მდგომარეობის უზრუნველმყოფი სიმძიმე.

შავ ზღვაში აირთა ნარევების ამოსატან სპეციალურ დანადგარს ვერტიკალურად, სტატიკურ მდგომარეობაში (წყლის მშვიდი დინებისას) ათავსებენ. ვერტიკალური წყლის ამოსაქაჩი (1) და წყალგამტარი მილსადენები (2) ბოლომდე, ტივტივამდე (4) ივსება წყლით. დანადგარის ზღვის ტალღებიდან ამოტანისას ამოსაქაჩი მილსადენის (1) სარქველი (7) იხურება და თავსდება შუასადებ რგოლზე (6), რის შედეგადაც ვერტიკალურ წყლის ამოსაქაჩ მილსადენში (1) წყალი კავდება და თანდათან მისი დონე ზღვის წყლის დონეს აჭარბებს. ამასთან, იქმნება დამატებითი ჰიდროსტატიკური წნევა დინამიკურ და სტატიკურ დონეებს შორის, ხუფი (8) ავტომატურად იღება და ცილინდრულ ხუფში (3) არსებული წყალი კვლავ სიღრმეებში ბრუნდება. ცილინდრული ხუფიდან (3) მასში გახსნილი აირების ნარჩენებიანი წყალი, რომლითაც მანამდე ავსებულ იქნა რეზერვუარი (5) ვერტიკალური მილსადენით (1), ქვემოთ მიემართება წყალგამტარი მილსადენების (2) მეშვეობით.

წყლის ამოსაქაჩი ათი მილსადენის მქონე აირთა ნარევების ამოსატანი სპეციალური დანადგარების ბლოკის მეშვეობით ენერჯის ტრადიციული წყაროების გამოყენების გარეშე, ტალღების ენერჯის ხარჯზე, დღე-ღამეში შესაძლებელია 1.75 ტ აირადი გოგირდწყალბადის მიღება. ამგვარად, აღნიშნული მეთოდით აირების სამრეწველო მასშტაბებით მოპოვება პერსპექტიულია [108].

შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან ამოღებული აირადი ნარევების განცალკევებისა და დაყოფისათვის ეფექტურია მემბრანული ტექნოლოგიებისა და სორბციული მეთოდების გამოყენება.



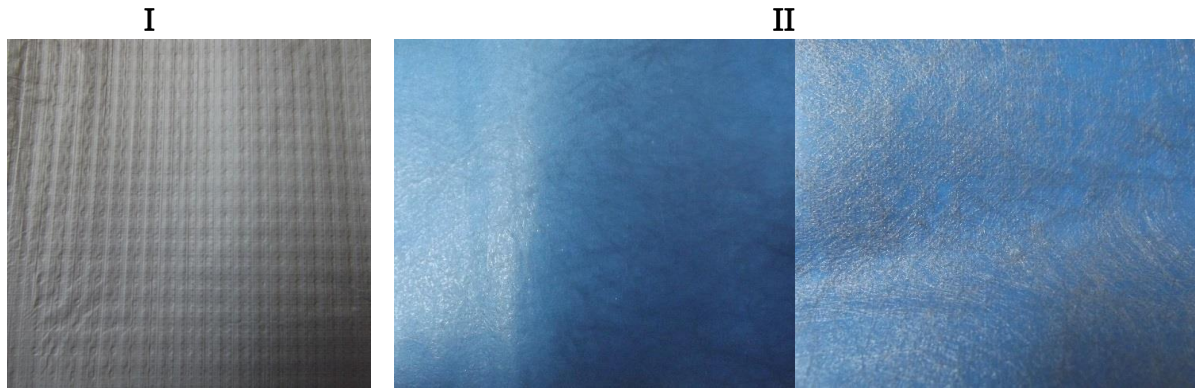
სურათი 6. შავი ზღვის სიღრმისეული წყლებიდან აირადი ნარევების განცალკევებისა და დაყოფის სქემა სორბციული მეთოდებისა და მემბრანული ტექნოლოგიების გამოყენებით

1 - შავი ზღვის სიღრმიდან წყლის ამოსაღები დანადგარი; 2 - შავი ზღვის სიღრმიდან ამოღებული წყალი აირთა ნარევით (H_2 , CH_4 , K^+ , NH_4^+ , H_2S); 3 - ცეოლითური მოდული K^+ და NH_4^+ -ის ადსორბციისათვის; 4 - მემბრანული მოდული წყლისგან აირთა ნარევების განცალკევებისთვის (H_2 , CH_4 , H_2S); 5 - მემბრანული მოდული წყალბადის ადსორბციისათვის; 6 - მემბრანულ/ცეოლითური მოდული მეთანის ადსორბციისათვის; 7 - მემბრანულ/ცეოლითური მოდული გოგირდწყალბადის ადსორბციისათვის.

შესწავლილ იქნა Du Pont-ის ფირმის წარმოების სხვადასხვა სახის მემბრანაში H_2S და CH_4 შეღწევადობა სპეციალურად დამზადებული უჯრედის გამოყენებით. ამ მიზნით შერჩეულ იქნა მემბრანები შემდეგი მახასიათებლებით (სურ. 7):

I - პოლიეთილენის მემბრანა 1520B: 100 % პოლიეთილენი, წყალგაუმტარობა - 2 მ, სიმკვრივე - 85 გ/მ².

II - პოლიოლეფინის მემბრანა 8327 AD VCL: 100 % პოლიპროპილენი & ეთილენის ბუთილაკრილატი, წყალგაუმტარობა - 5 მ, სიმკვრივე - 108 გ/მ².



სურათი 7. Du Pont-ის ფირმის წარმოების წარმოების სხვადასხვა ტიპის მემბრანა

ექსპერიმენტული შედეგების ანალიზიდან ჩანს, რომ პოლიეთილენის მემბრანა 1520B კარგად ატარებს H_2S და CH_4 -ს და არ ატარებს წყალს, ხოლო პოლიოლეფინის მემბრანა 8327 AD VCL შედარებით ნაკლებად ატარებს გოგირდწყალბადისა და მეთანის აირებს, ვიდრე პოლიეთილენის მემბრანა 1520B.

ამგვარად, ჩატარებული კვლევებით დადგენილ იქნა, რომ შერჩეული Du Pont-ის ფირმის წარმოების მემბრანები წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას შავი ზღვის წყლებიდან ამოტანილი აირთა ნარევებისგან (H_2S , CH_4) წყლის ეფექტური მოცილებისათვის.

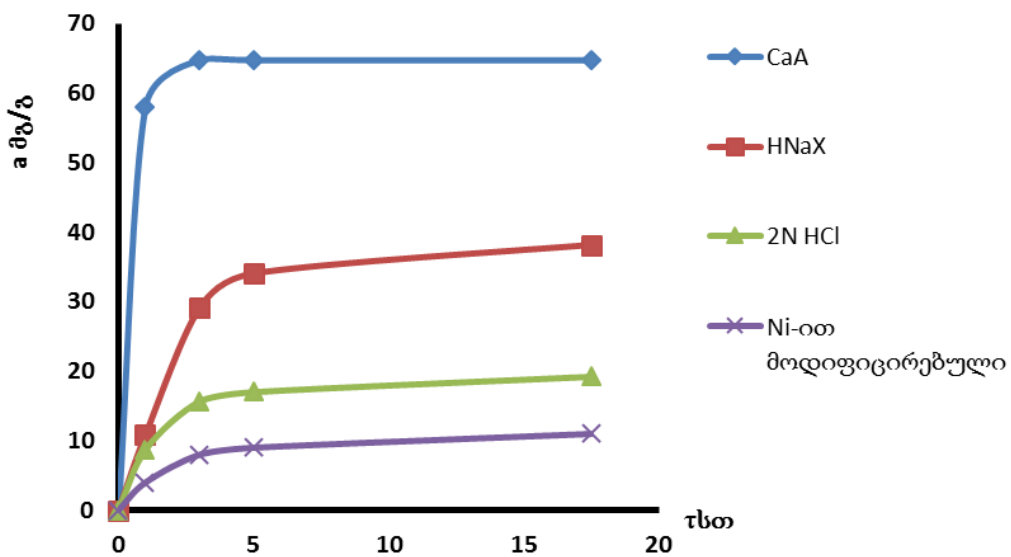
3.2. მეთანის ადსორბციისა და დესორბციის შესწავლა

ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლითებზე

წინასწარ ჩატარებული ცდების შედეგად დადგენილ იქნა, რომ მეთანი პრაქტიკულად არ ადსორბირებს გამოუმუშოვ ცეოლითებზე, ამიტომ მეთანის ადსორბციის შესწავლა განხორციელდა წინასწარ გამომშრალ ხეკორძულას Ni-ით, 2N HCl-ით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ კლინოპტილოლითზე, ხეკორძულას მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლით HNaX-ზე და სინთეზურ ცეოლითებზე (CaA, კათიონიტი KY-2-8). კვლევებში გამოყენებულ იქნა გრავიმეტრიული მეთოდი. ოთახის ტემპერატურაზე განსაზღვრული ტევადობის მოცულობაში თავსდებოდა წინასწარ დესორბირებული და აწონილი ცეოლითი. თავდაპირველად სისტემაში იქმნება ვაკუუმი, ხოლო შემდეგ ხდება გადართვა მეთანის ბალონზე და გარკვეულ წნევამდე მიეწოდება აირი. შესწავლილ იქნა CH_4 -ის ადსორბციის სიჩქარე ცეოლითებზე (მგ/გ; $25^{\circ}C$, $V=1$ ლ, $P=780$ მმ.ვწყ.სვ.) [109]. ცხრილში 7 და ნახაზზე 3 მოცემულია ადსორბირებული მეთანის რაოდენობის დამოკიდებულება დაყოვნების დროზე.

ცხრილი 7. CH₄-ის ადსორბციის (a, მგ/გ) სიჩქარე ცეოლითებზე t = 25 °C
(საწყისი პირობები V =1 ლ, P = 780 მმ.ვწ.სვ.)

კლინოპტილოლითი	τ, სთ			
	1	3	5	18
CaA	58.00	64.67	64.67	64.67
ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	8.00	9.00	9.50	10.99
ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	8.73	15.65	17.06	19.21
ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX	10.89	29.04	35.10	38.11
კათიონიტი KY-2-8	0.00	0.00	0.00	0.00



ნახაზი 3. CH₄-ის ადსორბციის (a მგ/გ) სიჩქარე ცეოლითებზე t = 25°C

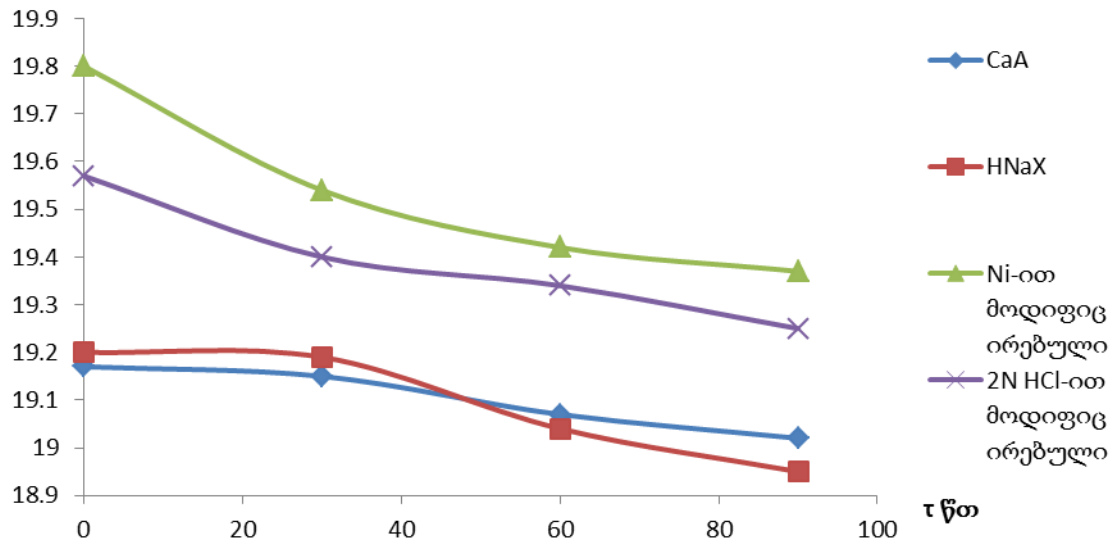
დადგენილია, რომ მეთანის მიმართ მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება სინთეზური ცეოლითი CaA, ხოლო კათიონიტზე KY-2-8 მეთანი საერთოდ არ ადსორბირებს.

სამუშაოს შემდეგ ეტაპზე შესწავლილ იქნა ზემოაღნიშნულ გამოცდილ ცეოლითებზე მეთანის დესორბცია და ნამუშევარი ცეოლითების შემდგომი ადსორბციის უნარი. ამ მიზნით მეთანით ადსორბირებული სხვადასხვა ცეოლითს ათავსებენ საშრობ კარადაში 180 °C-ზე და საზღვრავენ ნიმუშის მასის ცვლილებას სხვადასხვა დროში. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილში 8 და ნახაზზე 4.

ცხრილი 8. მეთანის დესორბცია დროში (180 °C)

ცეოლიტები	τ, წთ			
	ცეოლიტის მასა დესორბციამდე, გ	ცეოლიტის მასა დესორბციის შემდეგ, გ		
		30	60	90
CaA	19.17	19.15	19.07	19.02
ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლიტი	19.8	19.54	19.42	19.37
ხეკორძულას 2N HCl- ით მოდიფიცირებული ცეოლიტი	19.57	19.4	19.34	19.25
ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლიტი HNaX	19.2	19.19	19.04	18.95

მ გ.



ნახაზი 4. მეთანის დესორბციის სიჩქარე

დესორბირებული ცეოლიტების მეთანის მიმართ შემდგომი ადსორბციის უნარის შესწავლის მიზნით ექსპერიმენტები განმეორდა დესორბციამდე ცდების ანალოგიური სქემით. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 9.

ცხრილი 9. CH₄-ის ადსორბციის სიდიდე მოდიფიცირებულ და სინთეზურ ცეოლითებზე დესორბციის შემდეგ (180 °C, τ = 1.5 სთ)

№	ცეოლითების დასახელება	დაყოვნების დრო, სთ	CH ₄ -ის მასა ადსორბციის შემდეგ, გ	ადსორბციის სიდიდე α, მგ/გ
1	CaA	18	0.55	28.8
2	ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX	18	0.3	15.75
3	ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	18	0.27	14
4	ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	18	0.41	21.14

ნაჩვენებია, რომ დესორბირებული ცეოლითები ადსორბციულ თვისებებს ინარჩუნებენ, მაგრამ ხდება მათი წონისა და ადსორბციის უნარის შემცირება. ამასთან, დესორბციის შემდეგ მოდიფიცირებული ცეოლითები მნიშვნელოვნად ჩამოუვარდება სინთეზურ ცეოლითს (CaA) მეთანის შემდგომი ადსორბციის უნარით. ამ მხრივ შედარებით მაღალია Ni-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულას კლინოპტილოლითის ადსორბციის უნარი.

3.3. ამონიუმის და კალიუმის იონების ადსორბციის უნარიანობის შესწავლა ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლითებზე

შავი ზღვა სხვადასხვა მნიშვნელოვანი მინერალური ნედლეულის შემცველობის გამო საინტერესო ობიექტს წარმოადგენს კვლევებისთვის. ტუტე და ტუტემიწათა მეტალები შავი ზღვის წყალში გახსნილ მდგომარეობაში იმყოფება, რაც აადვილებს მათ მოპოვებას და შემდგომში სასუქების წარმოებაში გამოყენებას. ზღვის წყალში კალიუმი ნატრიუმთან და მაგნიუმთან ორმაგი მარილების სახითაა, ამიტომ მისი ნაერთების ამოღება, გამოყოფა და კონცენტრირება ზღვის წყლიდან ქიმიურად და ტექნოლოგიურად რთული პრობლემაა. ცეოლითები უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების, კერძოდ, შერჩევითი ადსორბციის და იონგაცვლითი უნარიანობის, აგრეთვე შედარებით დაბალი ღირებულების გამო, ფართოდ გამოიყენებიან შავი ზღვის წყალში გახსნილი კათიონების მოპოვების მთელი რიგი ტექნოლოგიური ამოცანების გადასაჭრელად.

შესწავლილ იქნა ადგილობრივ კლინოპტილოლითზე (ხეკორძულა, ძეგვი) ამონიუმის იონების ადსორბცია. ექსპერიმენტი ტარდებოდა სტატიკურ პირობებში. დადგენილ იქნა მოცემული ცეოლითების მოცულობითი ტევადობა ამონიუმის იონების მიმართ.

კვლევა ჩატარებულ იქნა ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებულ კლინოპტილოლითზე, მოდიფიცირებულ ცეოლით HNaX-ზე და ძეგვის დაუმუშავებელ კლინოპტილოლითზე. საკვლევად გამოყენებულ იქნა მოდელოზური ხსნარები სადაც

ამონიუმის იონის საწყისი კონცენტრაცია შეადგენდა 34 მგ/ლ. ცეოლითის ფრაქციის ზომა კი 0.25 მმ. ადსორბენტის მასაა - 0.5 გ, ხსნარის მოცულობა - 50 მლ. დავადგინეთ ამონიუმის იონების ადსორბციის ცვლილება დროში გატიტვრის მეთოდით. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრილებში 10-12 და ნახაზზე 5.

ცხრილი 10. ამონიუმის იონის ადსორბცია ძეგვის დაუმუშავებელ ცეოლითზე

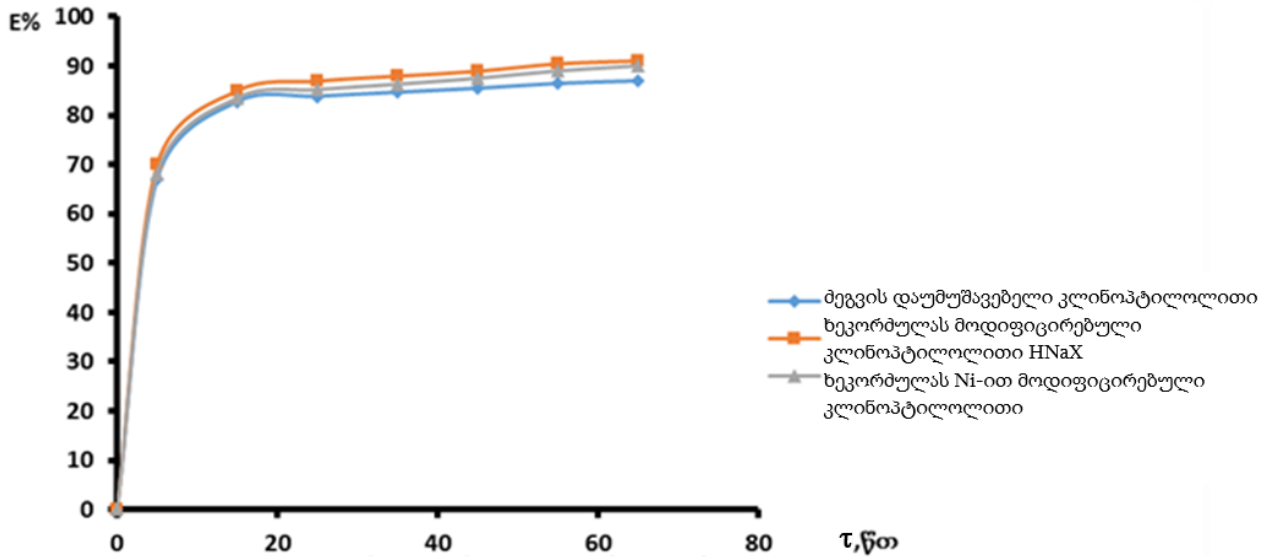
№	დრო, წთ	C, მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	5	11.2	2.28	67
2	15	5.85	2.82	82.7
3	25	5.5	2.85	83.8
4	35	5.23	2.88	84.6
5	45	4.94	2.9	85.4
6	55	4.52	2.94	86.4
7	65	4.47	2.95	86.9

ცხრილი 11. ამონიუმის იონის ადსორბცია მოდიფიცირებულ ცეოლითზე HNaX

№	დრო, წთ	C, მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	5	10.2	2.38	70
2	15	5.1	2.89	85
3	25	4.42	2.96	87
4	35	4.08	2.99	88
5	45	3.74	3.02	89
6	55	3.23	3.07	90.5
7	65	3.06	3.1	91.1

ცხრილი 12. ამონიუმის იონის ადსორბცია Ni-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითზე

№	დრო, წთ	C, მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	5	10.88	2.3	68
2	15	5.61	2.8	83.5
3	25	5.03	2.89	85.2
4	35	4.66	2.93	86.3
5	45	4.25	2.97	87.5
6	55	3.74	3.03	89
7	65	3.4	3.06	90



ნახაზი 5. ამონიუმის იონის ამოღების ხარისხი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ცეოლითებით ($C_0 = 34$ მგ/ლ, $m_0 = 0.5$ გ, $V_0 = 50$ მლ)

ექსპერიმენტის შედეგების საფუძველზე დადგენილია, რომ გამოყენებულ ცეოლითებს შორის ყველაზე დიდი მოცულობითი ტევადობა ამონიუმის იონების მიმართ აქვთ: ხეკორძულას მოდიფიცირებულ ცეოლითს HNaX (3.1 მგ/გ) და ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითს (3.06 მგ/ლ).

ზღვის წყლიდან მეტალების ამოღების ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს ადსორბციული კონცენტრირება. ზღვის წყლიდან კალიუმის იონების ამოღების ადსორბციული კონცენტრირების მეთოდში გამოყენებულ იქნა ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითები, კერძოდ, ხეკორძულას Ni-ით, 2N HCl-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი, მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX, მეგვის დაუმუშავებელი კლინოპტილოლითი და კათიონიტი KY-2-8. ექსპერიმენტისთვის გამოყენებულ იქნა მოდელური ხსნარები (50 მლ) კალიუმის იონის საწყისი შემცველობით 400 მგ/ლ, ადსორბენტის მასა - 0.5 გ. კალიუმის ანალიზი განხორციელდა ატომურ-ადსორბციული

მეთოდით ატომურ-აბსორბციულ სპექტროფოტომეტრზე C-115. ექსპერიმენტის შედეგები მოტანილია ცხრილებში 13-16 და ნახაზზე 6.

ცხრილი 13. კალიუმის იონის ადსორბცია კათიონიტ KY-2-8 - ზე
 $C_0 = 400$ მგ/ლ (K^+); $m_0 = 0.5$ გ; $V_0 = 50$ მლ

№	დრო / წთ	C_k^+ , მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	15	220	18	45
2	30	200	20	50
3	45	200	20	50
4	60	200	20	50
5	75	200	20	50
6	90	200	20	50

ცხრილი 14. კალიუმის იონის ადსორბცია ნიკელით მოდიფიცირებულ ხეკორძულას ცეოლითზე და 2N HCl-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითზე
 $C_0 = 400$ მგ/ლ (K^+); $m_0 = 0.5$ გ; $V_0 = 50$ მლ

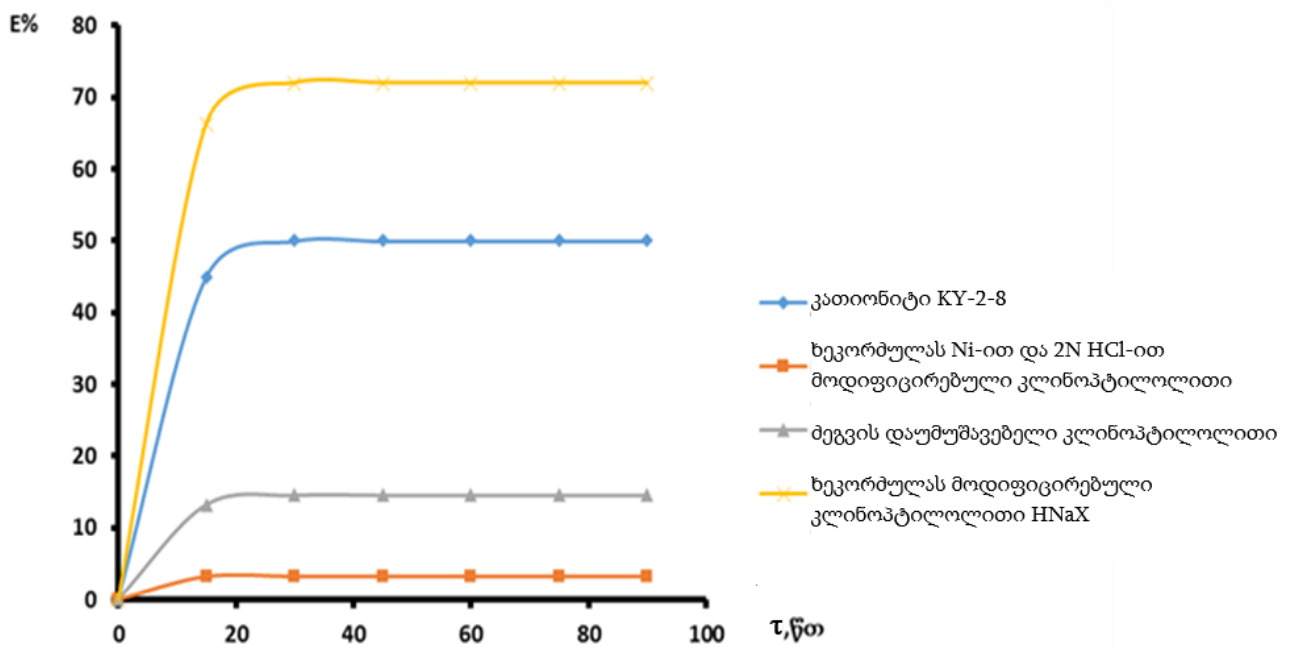
№	დრო / წთ	C_k^+ , მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	15	387	1.3	3.25
2	30	387	1.3	3.25
3	45	387	1.3	3.25
4	60	387	1.3	3.25
5	75	387	1.3	3.25
6	90	387	1.3	3.25

ცხრილი 15. კალიუმის იონის ადსორბცია ძეგვის დაუმუშავებელ ცეოლითზე
 $C_0 = 400$ მგ/ლ (K^+); $m_0 = 0.5$ გ; $V_0 = 50$ მლ

№	დრო / წთ	C_k^+ , მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	15	347.2	5.8	13.2
2	30	342	5.8	14.5
3	45	342	5.8	14.5
4	60	342	5.8	14.5
5	75	342	5.8	14.5
6	90	342	5.8	14.5

ცხრილი 16. კალიუმის იონის ადსორბცია მოდიფიცირებულ ცეოლით HNaX-ზე
 $C_0 = 400$ მგ/ლ (K^+), $m_0 = 0.5$ გ; $V_0 = 50$ მლ

№	დრო / წთ	C_k^+ , მგ/ლ	a, მგ/გ	E, %
1	15	114.8	26.52	66.3
2	30	112	28.8	72
3	45	112	28.8	72
4	60	112	28.8	72
5	75	112	28.8	72
6	90	112	28.8	72



ნახაზი 6. კალიუმის იონის ამოღების ხარისხი ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ცეოლითებით ($C_0 = 400$ მგ/ლ, $m_0 = 0.5$ გ, $V_0 = 50$ მლ)

ექსპერიმენტების შედეგებმა აჩვენა, რომ შერჩეული ცეოლითებიდან ყველაზე დიდი მოცულობითი ტევადობა (28.8 მგ/გ) კალიუმის იონების მიმართ აქვს ხეკორძულას მოდიფიცირებულ ცეოლითს HNaX.

3.4. სორბციული მეთოდებისა და ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებში გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის გაზრდის შესაძლებლობის დადგენა

სამუშაოს პირველი ეტაპი ითვალისწინებს წყლის ამოტუმბვას შავი ზღვის სიღრმის ისეთი უბნებიდან, სადაც სულფიდის კონცენტრაცია შედარებით მაღალია. ასევე შერჩეულ ბუნებრივ და ხელოვნურ ცეოლითებზე ამოტუმბული ბუნებრივი გოგირდ-შემცველი წყლებიდან გოგირდწყალბადის ადსორბციის შესაძლებლობის დადგენა

მასში სულფიდის უფრო მაღალი კონცენტრაციების მისაღებად გოგირდწყალბადში დაგროვილი ენერჯის გამოყენების მიზნით.

ზღვის წყლიდან ადსორბციული კონცენტრირების მეთოდით სასარგებლო კომპონენტების, კერძოდ, გოგირდწყალბადის ამოღების მიზნით, ჩატარებულ იქნა კვლევები ადგილობრივი წარმოშობის: ხეკორძულას Ni-ით, 2N HCl-ით მოდიფიცირებული, ძეგვის დაუმუშავებელი ბუნებრივი კლინოპტილოლითის, მოდიფიცირებულ ცეოლით HNaX-ისა და სინთეზური კათიონიტის KY-2-8 გამოყენებით (სურ. 8).



Ni-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი



2N HCl-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი



KY-2-8



მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი HNaX



ძეგვის დაუმუშავებელი კლინოპტილოლითი



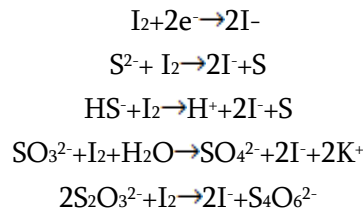
CaA

სურათი 8. შერჩეული ბუნებრივი და ხელოვნური ცეოლითები

კვლევებში გამოყენებული ადგილობრივი წარმოშობის კლინოპტილოლითის ძეგვის და ხეკორძულას ქიმიური შემადგენლობაა (%): SiO_2 -59.91; Al_2O_3 -12.60; TiO_2 -0.37; Fe_2O_3 -4.50; MgO -1.4; Na_2O -1.57; K_2O -1.52; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -8.4. კლინოპტილოლითის სიმკვრივე - 2.11 გრ/სმ³, ზღვრული ადსორბციული მოცულობა წყლის მიმართ - 0.152 სმ³/გრ, ფორების ეფექტური რადიუსი (შემავალი ფანჯრების ზომა) - 4Å.

საკვლევ ხსნარებად გამოყენებულ იქნა თბილისის ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლები. დელისის წყალში გოგირდწყალბადის შემცველობა შეადგენდა 4.76÷6.8 მგ/ლ, pH = 9.65; ხოლო ორთაჭალის წყალში - 20.22÷22.1 მგ/ლ, pH = 8.85. გოგირდწყალბადისა და სულფიდ-იონების რაოდენობა განსაზღვრულ იქნა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით (N,N დიმეთილ-*n*-ფენილდიამინით) და იოდმეტრული მეთოდით, სტატიკურ პირობებში, ერთნაირი კონცენტრაციისა და მოცულობის ხსნარებზე ჰერმეტიკულად დახურულ ჭურჭელში თანაბარი წონის ცეოლითებზე [110].

იოდომეტრულ მეთოდს იყენებენ როგორც დამჟანგავების, ისე აღმდგენლების განსასაზღვრავად, რადგან ამ სისტემის ჟანგითი პოტენციალი საშუალო ადგილს იკავებს ძლიერი დამჟანგავების და ძლიერი აღმდგენლების პოტენციალთა მნიშვნელობებს შორის. იოდომეტრული განსაზღვრისას ადგილი აქვს შემდეგ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებს:



ერთნაირი მოცულობის კოლბაში დელისის გოგირდიან წყალში ($C_0 = 5.1$ მგ/ლ H_2S) მოთავსებულ იქნა შერჩეული, თანაბარი წონის 5 სახეობის ცეოლითი. 48 სთ-ის შემდეგ ჩატარებულ იქნა ანალიზი ხსნარში H_2S შემცველობაზე, გამოთვლილ იქნა ადსორბციის სიდიდე და H_2S -ის ამოღების ხარისხი (ცხრ. 17).

ცეოლითების ადსორბციული ტევადობის დასადგენად ნამუშევარი ხსნარი იცვლება ახლით ($C_0 = 6.8$ მგ/ლ) და ყოვნდება 48 საათის განმავლობაში (ცხრ. 18).

ცხრილი 17. ცეოლითებით გოგორდწყალბადის ადსორბცია დელისის გოგორდშემცველი წყლიდან ($C_0 = 5.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 250$ მლ; $m = 40$ გ)

№	ცეოლითების დასახელება	pH ექსპერიმენტის შემდეგ	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, ადსორბციის შემდეგ, C_1 , მგ/ლ	ადსორბციის სიდიდე α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E, %
1	ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	3.15	48	0.68	0.0276	86.7
2	ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX	7.65	48	0.68	0.0276	86.7
3	ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	3.5	48	0.85	0.0265	83.3
4	ძეგვის დაუმუშავებელი ცეოლითი	8.5	48	2.55	0.0164	50
5	კათიონიტი KY-2-8	2.1	48	0.68	0.0276	86.7

ცხრილი 18. გოგირდწყალბადის ადსორბცია (48 სთ-ის განმავლობაში ნამუშევარი)
 ცეოლითებით დელისის გოგირდშემცველი წყლიდან
 ($C_0 = 6.8$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 250$ მლ; $m = 40$ გ)

№	ცეოლითების დასახელება	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	48	0	0.0382	100
2	ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX	48	0.68	0.0352	90
3	ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	48	0.17	0.0368	97.7
4	ძეგვის დაუმუშავებელი ცეოლითი	48	1.36	0.323	80
5	კათიონიტი KY-2-8	48	0	0.0473	100

როგორც ცხრილებიდან ჩანს, H_2S ხასიათდება კარგი ადსორბციული ტევადობით შერჩეულ ცეოლითებზე. გამოცდილი ცეოლითებიდან მოდიფიცირებული ცეოლითებისა და ხელოვნური კათიონიტის KY-2-8 ამოღების ხარისხი H_2S -ის მიმართ (E) 83.3-86.7 %-ია, შედარებით ნაკლები ეფექტურობა აქვს ძეგვის დაუმუშავებელ კლინოპტილოლითს ($E = 50\%$) (ცხრ. 17). ექსპერიმენტებმა აგრეთვე აჩვენა, რომ ნამუშევარი ცეოლითების ადსორბციის უნარი და შესაბამისად, H_2S -ის ამოღების ხარისხი იზრდება, კერძოდ, მოდიფიცირებული და ხელოვნური ცეოლითებისათვის H_2S -ის ამოღების ხარისხი 90-100 %-ია, ხოლო ძეგვის დაუმუშავებელი ცეოლითისათვის - 80 % (ცხრ. 18). ადსორბციის ჯამური დროის, 96 საათის განმავლობაში, ადსორბენტად Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითისა და კათიონიტის KY-2-8 გამოყენებულ ხსნარებში H_2S -ის კონცენტრაცია 0-მდე შემცირდა.

ექსპერიმენტის შემდეგ ეტაპზე შერჩეულ იქნა 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი და სინთეზური კათიონიტი KY-2-8. ექსპერიმენტი მიმდინარეობს წინა ექსპერიმენტის ანალოგიურად, იცვლება მხოლოდ დაყოვნების დრო 1 სთ-დან 48 სთ-მდე. თითოეული საანალიზო ხსნარიდან ამოღებულ ნიმუშებზე ჩატარებულ იქნა წყლის ანალიზი თავდაპირველად ყოველი საათის შემდეგ, ხოლო შემდგომ 24 სთ და 48 სთ-ის შემდეგ. ადსორბციის სიდიდე გაანგარიშებული იქნა საანალიზოდ ამოღებული წყლის რაოდენობის გათვალისწინებით. ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრილებში 19 და 20.

ცხრილი 19. გოგირდწყალბადის ადსორბცია 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითით დელისის გოგირდშემცველი წყლიდან ($C_0 = 5.015$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 240$ მლ; $m = 25$ გ)

№	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_0 , მგ/ლ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	1	5.015	4.76	0.00275	5.1
2	2	4.76	4.59	0.0017	8.4
3	3	4.59	3.23	0.0125	35.6
4	4	3.23	2.89	0.00286	42.3
5	24	2.89	0.34	0.0194	93.2
6	48	0.34	0.17	0.0012	96.6

ცხრილი 20. გოგირდწყალბადის ადსორბცია კათიონიტით KY-2-8 დელისის გოგირდშემცველი წყლიდან ($C_0 = 5.015$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 240$ მლ; $m = 25$ გ)

№	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_0 , მგ/ლ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	1	5.015	4.93	0.0009	1.7
2	2	4.93	4.46	0.0047	11.06
3	3	4.46	3.35	0.0102	33.2
4	4	3.35	2.72	0.0053	85.6
5	24	2.72	0.68	0.0155	86.4
6	48	0.68	0.34	0.0023	93.2

ამგვარად, წყალში გოგირდწყალბადის კონცენტრაცია დროში მცირდება, შესაბამისად, იზრდება მისი ამოღების ხარისხი. 2N HCl-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითზე 1 სთ-ის შემდეგ ამოღების ხარისხი მხოლოდ 5.1 %-ს შეადგენს, 4 სთ-ის შემდეგ - 42.3 %-ს, ხოლო 48 სთ-ის შემდეგ - 96.6 %-ს. ასეთივე ტენდენცია შეინიშნება სინთეზური ცეოლითისათვის: $E_{\text{მონ}} = 1.7$ %, $E_{\text{მაქს}} = 93.2$ %.

შესწავლილ იქნა აგრეთვე ზემოაღნიშნულ ორი სახის ნამუშევარ ცეოლითებზე ხსნარის ახალი პორციიდან H_2S -ის ადსორბციის შედეგები (ცხრ. 21 და 22).

ცხრილი 21. გოგირდწყალბადის ადსორბცია 2N HCl-ით მოდიფიცირებული (48 სთ-ის განმავლობაში ნამუშევარი) ცეოლითით დელისის გოგირდშემცველი წყლიდან ($C_0 = 6.8$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 240$ მლ; $m = 25$ გ)

№	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_0 , მგ/ლ	H_2S -ის კონც. წყალში ადსორბციის შემდეგ C_1 , მგ/ლ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	1	6.8	5.44	0.0131	20
2	2	5.44	3.91	0.0135	42.5
3	3	3.91	2.21	0.0136	67.5
4	4	2.21	1.87	0.0024	72.5
5	24	1.87	0.34	0.0098	95
6	48	0.34	0.17	0.00095	97.5

ცხრილი 22. გოგირდწყალბადის ადსორბცია კათიონიტით KY-2-8 (48 სთ-ის განმავლობაში ნამუშევარი) დელისის გოგირდშემცველი წყლიდან ($C_0 = 6.8$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 240$ მლ; $m = 25$ გ)

№	დაყოვნების დრო, სთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_0 , მგ/ლ	H_2S -ის კონც. წყალში ადსორბციის შემდეგ C_1 , მგ/ლ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	1	6.8	5.02	0.0164	26.2
2	2	5.02	5.01	0.000084	26.3
3	3	5.01	5.0	0.000076	26.4
4	4	5.0	2.38	0.0178	94.4
5	24	2.38	0.17	0.00132	97.5
6	48	0.17	0	0.00088	100

როგორც ჩატარებული ექსპერიმენტის მონაცემებიდან ჩანს (ცხრ. 21 და 22), 96 საათიანი ადსორბციის პირობებში 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითისათვის $E_{\text{ბინ}} = 20\%$, $E_{\text{მაქს}} = 97.5\%$, ხოლო კათიონიტისთვის KY-2-8 - $E_{\text{ბინ}} = 26.2\%$, $E_{\text{მაქს}} = 100\%$.

ამგვარად, მოდიფიცირებული ცეოლითები და სინთეზური კათიონიტი KY-2-8 ხასიათდება გოგირდწყალბადის ადსორბციის დიდი დიაპაზონით. შედარებით ნაკლებ ადსორბციის უნარს ავლენს ძველის დაუმუშავებელი კლინოპტილოლითი. ამასთან, უძრავ რეჟიმში მიმდინარე ადსორბციის პროცესზე დადებით გავლენას ახდენს დროის ფაქტორი.

შესწავლილ იქნა აგრეთვე H_2S -ის ადსორბციის კინეტიკა მოდიფიცირებულ ცეოლითებზე, ძველის დაუმუშავებელ კლინოპტილოლითსა და სინთეზურ კათიონიტზე KY-2-8 ორთაჭალის გოგირდშემცველი წყლიდან H_2S -ის სხვადასხვა კონცენტრაციის დროს. თანაბარი მოცულობის საკვლევ წყალში მოთვსებულ იქნა შერჩეული სახეობის ცეოლითების 0.5 გ. ექსპერიმენტი მიმდინარეობს მუდმივი მორევის

პირობებში ჰერმეტიკულად დახურულ სავესე ჭურჭელში. H₂S-ის შემცველობაზე წყლის ანალიზი ხორციელდება ყოველი 15 წთ-ის შემდეგ (ცხრ. 23-26).

ცხრილი 23. გოგირდწყალბადის ადსორბცია 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითით ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან
(C₀ = 8.5 მგ/ლ H₂S; V₀ = 50 მლ; m = 0.5 გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H ₂ S-ის კონც. წყალში, C ₁ , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α, მგ/გრ	H ₂ S-ის ამოღების ხარისხი, E %
1	15	6.12	0.238	28
2	30	5.55	0.295	34.7
3	45	5.157	0.334	39.3
4	60	4.76	0.374	44
5	75	4.53	0.397	46.7
6	90	4.31	0.419	49.3

ცხრილი 24. გოგირდწყალბადის ადსორბცია Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითით ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან
(C₀ = 20.22 მგ/ლ H₂S; V₀ = 50 მლ; m = 0.5 გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H ₂ S-ის კონც. წყალში, C ₁ , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α, მგ/გრ	H ₂ S-ის ამოღების ხარისხი, E %
1	15	4.76	1.55	76.5
2	30	4.25	1.60	78.9
3	45	4.25	1.60	78.9
4	60	4.25	1.60	78.9
5	75	4.25	1.60	78.9
6	90	4.25	1.60	78.9

ცხრილი 25. გოგირდწყალბადის ადსორბცია მოდიფიცირებული ცეოლითზე HNaX
 ორთაჭალის გოგირდიანი წყლიდან
 ($C_0 = 15.22$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	11.0	0.422	27.2
2	30	10.63	0.459	30.15
3	45	10.63	0.459	30.15
4	60	10.27	0.459	32.5
5	75	10.23	0.499	32.7
6	90	10.2	0.502	32.9

ცხრილი 26. გოგირდწყალბადის ადსორბცია ძეგვის დაუმუშავებელი ცეოლითით
 ორთაჭალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 15.24$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	13.0	0.224	14.6
2	30	12.18	0.306	20.08
3	45	11.2	0.404	26.5
4	60	10.8	0.444	29.1
5	75	10.8	0.444	29.1
6	90	10.8	0.464	30.4

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ დროის ზრდასთან ერთად იზრდება H_2S -ის ადსორბციის სიდიდე და შესაბამისად, მისი ამოღების ხარისხი.

ორთაჭალის გოგირდშემცველ წყალში H_2S -ის რაოდენობა ჰერმეტიკულად დახურულ სავსე ჭურჭელშიც კი 24 საათის განმავლობაში 1.3-ჯერ მცირდება, ხოლო 48 საათის შემდეგ - 2-ჯერ. ამიტომ მიზანშეწონილია H_2S -ის ადსორბციის კინეტიკის შესწავლა გამოსაცდელ ცეოლითებზე საანალიზო წყალში H_2S -ის ერთნაირი საწყისი კონცენტრაციის შენარჩუნების პირობებში. ექსპერიმენტი ჩატარებულ იქნა წინა ექსპერიმენტების ანალოგიურად (ცხრ. 27-31).

ცხრილი 27. გოგირდწყალბადის ადსორბცია კათიონიტით KY-2-8 ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	5.27	1.683	76.2
2	30	4.3	1.78	80.5
3	45	4.1	1.80	81.4
4	60	3.8	1.83	82.8
5	75	3.8	1.83	82.2
6	90	3.8	1.83	82.2

ცხრილი 28. გოგირდწყალბადის ადსორბცია 2N HCl-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითზე ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	15.91	0.62	28.0
2	30	14.43	0.77	36.5
3	45	13.41	0.87	39.3
4	60	12.38	0.97	44.0
5	75	11.78	1.03	46.7
6	90	11.31	1.08	48.8

ცხრილი 29. გოგირდწყალბადის ადსორბცია Ni-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითზე ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	5.21	1.69	76.43
2	30	4.65	1.75	78.96
3	45	4.65	1.75	78.96
4	60	4.65	1.75	78.96
5	75	4.65	1.75	78.96
6	90	4.65	1.75	78.96

ცხრილი 30. გოგირდწყალბადის ადსორბცია მოდიფიცირებულ ცეოლითზე HNaX ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	15.97	0.61	27.74
2	30	15.44	0.67	30.14
3	45	15.44	0.67	30.14
4	60	15.13	0.70	31.54
5	75	14.84	0.73	32.85
6	90	14.84	0.73	32.8

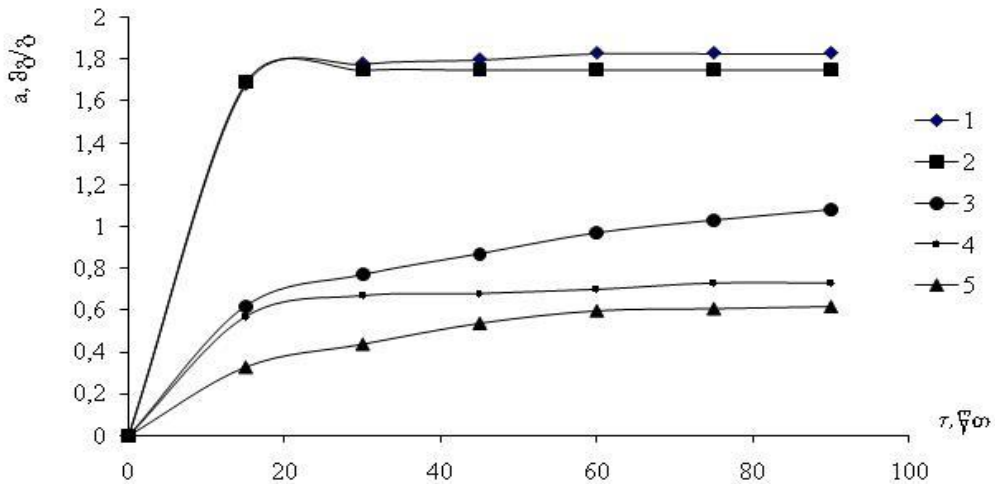
ცხრილი 31. გოგირდწყალბადის ადსორბცია ძეგვის დაუმუშავებელ ცეოლითზე ორთაქალის გოგირდიანი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ H_2S ; $V_0 = 50$ მლ; $m = 0.5$ გ)

№	დაყოვნების დრო, წთ	H_2S -ის კონც. წყალში, C_1 , მგ/ლ ადსორბციის შემდეგ	ადსორბციის სიდიდე, α , მგ/გრ	H_2S -ის ამოღების ხარისხი, E , %
1	15	18.85	0.325	14.71
2	30	17.66	0.44	19.91
3	45	16.70	0.54	24.43
4	60	16.10	0.60	27.15
5	75	16.01	0.61	27.6
6	90	15.90	0.62	28.05

ექსპერიმენტების შეჯამებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 32, ხოლო გოგირდწყალბადის ადსორბციის სიჩქარე ოთახის ტემპერატურაზე ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ნახაზზე 7.

ცხრილი 32. H_2S -ის ამოღების ხარისხი (E , %) ორთაქალის ბუნებრივი გოგირდმემცველი წყლიდან ($C_0 = 22.1$ მგ/ლ)

კლინოპტილოლითი	T , წთ					
	15	30	45	60	75	90
კათიონიტი KY-2-8	76.2	80.5	81.4	82.8	82.8	82.8
ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	76.43	78.96	78.96	78.96	78.96	78.96
ხეკორძულას 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ცეოლითი	28.0	36.5	39.3	44.0	46.7	48.80
ხეკორძულას მოდიფიცირებული ცეოლითი HNaX	57.74	30.14	30.80	31.54	32.85	32.9
ძეგვის დაუმუშავებელი ცეოლითი	14.71	19.91	24.43	27.15	27.6	28.05



ნახაზი 7. გოგირდწყალბადის ადსორბციის სიჩქარე ცეოლითებზე (25 °C)

1. კათიონიტი KY-2-8; 2. Ni-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულას კლინოპტილოლითი; 3. 2N HCl-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულას კლინოპტილოლითი; 4. ხეკორძულას მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი HNaX; 5. მეგვის დაუმუშავებელი კლინოპტილოლითი.

ექსპერიმენტით მიღებული შედეგებიდან, ჩანს, რომ H₂S-ის მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება სინთეზური კათიონიტი KY-2-8 და ბუნებრივი ცეოლითებიდან - ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი. შედარებით დაბალია H₂S-ის ადსორბცია მეგვის დაუმუშავებელ კლინოპტილოლითზე.

ამგვარად, ადგილობრივი, ბუნებრივი წარმოშობის ცეოლითები და სინთეზური კათიონიტი KY-2-8 და CaA შეიძლება გამოყენებულ იქნას შავი ზღვის სიღრმისეულ წყლებში არსებული სხვადასხვა მინერალური ნედლეულის, როგორცაა K⁺ და NH₄⁺-ის იონები, CH₄ და H₂S-ის მიმართ მაღალეფექტურ ადსორბენტებად.

3.5. იონმიმოცვლითი პროცესები ცეოლითების არხებში

ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითები ფართოდ გამოიყენება აირთა დაყოფაში, აირების განერატორებში, გამწმენდ დანადგარებში, იონიზატორების, კონდენსატორებისა და აკუმულატორების შესაქმნელად. მათი ფართო გამოყენება დაკავშირებულია ცეოლითების სპეციფიკურ სტრუქტურასთან, რამდენადაც მათი ნანოფორები უნიკალურ სორბციულ თვისებებს უზრუნველყოფენ. ამასთან, ცეოლითების ზედაპირი ძალიან აქტიურია და მრავალი პროცესისთვის შესანიშნავ კატალიზატორებს წარმოადგენს. გამოყენების სპეციფიკის გათვალისწინებით შეიძლება ადაპტირებულ და გაუმჯობესებულ იქნას ნანო-ზომის მასალების ზედაპირის ზომა, ფორმა და თვისება. ბუნებრივ და სინთეზური ცეოლითების ფორებში სხვადასხვა იონების შეტანით მიიღება უნიკალური თვისებების მქონე მოდიფიცირებული მასალები. ცეოლითების მოდიფიკაცია მიიღწევა ცეოლითების არხებში არსებული იონების სხვა იონებით ჩანაცვლების მეთოდით. მოდიფიცირებული ცეოლითების სორბციული თვისებები ასევე ვლინდება არხებში იონების ადსორბციის ან ჩანაცვლებისას.

ჩატარებულ იქნა იონმიმოცვლითი პროცესების სიჩქარის მუდმივას გათვლები ფოროვანი მასალების არხებში, სადაც მიმდინარეობს ერთი ადსორბირებული ნაწილაკის მეორეთი ჩანაცვლება.

ცეოლითების არხებში (ამორფული მყარი სხეული) მიმდინარე იონმიმოცვლითი პროცესები მნიშვნელოვანწილად გეომეტრიულ ფაქტორებზეა დამოკიდებული. გათვლების გასახორციელებლად განხილულ იქნა მოდელი, სადაც იონმიმოცვლით პროცესების სივრცითი შეზღუდვები არხების კონფიგურაციით განისაზღვრება. ასევე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ პროცესი არაადიაბატიკური მექანიზმით მიმდინარეობს.

ადსორბირებული ნაწილაკი შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც მრავალ-ატომიანი მოლეკულის იონი. ამასთან, შესაძლებელია ვივარაუდოთ, რომ ადსორბირებული ნაწილაკი, როგორც მრავალატომიანი მოლეკულის იონი, ხასიათდება ვალენტური და დეფორმაციული რხევებით. ცეოლითების დარჩენილი ამორფული მყარი სხეული განიხილება, როგორც გარემო, რომელიც მონაწილეობას იღებს იონმიმოცვლით პროცესებში. გარემოს მეორე ნაწილს წარმოადგენს არხებში არსებული სითხე. გამარტივებულად გარემო შეიძლება აღიწეროს კლასიკურ მიახლოებაში. შედეგების მარტივად და მკაფიოდ წარმოდგენისათვის ადსორბირებული ნაწილაკის დახასიათებისას დაშვებულ და განხილულ იქნა, რომ ვალენტური და დეფორმაციული რხევები კლასიკური და ჰარმონიულია [111].

იონმიმოცვლითი პროცესების შესაძლებლობა კლასიკურ მიახლოებაში შესაძლებელია შემდეგნაირად გამოისახოს:

$$W_{fi} = (\beta/i)\Phi(R, \varphi) L_{fi}^2 \exp(-\beta\Delta F) \int d\theta \exp\{-\beta(1-\theta)U_i(R, \varphi) - \beta\theta U_f(R, \varphi) - \Psi^m(R, \varphi)\} \exp(-\beta T_e) \delta(R - R') \delta(\varphi - \varphi') \quad (8)$$

სადაც, T_e არის ნაწილაკის კინეტიკური ენერჯის ოპერატორი; R და φ - პროცესში მონაწილე ნაწილაკების ატომების კოორდინატები და სივრცეში მათი ორიენტაციის კუთხე; $\beta = kT$ არის ტემპერატურა; k არის ბოლცმანის მუდმივა, U_i და U_f - ნაწილაკების პოტენციური ენერჯიები, ხოლო $\Phi(\vec{R}^*, \psi^*)$ ადსორბირებული ნაწილაკის განაწილების ფუნქციაა. აღნიშნულ ფუნქციად შეიძლება შერჩეულ იქნას მოდელური ფუნქცია. თუ არხის გეომეტრიული ზომები საკმაოდ დიდია მასში ნაწილაკების გადაადგილებისათვის ნაწილაკების განაწილება შედარებით თანაბარი იქნება. ხოლო თუ არხის ზომები არ იძლევა ნაწილაკების თავისუფალი შეღწევის საშუალებას, მაშინ განაწილება განსაზღვრულ იქნება არხის გასწვრივ ნაწილაკების გადატანის მექანიზმით.

$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)$ გარემოს რეორგანიზაციის ფუნქციაა, რომელიც მოიცავს ორი ქვესისტემის რეორგანიზაციას: ამორფული მყარი სხეულის რეორგანიზაციას, რომლის კედელზეც მიმდინარეობს ადსორბცია და სითხე, რომელშიც იმყოფება საადსორბციო ნაწილაკი. აღნიშნული ფუნქციის ფორმალურ გამოსახულებას შემდეგი სახე აქვს:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}^*, \psi^*) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}^*, \psi^*) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im } g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \frac{\text{sh } \frac{\beta\omega(1-\theta)}{2} \text{sh } \frac{\beta\omega\theta}{2}}{\omega^2 \text{sh } \frac{\beta\omega}{2}} \quad (9)$$

მუხტის გადატანის პროცესებისთვის გარემოს რეორგანიზაციის ენერჯია განისაზღვრება ფორმულით:

$$E_r^m(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}, \psi) \quad (10)$$

სადაც, $\Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi)$ - მუხტის გადატანის პროცესისას სისტემის ელექტროსტატიკური ველის დაძაბულობის ცვლილებაა, ხოლო გრინის ფუნქცია g^R ამორფული მყარი სხეულის და სითხის პოლარიზაციის დროებით ფუნქციას წარმოადგენს ოპერატორების ფლუქტუაციის საბოლოო ტემპერატურას. ფაქტორიზაციის მიახლოებაში გრინის ფუნქციისათვის:

$$g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) f(\omega). \quad (11)$$

გარემოს რეორგანიზაციის ფუნქცია შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = E_r^m \frac{2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{\text{sh} \frac{\beta\omega(1-\theta)}{2} \text{sh} \frac{\beta\omega\theta}{2}}{\omega^2 \text{sh} \frac{\beta\omega}{2}} \quad (12)$$

r და r' -ის მიმართ ინტეგრალების აღებისას აუცილებელია არხის გეომეტრიისა და იმ გარემოების გათვალისწინება, რომ ამორფული მყარი სხეულისა და სითხისათვის გარემოს სივრცითი დისპერსიისა $[g(r, r')$ ფუნქცია] და მისი ნაწილობრივი დისპერსიის $[f(\omega)$ ფუნქცია] ეფექტები უნდა აღიწეროს სხვადასხვა მოდელოვანი ფუნქციით.

1-ით აღნიშნულია ნაწილაკი, რომელზეც ხდება ნაწილაკის ადსორბირება, (ნახ. 8) ხოლო 2-ით - ადსორბირებული ნაწილაკი. ნაწილაკი, რომელიც ჩაანაცვლებს ნაწილაკს 2, აღნიშნულია 3-ით. სიმარტივისათვის მიჩნეულია, რომ მოლეკულებში 1-2 და 1-3 ორივე დეფორმაციული რხევა ერთნაირია.

1-2 მოლეკულის პოტენციური ენერგია საწყის მდგომარეობაში გამოისახება შემდეგნაირად:

$$U_i = I_i + U_2^\delta(\vartheta_2) + U_2^v(R_2) + U_i^s(R_2, R_3) \quad (13)$$

ანალოგიურად, 1-3 მოლეკულისათვის საბოლოო მდგომარეობაში პოტენციური ენერგია გამოისახება შემდეგნაირად:

$$U_f = I_f + U_3^\delta(\vartheta_3) + U_3^v(R_3) + U_f^s(R_2, R_3) \quad (14)$$

სადაც, $I_{i,f}$ - ნიშნის სიზუსტით ემთხვევა გარემოში 1-2 და 1-3 მოლეკულის დისოციაციის ენერგიას. შესაბამისად, ინდექსები v და δ ვალენტურ და დეფორმაციულ რხევებს მიეკუთვნება; ინდექსი s კი მიეკუთვნება 1-2 ნაწილაკის 3-თან და 1-3 ნაწილაკის 2-თან ხანმოკლე დიაპაზონის ურთიერთქმედებას.

გადატანის ალბათობისათვის კონდონის მიახლოებაში მივიღებთ:

$$W_{fi} = \frac{2\pi R_2^2 R_3^2 L^2}{iV_0^2 ((1-\theta)\theta k_2^v K_3^v)^{1/2}} \exp(-\beta\theta\Delta F - \beta\theta\Delta I) \int_0^\pi d\vartheta_2 \sin \vartheta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\vartheta_3 \sin \vartheta_3 \int_0^{2\pi} d\varphi_3 \quad (15)$$

$$\exp(-\beta(1-\theta)(U_2^\delta + U_i^s(\vartheta_2')) - \beta\theta(U_3^\delta + U_f^s(\vartheta_3')))$$

სადაც, k_2^v და k_3^v - 1-2 და 1-3 მოლეკულების ვალენტური რხევების სიმძლავრის მუდმივებია, ხოლო ϑ_3' - \vec{R}_3 და \vec{R}_2 ვექტორებს შორის კუთხეები.

ხანმოკლე მომქმედ პოტენციალად შეიძლება აღებულ იქნას ნაწილაკის რადიუსების r_0 ჯამის ტოლ მანძილზე არსებული ექსპონენტურად ზრდადი ფუნქცია. შედეგად, გადატანის ალბათობისათვის მიიღება:

$$W_{fi} = \frac{(2\pi)^{3/2} R_2^2 R_3^2 L^2 \sin^{1/2}(\vartheta_0 - \vartheta_2)}{iV_0^2 \beta\theta (\beta\theta(1-\theta)\theta k_2^v K_3^v)^{1/2} (U_3')^{3/2} \sin^{1/2} \vartheta_0 \sin^{1/2} \vartheta_2} \exp(-\beta\theta\Delta F - \beta\theta\Delta I) \quad (16)$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\vartheta_2 \sin \vartheta_2 \exp(-\beta(1-\theta)U_2^\delta - \beta\theta U_f^s) \exp(-\beta\theta U_3^s(\vartheta_0 - \vartheta_2))$$

სადაც, θ_0 არის კუთხის მნიშვნელობა ნაწილაკის მაქსიმალურ მიახლოებაში $V_i = U^s_i(\theta_3 = \theta_0)$.

დარჩენილი ინტეგრაცია φ_2 -ით ზუსტად ხორციელდება, ხოლო θ_2 -ით - ინფლექსიური (მოღუნვის) მეთოდის დახმარებით.

პროცესის სიჩქარის მუდმივასათვის მიღებულია:

$$K_n = \frac{|\beta L|^2 V_r^2 \beta k_2^\delta (\beta k_2^v)^{1/2}}{2\pi \beta R_{20}^2 (\beta E_r^m + (2\theta^*)^{-2} U_2^g \partial \theta_2^* / \partial \theta)^{1/2}} \exp(-\beta \Delta F - \beta(v_i + U_2^\delta (\theta_2^*) + (\theta^*)^2 E_r^m)) \quad (17)$$

სადაც, V_r - სარეაქციო მოცულობაა, ხოლო θ^* განისაზღვრება განტოლებიდან:

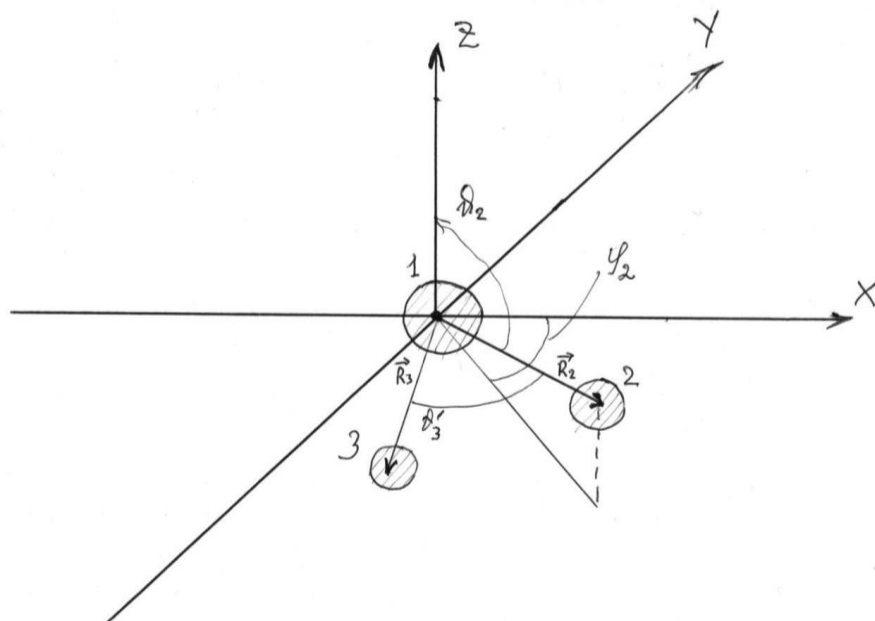
$$U_2^\delta - U_3^\delta - (1 - 2\theta) E_r^m - \Delta F - v_f + v_i = 0 \quad (18)$$

აღსანიშნავია, რომ ჩატარებულ გათვლებში არსადაა გამოყენებული ჰარმონიული მიახლოება დეფორმაციული რხევებისთვის. გარდა ამისა, იონმიმოცვლითი პროცესების სიჩქარის მუდმივას გათვლის შემოთავაზებული მეთოდი საშუალებას იძლევა, მხედველობაში იქნას მიღებული ხანმოკლე დიაპაზონის ძალები სხვადასხვა (არაექსპონენტურ) ფორმაში.

მიღებული შედეგები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ცეოლითების არხებში ერთი ტიპის იონის მეორეთი ჩანაცვლების პროცესის სიჩქარის მუდმივას შეფასებისათვის.

ამგვარად, განხილულია ცეოლითების არხებში იონმიმოცვლითი პროცესები. განხორციელებულია ცეოლითების არხებში სიჩქარის მუდმივას გათვლები იონმიმოცვლითი პროცესებისთვის, სადაც არსებული ადსორბირებული ნაწილაკის სხვა ნაწილაკით ჩანაცვლება მიმდინარეობს და მიღებულ იქნა პროცესის დამახასიათებელი პარამეტრების ანალიტიკური გამოსახულებები.

ნაჩვენები იქნა, რომ მიმოცვლითი პროცესისათვის მნიშვნელოვანია ცეოლითის არხებში გამხსნელის (წყალხსნარის) რეორგანიზაცია, შიდა არხში ელექტროსტატიკური მუხტების განაწილება და არხის კედელთან ადსორბირებული ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგია. მიღებული ანალიტიკური გამოსახულებები შესაძლებლობას იძლევა პროცესის დამახასიათებელი პარამეტრების რაოდენობრივი გათვლის წარმოებისა სათანადო კვანტურ-ქიმიური პროგრამის გამოყენებით. შედეგები მნიშვნელოვანი იქნება სხვადასხვა მიზნით ცეოლითების მოდიფიკაციისას.



3.6. მემბრანული მეთოდებისა და ტექნოლოგიების გამოყენებით ხსნარებიდან ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონების გადასვლის შესაძლებლობის დადგენა, გადასვლის პირობების ოპტიმიზაცია და გადასული სულფიდ-იონების რაოდენობის შესწავლა

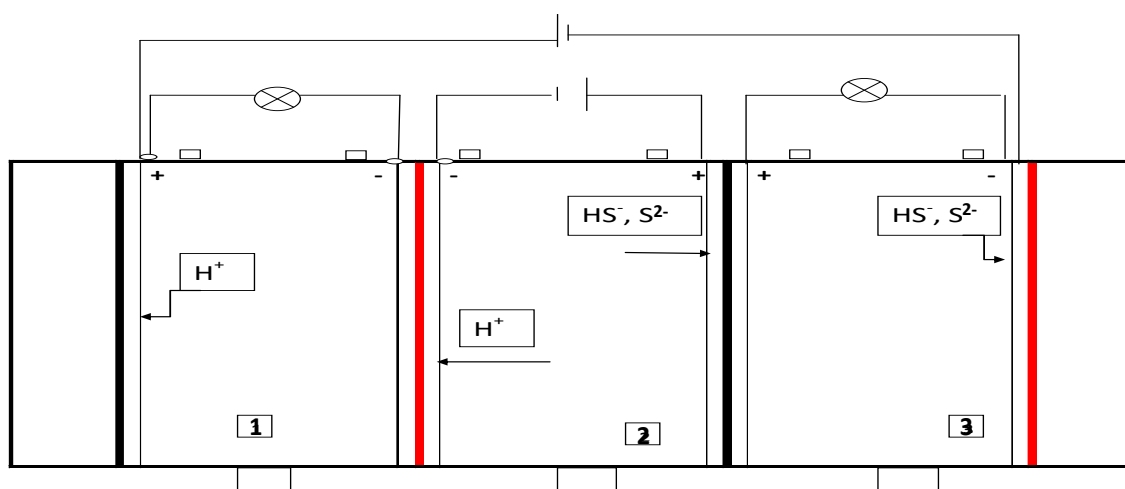
მემბრანულ ტექნოლოგიებში ოსმოსის მოვლენის რეალიზების აღწერისათვის გამოკვლეულ იქნა მემბრანებში იონების გადატანა, აგრეთვე აღნიშნულ პროცესებში ელექტროსმოსის გამოყენების შესაძლებლობა სასურველი კომპონენტების კონცენტრაციის გაზრდისა და შემდგომ საწვავი ელემენტის მოდელში გამოყენების მიზნით.

სულფიდ-იონების კონცენტრაციის გაზრდის მიზნით გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალური უჯრედის დასამზადებლად შემუშავებულ და ტესტირებულ იქნა სხვადასხვა სახის მემბრანა.

ანიონურ მემბრანად გამოყენებულ იქნა Ralex AM-PAD 08-17 (24 საათის განმავლობაში წყალში დამუშავების შემდეგ), ხოლო კათიონურ მემბრანად - დამუშავებული "Nafion N-115".

სამუშაოდ გამოყენებულ იქნა მრავალკომპონენტიანი მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორი როგორც ანოდურ, ასევე კათოდურ რეჟიმში, რომლის შედგენილობა დადგენილ იქნა რენტგენოფლოუორესცენტული ანალიზატორის საშუალებით, %: Fe - 70, Cr - 17.55, Ni - 9.5, Mn - 1.61, Ti - 0.43 (მცირე რაოდენობით შეიცავს აგრეთვე V, Nb, Mo და Cu-ს). ჩატარებულ იქნა აღნიშნული მრავალკომპონენტიანი მეტალის ელექტროდ-კატალიზატორის სულფიდირება 1M Na₂S-ის ხსნარში 20 საათის განმავლობაში. სპექტროფოტომეტრული (N,N-დიმეთილ-n-ფენილენდიამინით) და იოდომეტრული მეთოდებით განსაზღვრულ იქნა გოგირდწყალბადისა და სულფიდ-იონების რაოდენობა.

ორგანული მინისაგან დამზადებული გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალური უჯრედი ხუთი ელექტროქიმიური ასაწყობი უჯრედისაგან შედგება (ნახ. 9). თითოეულ მათგანში ჩამონტაჟებულია დენის მიმყვანები და შტუცერები. უჯრედები ერთმანეთისაგან გამოყოფილია შერჩეული მემბრანებით, რომლის ორივე მხარეს განლაგებულია მრავალკომპონენტიანი მეტალის ელექტროდ - კატალიზატორები.



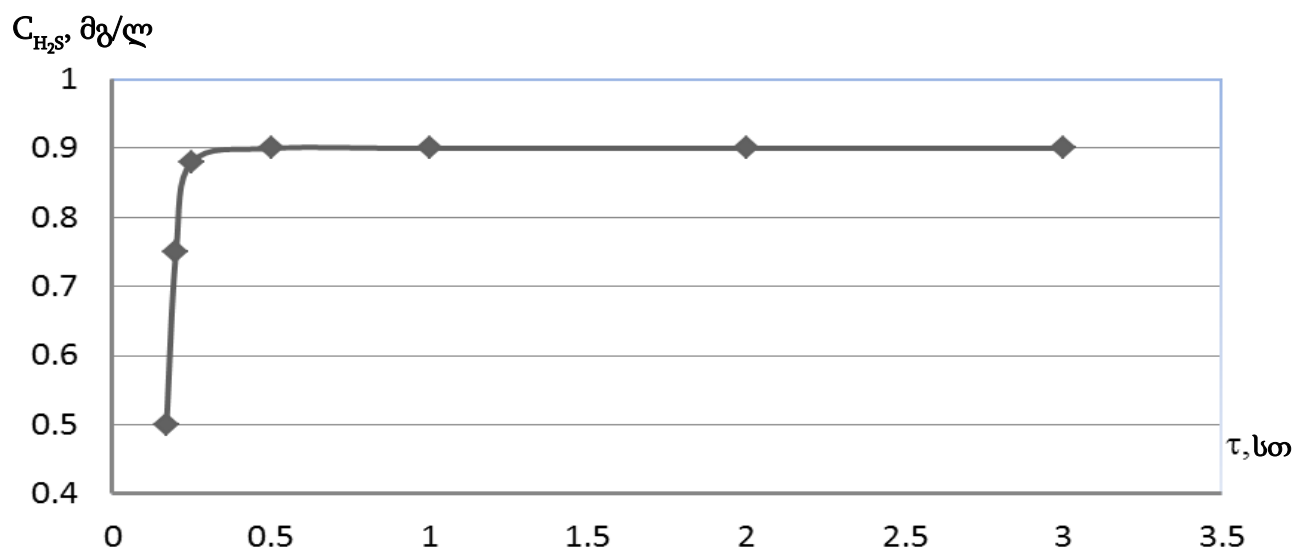
ნახაზი 9. გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალური უჯრედი:

- ანიონური მემბრანა; — კათიონური მემბრანა;
- 1- H⁺ უჯრედი; 2 - H₂S უჯრედი; 3 - S²⁻ უჯრედი

ექსპერიმენტი ჩატარებულ იქნა Na_2S -ით დამზადებულ ელექტროლიტებში. ვადგენდით ზღვრულ ძაბვებს. გარე წრედში დენის სიდიდე იცვლებოდა 8.0 მა-დან 1.0 მა-მდე. ჩატარებული ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილია გოგირდ-იონების გადასვლისათვის საუკეთესო რეჟიმი: $I_{\text{შიდა}} = 2.0$ მა, $V_{\text{შიდა}} = 1.4-2.3$ ვ; $I_{\text{გარე}} = 1$ მა, $V_{\text{გარე}} = 1.7-2.4$, რადგან მაღალი დენის დროს ელექტროდკატალიზატორი გამოდიოდა მწყობრიდან და შესაბამისად ელექტროლიტს უცვლიდა ფერს.

შერჩეულ რეჟიმში შესწავლილ იქნა მოდელურ ხსნარებში გოგირდ-იონის გადასვლა H_2S -ის უჯრედიდან S^{2-} -ის უჯრედში (ცხრ. 33, ნახ. 10).

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, გოგირდ-იონების მაქსიმალური რაოდენობა ანიონურ მემბრანაში გადის ექსპერიმენტის დაწყებიდან პირველი 15 წუთის განმავლობაში. შემდგომი 0.5, 1, 2 და 3 საათის განმავლობაში ანიონურ მემბრანაში გადასული გოგირდ-იონების კონცენტრაცია აღარ იცვლება, ხოლო pH-ის ცვლილება უმნიშვნელოა.



ნახაზი 10. ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონის გასვლის სიჩქარე

ცხრილი 33. ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონის გასვლის სიჩქარე

№	C _{H2S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)		H ₂ S უჯრედი (2)		S ²⁻ უჯრედი (3)		შიდა წრედი		გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა °C
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	ცდამდე	ცდის შემდეგ	ცდამდე	ცდის შემდეგ	I, მა	V, ვ	I, მა	V, ვ		
1	C _{H2S}	0	0	120.0	115.0	0	1.0	2.0	2.1	1.0	2.5	3.0	18
	pH	6.2	10.3	11.1	11.5	6.2	5.2						
2	C _{H2S}	0	0	115.0	110.0	0	1.0	2.0	1.7	1.0	2.3	2.0	20
	pH	6.75	10.4	11.1	11.24	6.75	5.74						
3	C _{H2S}	0	0	110.0	100.0	0	0.9	2.0	2.2	1.0	2.4	1.0	22
	pH	6.65	10.5	11.55	11.65	6.65	5.63						
4	C _{H2S}	0	0	110.0	100.0	0	0.9	2.0	2.3	1.0	2.4	0.5	22
	pH	6.65	9.83	11.55	11.65	6.65	6.35						
5	C _{H2S}	0	0	120.0	110.0	0	0.9	2.0	1.9	1.0	2.2	0.25	23
	pH	6.65	9.26	11.55	11.71	6.65	6.34						
6	C _{H2S}	0	0	140.0	120.0	0	0.5	2.0	1.4	1.0	1.7	0.17	23
	pH	6.75	7.54	11.15	11.15	6.75	6.74						

3.7. გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალურ უჯრედში მიმდინარე პროცესების კვლევა

გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალურ უჯრედში ჟანგბადის მიწოდებამდე მიმდინარე პროცესების კვლევისათვის განხორციელებულ იქნა შემდეგი სამუშაოები:

- ანიონური RALEX AMH-PES 09-52 და კათიონური RALEX CM-PAD 08-249 მემბრანების გამოცდა;
- გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება H^+ -უჯრედში ანიონური მემბრანის გარეშე, პირველ შემთხვევაში უფონო ხსნარში, ხსნარის ცვლის გარეშე, ხოლო მეორე შემთხვევაში, როგორც უფონო ასევე ფონიან (Na_2SO_4 , $NaCl+Na_2SO_4$ და შავი ზღვის წყალი) საკვლევ ხსნარში, ხსნარის ცვლით, სადაც მუშაობს მხოლოდ გარე წრედი. საკვლევ ხსნარად გამოყენებულ იქნა H_2S -ის კონცენტრაციაზე გადათვლილი Na_2S -ის შესაბამისი კონცენტრაციის ხსნარი;
- H^+ და S^{2-} უჯრედებში ხსნარების ცვლისას მიმდინარე პროცესების კვლევა დროის სხვადასხვა ინტერვალში ანიონური მემბრანის RALEX AM-PAD 08-17 და კათიონური მემბრანის RALEX CM-PAD 08-249 გამოყენებით.

ახალი ანიონური მემბრანისა RALEX AMH-PES 09-52 და კათიონური მემბრანის RALEX CM-PAD 08-249 გამოცდის მიზნით H^+ და S^{2-} უჯრედებში ათავსებენ გამოხდილ წყალს, ხოლო H_2S -ის უჯრედში - Na_2S -ის ხსნარს, რომლის pH (11.5) შემჟავებით დაყავდათ pH=8.0-მდე. ექსპერიმენტი მიმდინარეობს ორი ჩართული წრედის პირობებში: შიდა წრედი - H_2S უჯრედის კათოდსა და ანოდს შორის, ხოლო გარე წრედი - S^{2-} -ის უჯრედის ანოდსა და H^+ უჯრედის კათოდს შორის. განსაზღვრულ იქნა pH-ის ცვლილება სამივე უჯრედში და S^{2-} -ის კონცენტრაცია H_2S -ისა და S^{2-} -ის უჯრედებში. შედეგები მოცემულია ცხრილში 34.

ცხრილი 34. ანიონურ მემბრანაში Ralex AMH- PES 09-52 (pH-ის დიაპაზონი 0-8) გოგირდ-იონის გადასვლის სიჩქარე
კათიონურ მემბრანად გამოყენებულთა Ralex CM PAD-08-249

#	C _{H2S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			შიდა წრედი		გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა °C	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მს	V, ვ	I, მს	V, ვ			
1	C _{H2S}	0	0	0	140.0	125.0	15.0	0	7.12	0.4	2.0	0.05	1.0	2.2	1.0	18	წინა სერიის ცდებთან შედარებით, შიდა წრედში ძაბვა შემცირდა დაახლოებით 40-ჯერ, გადავიდა 2-ჯერ ნაკლები გოგირდ-იონი
	pH	6.52	9.52	3.0	8.1	8.4	0.2	6.52	0.4	0.6							
2	C _{H2S}	0	0	0	140.0	110.0	30.0	0	0	0	2.0	0.038	1.0	2.4	0.5	18	
	pH	6.52	9.35	2.83	8.1	8.45	0.35	6.52	6.75	0.23							
3	C _{H2S}	0	0	0	120.0	100.0	20.0	0	0.2	0.2	2.0	0.045	1.0	2.3	1.0	19	
	pH	6.52	9.45	2.93	8.05	8.4	0.35	6.52	6.55	0.03							
4	C _{H2S}	0	0	0	120.0	115.0	5.0	0	0.2	0.2	2.0	0.045	1.0	2.2	0.5	19	
	pH	6.52	9.25	2.73	8.05	8.55	0.5	6.52	6.50	0.02							
5	C _{H2S}	0	0	0	120.0	105.0	15.0	0	0.16	0.16	2.0	0.045	1.0	2.2	0.5	19	
	pH	6.4	9.3	2.9	7.5	7.55	0.05	6.4	6.3	0.1							
6	C _{H2S}	0	0	0	110.0	100.0	10	0	0	0	2.0	0.044	1.0	2.2	1.0	21	
	pH	6.4	9.7	3.3	7.0	8.0	1.0	6.4	4.5	0.1							

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ანიონურ RALEX AM-PAD 08-17 და კათიონურ მემბრანაზე „Nafion N-115“ ჩატარებულ ცდებთან შედარებით, შიდა წრედში ძაბვა საგრძნობლად შემცირდა, გარე წრედში კი იგივე დარჩა. H_2S უჯრედიდან S^{2-} უჯრედში გადავიდა გოგირდ-იონის უფრო მცირე კონცენტრაცია, ან საერთოდ არ გადავიდა. H^+ და H_2S უჯრედებში pH იზრდება და ხსნარი ტუტიანდება. ანიონურ მემბრანაზე RALEX AM-PAD 08-17 ჩატარებული ცდებისაგან განსხვავებით, S^{2-} უჯრედში ხსნარი შემჟავების ნაცვლად დასაწყისში ტუტიანდება და მხოლოდ შემდგომ იწყებს შემჟავებას.

როგორც ცნობილია, ომური დანაკარგების ძირითად წყაროს და თბური ელემენტების მაღალ ფასს განაპირობებს მემბრანები. ამიტომ, უკანასკნელ პერიოდში გაჩნდა თბური ელემენტების ისეთი კონსტრუქციები, სადაც ხსნარი მემბრანის გარეშე მიეწოდება დამჟანგველთან ერთად.

აღნიშნულის გათვალისწინებით, შემდგომი კვლევა გოგირდწყალბადაზე მომუშავე აგრეგატზე ჩატარებულ იქნა ანიონური მემბრანის გარეშე (ცხრ. 35). სულფიდური ხსნარი მოთავსებულ იქნა H_2S და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში, H^+ უჯრედში კი მხოლოდ გამოხდილი წყალი. მუშაობს მხოლოდ ერთი წრედი (S^{2-} უჯრედის ანოდსა და H^+ უჯრედის კათოდს შორის). ცდის ხანგრძლივობა 3 საათია, დენის ძალის სიდიდე კი იცვლება 8.0 მა-დან 0.5 მა-მდე. ექსპერიმენტის შედეგებიდან ჩანს, რომ უფროდ წრედში ძაბვა იზრდება (ცხრ. 35). S^{2-} უჯრედში ხსნარი მემბრანის გარეშე ნაკლებად მჟავიანდება, თუმცა H_2S -ის კონცენტრაციის ცვლილება დიდია. მაღალი დენის ძალის დროს წარმოიქმნება შავი ფერის ნალექი, - სავარაუდოდ, უხსნადი სულფიდი რთული შემადგენლობის ბადის რომელიმე ელემენტთან. H^+ უჯრედში მაღალი დენის ძალისას H_2 შესამჩნევად გამოიყოფა, დაბალზე კი - პერიოდულად. 8 მა-ზე ანოდთან H_2S -ის კონცენტრაციის ცვლილება ყველაზე მაღალია, დენის ძალის შემცირებით კი ეს სიდიდე მცირდება. უმემბრანო უჯრედში მაღალი დენის ძალის დროს გოგირდ-იონი საკვლევი არიდან თითქმის გამოდის უხსნადი ნალექის წარმოქმნის გამო.

შემდგომი კვლევებისათვის შერჩეულ იქნა 2 მა დენის ძალის სიდიდე, რომლის დროს ნალექი არ წარმოიქმნება ანუ საკვლევი გოგირდ-იონი ჯერ ისევ S^{2-} ფორმაშია. ცხრილში 36 მოცემულია უფონო N_2S -ის შემცველ ხსნარში ანიონური მემბრანის გარეშე მიმდინარე პროცესების კინეტიკა. ექსპერიმენტის ხანგრძლივობის გაზრდით გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის ცვლილება მატულობს H_2S -ისა და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში, ხსნარის pH კი უმნიშვნელოდ იცვლება. ანოდთან მჟავა და შავი ფერის ნალექი არ წარმოიქმნება. კათოდზე წყალბადი ნელა გამოიყოფა, ხსნარში გროვდება OH^- -იონები გამოყოფილი H^+ -იონებისა და გადასული Na^+ -იონების ხარჯზე, შესაბამისად H^+ უჯრედში pH მაღალია.

ცხრილი. 35 დენის ძალისაგან გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილების გავლენა
(Na_2S -ის უფონო ხსნარში, ანიონური მემბრანის გარეშე)

#	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ მგ/ლ pH	H^+ უჯრედი (1)			H_2S უჯრედი (2)			S^{2-} უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა °C	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ვ			
1	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	55.0	40.0	15.0	55.0	25.0	30.0	8.0	16-18	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ , S ²⁻ - უჯრედში ხსნარი მოშავო ფერად შეიმღვრა, ნალექი დაილექა ფსკერზე
	pH	5.9	11.6	5.7	11.35	11.15	0.2	11.35	10.55	0.8					
2	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	55.0	35.0	20.0	55.0	30.0	25.0	6.0	14-15	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ , S ²⁻ - უჯრედში წარმოიქმნა შავი ზოლი
	pH	5.7	11.6	5.9	11.2	11.05	0.15	11.2	9.8	1.4					
3	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	40.0	25.0	15.0	40.0	25.0	15.0	4.0	13-18	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ ნელა, S ²⁻ უჯრედში ხსნარი შეიმღვრა
	pH	6.25	11.0	4.75	11.2	10.95	0.25	11.2	10.5	0.7					
4	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	80.0	70.0	10.0	80.0	70.0	10.0	2.0	4.5- 5.0	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ ნელა, S ²⁻ უჯრედში ხსნარი არ შეფერილა
	pH	6.0	10.55	4.55	11.45	11.3	0.15	11.45	11.25	0.2					
5	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	80.0	70.0	10.0	80.0	70.0	10.0	1.0	3.5	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ ძალიან ნელა, S ²⁻ უჯრედში ხსნარი არ შეფერილა
	pH	6.05	10.25	4.2	11.45	11.2	0.25	11.45	11.2	0.25					
6	$\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$	0	0	0	75.0	65.0	10.0	75.0	65.0	10.0	0.5	2.5	3	18	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა H ₂ დიდი პაუზით, S ²⁻ უჯრედში ხსნარი არ შეფერილა
	pH	5.6	9.55	3.95	11.35	11.18	0.17	11.35	11.15	0.2					

ცხრილი 36. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება
(H₂S-ის უფონო ხსნარში, ანიონური მემბრანის გარეშე)

#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S ჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა, °C	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ვ			
1	C _{H₂S}	0	0	0	75.0	60.0	15.0	75.0	60.0	15.0	2.0	5.5-6.5	3	20	H ⁺ უჯრედში კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი. ხსნარი არ შეიმღვრა არც ერთ უჯრედში
	pH	5.8	10.26	4.46	11.30	11.20	0.1	11.3	11.08	0.22					
2	C _{H₂S}	0	0	0	77.5	65.0	12.5	77.5	65.0	12.5	2.0	5.5-6.0	2	22	H ⁺ უჯრედში კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი. ხსნარი არ შეიმღვრა არც ერთ უჯრედში
	pH	5.8	9.95	4.15	11.35	11.20	0.15	11.35	11.11	0.24					
3	C _{H₂S}	0	0	0	77.5	65.0	12.5	77.5	65.0	12.5	2.0	5.5-6.0	1	22	H ⁺ უჯრედში კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი. ხსნარი არ შეიმღვრა არც ერთ უჯრედში
	pH	5.5	7.5	2.0	11.35	11.30	0.05	11.35	11.30	0.05					
4	C _{H₂S}	0	0	0	77.5	70.0	7.5	77.5	70.0	7.5	2.0	5.5	0.5	22	უჯრედში კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი. ხსნარი არ შეიმღვრა არც ერთ უჯრედში
	pH	5.5	7.55	2.05	11.35	11.25	0.1	11.35	11.3	0.05					

ცხრილში 37 მოცემულია გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება ანიონური მემბრანის გარეშე, Na_2S -ის შემცველ უფონო ხსნარში. H^+ უჯრედში, რომელშიც მოთავსებული იყო გამოხდილი წყალი, ხსნარი ყოველ 0.5სთ-ში იცვლებოდა. H_2S -ის და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში კი Na_2S -ის შემცველი ხსნარია. კვლევამ აჩვენა, H_2S -ის და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ უფრო მეტად იცვლება, ვიდრე ხსნარის შეცვლის გარეშე მიმდინარე ექსპერიმენტებში. ცდის ხანგრძლივობის გაზრდით $\Delta\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ იზრდება. ანოდთან ნალექის წარმოქმნა არ შეიმჩნევა, კათოდზე კი ნელა გამოიყოფა წყალბადი. ექსპერიმენტის ბოლოს (3 სთ) S^{2-} უჯრედში ხსნარს აქვს მოყვითალო ფერი, რაც სავარაუდოდ, S^{2-} -ის S^0 -მდე დაჟანგვაზე მიუთითებს.

შავი ზღვის წყალი მარილებს ძირითადად სულფიდებისა და ქლორიდების სახით შეიცავს, ამიტომ შემდგომი კვლევებისათვის ფონად გამოიყენება Na_2SO_4 -ისა და NaCl -ის ხსნარები (ცხრ. 38), საკვლევ ხსნარად კი - $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ და $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ შემცველი ხსნარები; ექსპერიმენტი მიმდინარეობს მემბრანის გარეშე H_2S -ის და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში. H^+ უჯრედში ხსნარი იცვლება ყოველ 0.5 სთ-ში. ფონიან ხსნარში, უფონო ხსნართან შედარებით, ძაბვა შემცირდა თითქმის ორჯერ. ერთი საათის შემდეგ S^{2-} უჯრედში უკვე წარმოიქმნა შავი ფერის უხსნადი სულფიდი ზოლის სახით. H^+ უჯრედში წყალბადი ნელა გამოიყოფა და შესაბამისად, ხდება ხსნარის შეტუტინება. H_2S -ისა და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში ΔpH უმნიშვნელოა, $\Delta\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$ კი შესამჩნევი. ექსპერიმენტის დაწყებიდან 3 საათის შემდეგ ხსნარი იღებს შავ შეფერილობას. როგორც ჩანს, Na_2SO_4 -ის ფონი ააქტიურებს უხსნადი სულფიდის დალექვის პროცესს.

ცხრილში 39 მოცემულია შედეგები, რომლებშიც ფონად აღებულია Na_2SO_4 -ისა და NaCl -ის ხსნარი, საკვლევად კი $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}$ -ის ხსნარი. როგორც ცხრილიდან ჩანს, NaCl -ის დამატება კიდევ უფრო აჩქარებს გოგირდ-იონის დალექვას და იწვევს ელექტროდად გამოყენებული მეტალის ბადის დაშლას. ცდის დაწყებიდან 15 წუთის შემდეგ ანოდთან შავი ფერის ნალექი წარმოიქმნება, ხოლო 3 საათის შემდეგ ეს ნალექი უშუალოდ ანოდის ზედაპირსა და უჯრედის ფსკერზე ეფინება. ანოდის მეტალური ბადის დაშლა შესამჩნევია ვიზუალურადაც.

ცხრილი 37. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება
(Na₂S-ის უფონო ხსნარში, ანიონური მემბრანის გარეშე, H⁺ უჯრედში ყოველ ნახევარ საათში ხსნარის ცვლისას)
H₂S და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: H₂S – 55მგ/ლ და H₂S – 105მგ/ლ

#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა სთ	ტემპერატურა, °C	შენიშვნა		
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ვ					
1	C _{H₂S}	0	0	0	105.0	100.0	5.0	105.0	100.0	5.0	2.0	4.0	0.5	21	კათოდზე მცირე რაოდენობით გამოიყოფა წყალბადი		
	pH	0	0	0	55.0	50.0	5.0	55.0	50.0	5.0						5.30	6.50
2	C _{H₂S}	0	0	0	105.0	90.0	15.0	105.0	90.0	15.0	2.0	4.0	1.0			-	-
	pH	0	0	0	55.0	50.0	5.0	55.0	50.0	5.0							
3	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	4.0	1.5			-	-
	pH	0	0	0	-	-	-	-	-	-							
4	C _{H₂S}	0	0	0	105.0	80.0	25.0	105.0	80.0	25.0	2.0	4.0	2.0			-	-
	pH	0	0	0	55.0	35.0	20.0	55.0	35.0	20.0							
5	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	4.0	2.5			-	-
	pH	0	0	0	-	-	-	-	-	-							
6	C _{H₂S}	0	0	0	105.0	75.0	30.0	105.0	90.0	15.0	2.0	4.0	3.0			-	-
	pH	0	0	0	55.0	35.0	20.0	55.0	35.0	20.0							
		5.15	7.3	2.15	11.15	11.0	0.15	11.15	10.85	0.3						ხსნარს აქვს მოყვითალო ფერი	

ცხრილი 38. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება (ანიონური მემბრანის გარეშე, ფონის (Na₂SO₄ – 2გ/ლ) შემცველ ხსნარში, H⁺ უჯრედში ყოველ ნახევარ საათში ხსნარის ცვლისას) H⁺ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ H₂S და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ და H₂S – 80მგ/ლ

#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა, °C	შენიშვნა				
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ჰ							
1	C _{H₂S}	0	0	0	80.0	65.0	15.0	80.0	65.0	15.0	2.0	2.5	0.5	21	კათოდზე ძალიან ნელა გამოიყოფა წყალბადი (H ⁺ უჯრედში)				
	pH	6.75	9.6	2.85	11.3	-	-	-	-	-									
2	C _{H₂S}	0	0	0	80.0	50.0	30.0	80.0	50.0	30.0	2.0	2.5	1.0			21	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა წყალბადი (ნელა); S ²⁻ უჯრედში წარმოიქმნა შავი ფერის ზოლი		
	pH	6.75	9.8	3.05	-	-	-	-	-	-									
3	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	2.5	1.5					21	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა წყალბადი (ნელა); S ²⁻ უჯრედში წარმოიქმნა შავი ფერის ზოლი
	pH	6.75	10.1	3.35	-	-	-	-	-	-									
4	C _{H₂S}	0	0	0	80.0	47.5	32.5	80.0	47.5	32.5	2.0	2.5	2.0	21	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა წყალბადი (ნელა); S ²⁻ უჯრედში წარმოიქმნა შავი ფერის ზოლი				
	pH	6.75	10.1	3.35	-	-	-	-	-	-									
5	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	2.5	2.5			21	H ⁺ უჯრედში გამოიყოფა წყალბადი (ნელა); S ²⁻ უჯრედში წარმოიქმნა შავი ფერის ზოლი		
	pH	6.75	10.1	3.35	-	-	-	-	-	-									
6	C _{H₂S}	0	0	0	80.0	50.0	30.0	80.0	35.0	45.0	2.0	2.5	3.0					21	წარმოიქმნა შავი ფერის ხსნარი
	pH	6.75	10.1	3.35	11.3	11.15	0.15	11.3	10.9	0.4									

ცხრილი 39. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება (ანიონური მემბრანის გარეშე, ფონიან NaCl+Na₂SO₄ ხსნარში, H⁺ უჯრედში ყოველ ნახევარ საათში ხსნარის ცვლისას) H⁺ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: NaCl – 2გ/ლ + Na₂SO₄ – 2გ/ლ; pH=7.03;

H₂S და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ; NaCl – 2გ/ლ; H₂S – 95მგ/ლ; pH=11.3

#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა სთ	ტემპერატურა, °C	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, გ			
1	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	80.0	15.0	95.0	80.0	15.0	2.0	2.0	0.5	21	კათოდზე გამოიყოფა წყალბადი
	pH	7.03	9.95	2.92	11.3	-	-	-	-	-					
2	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	70.0	25.0	95.0	47.5	47.5	2.0	2.0	1.0		საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს
	pH	7.03	10.0	2.97	-	-	-	-	-	-					
3	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	1.5		საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს
	pH	7.03	10.05	3.2	-	-	-	-	-	-					
4	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	65.0	30.0	95.0	40.0	55.0	2.0	2.0	2.0	საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს	
	pH	7.03	10.1	3.07	-	-	-	-	-	-					
5	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.5	საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს	
	pH	7.03	9.95	2.92	-	-	-	-	-	-					
6	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	70.0	25.0	95.0	5.0	90.0	2.0	2.0	3.0	საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს	
	pH	7.03	9.95	2.92	11.3	11.5	-	11.3	11.5	-					

ცხრილში 40 მოცემულია ზემოაღნიშნულ რეჟიმში ჩატარებული კვლევის შედეგი შავი ზღვის წყლის (ქობულეთის აკვატორია) გამოყენებით, რომელშიც დამატებით შეტანილ იქნა Na_2S -ის ხსნარი. H^+ უჯრედში ხსნარი იცვლება ყოველ 0.5 საათში. pH თითქმის არ იცვლება, ასევე არ შეიმჩნევა წყალბადის გამოყოფა. უმნიშვნელოდ იცვლება pH H_2S -ისა და S^{2-} -ის გაერთიანებულ უჯრედში, ხოლო $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}}$ -ის ცვლილება მნიშვნელოვანია. 15 წუთის შემდეგ ანოდთან წარმოიქმნა შავი ფერის ზოლი, 3 საათის შემდეგ კი უშუალოდ ანოდსა და უჯრედის ფსკერზე შეინიშნება შავი ფერის ნალექის წარმოქმნა.

ამრიგად, H_2S -ის და S^{2-} -ის უჯრედს შორის ანიონური მემბრანის არარსებობისას, უფრო Na_2S -ის შემცველ ხსნარში დენის ძალის ცვლილებით შესაძლებელია S^{2-} -იონის ხსნად ან უხსნად მდგომარეობაში არსებობის რეგულირება. კერძოდ, თუ მაღალ, 8 მა დენის ძალაზე უხსნადი სულფიდი წარმოიქმნება, 2 მა დენის ძალის სიდიდეზე

გოგირდ-იონი ისევე ხსნად ფორმაში რჩება. ცდის ხანგრძლივობით ეს პირობა არ იცვლება.

ნახევარსაათიანი ინტერვალით ხსნარის გამოცვლა H^+ უჯრედში უფრო მეტად ზრდის H_2S -ის კონცენტრაციის ცვლილებას უფრო Na_2S -ის შემცველ ხსნარში H_2S და S^{2-} უჯრედში, ვიდრე ხსნარის შეუცვლელად მიმდინარე ექსპერიმენტებში. ცდის ხანგრძლივობა ხელს უწყობს S^{2-} -ის S^0 -მდე დაჟანგვას (3 საათიანი ცდის ბოლოს S^{2-} უჯრედში ხსნარი ყვითელ ფერს იღებს). Na_2SO_4 -ის ფონის შეტანა, ერთის მხრივ, ძაბვას თითქმის 2-ჯერ ამცირებს, მეორეს მხრივ კი აჩქარებს უხსნადი სულფიდის წარმოქმნის პროცესს. ხსნარში Na_2SO_4 -თან ერთად NaCl -ის შეტანა კიდევ უფრო აჩქარებს S^{2-} -იონის დალექვას და იწყებს მეტალის ბადის დაშლას.

იგივე ტენდენცია შეინიშნება ზემოთ აღნიშნულ რეჟიმში შავი ზღვის წყალში გახსნილი Na_2S -ის ხსნარის კვლევისას იმ განსხვავებით, რომ ამ შემთხვევაში pH-ის ცვლილება ყველა უჯრედში უმნიშვნელოა.

H_2S -ის უჯრედიდან S^{2-} -ის უჯრედში დიდი რაოდენობით გოგირდ-იონების გადასვლის მიზნით, რომელიც იწვევს კონცენტრაციის გაზრდას, H^+ და S^{2-} უჯრედებში ხსნარის ცვლისას მიმდინარე პროცესების კვლევისას გამოყენებულ იქნა კათიონური RALEX CM-PAD 08-249 და ანიონური RALEX AM-PAD 08-17 მემბრანები შესაბამისი დამუშავების შემდეგ, სამუშაო დიაპაზონი $\text{pH} = 5 \div 12$. გამოყენებულ იქნა 0.5M Na_2S -ის ხსნარში სულფიდირებული ელექტროდები. H_2S უჯრედში მოთავსებულ იქნა $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ ხსნარი, დანარჩენ უჯრედებში - მხოლოდ Na_2SO_4 -ის ხსნარი. H^+ და S^{2-} უჯრედებში ხსნარი იცვლებოდა ყოველ ნახევარ საათში. კვლევის შედეგად pH მნიშვნელოვნად იცვლება H^+ უჯრედში. H_2S უჯრედში ΔpH მცირეა, S^{2-} უჯრედში კი ხსნარი შემჟავდა. ამასთან, H_2S უჯრედში H_2S -ის საწყისი კონცენტრაცია 3 საათის შემდეგ შემცირდა 35 მგ/ლ-ით, თუმცა S^{2-} უჯრედში გოგირდ-იონის კონცენტრაცია, ისევე, როგორც ცდის დასაწყისში, ნულის ტოლია.

ცდების შემდგომ სერიაში შესწავლილ იქნა გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება H^+ და S^{2-} უჯრედებში დროის მოკლე ინტერვალში ხსნარის ცვლისას (ცხრ. 42). ექსპერიმენტის დაწყებიდან 10 წუთის შემდეგ H^+ უჯრედში $\Delta\text{pH} = 2$, ხსნარი შეტუტიანებულია და დროის ინტერვალის გაზრდით pH კიდევ უფრო იზრდება. S^{2-} უჯრედში გოგირდ-იონის კონცენტრაცია ნულის ტოლია და არ იქნა აღმოჩენილი მასში 15, 20 და 30 წუთის შემდგომაც, ხსნარმა კი შემჟავება დაიწყო. სავარაუდოდ, გადასული გოგირდ-იონი მალევე გარდაიქმნება SO_4^{2-} იონად.

ამრიგად, S^{2-} და H^+ უჯრედებში ხსნარის ცვლისას ანიონური მემბრანით RALEX AM-PAD 08-17-ით ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ მემბრანაში გასული გოგირდ-იონი მალევე წარმოქმნის მჟავას. ამის დასტურია S^{2-} უჯრედში ხსნარის შემჟავება და H_2S -ის კონცენტრაციის შემცირება, რომელიც ექსპერიმენტის ხანგრძლივობის გაზრდით კიდევ მეტად მცირდება.

ცხრილი 40. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება (ანიონური მემბრანის გარეშე, შავი ზღვის წყალში + Na₂S,

H⁺ უჯრედში ყოველ ნახევარ საათში ხსნარის ცვლისას) H⁺ უჯრედში შავი ზღვის წყალი; pH=8.25;

H₂S და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: შავი ზღვის წყალი (ქობულეთის აკვატორია H₂S + 95 მგ/ლ); pH=9.85

#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	ტემპერატურა, °C	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ვ			
1	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	85.0	10.0	95.0	80.0	15.0	2	1.5	0.5	20	საანალიზოდ H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან ყოველ 0.5 საათში ვიღებთ 1 მლ ხსნარს
	pH	8.25	8.55	0.3	-	-	-	-	-	-					
2	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	90.0	5.0	95.0	30.0	65.0	2	1.5	1.0		-
	pH	8.25	8.43	0.18	-	-	-	-	-	-					
3	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2	1.5	1.5		15 წუთში ანოდთან წარმოიქმნა შავი ფერი ზოლი
	pH	8.25	8.35	0.10	-	-	-	-	-	-					
4	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	75.0	20.0	95.0	50.0	45.0	2	1.5	2.0	15 წუთში ანოდთან წარმოიქმნა შავი ფერი ზოლი	
	pH	8.25	8.40	0.15	-	-	-	-	-	-					
5	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	-	-	-	2	1.5	2.5	15 წუთში ანოდთან წარმოიქმნა შავი ფერი ზოლი	
	pH	8.25	8.35	0.10	-	-	-	-	-	-					
6	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	80.0	15.0	95.0	45.0	50.0	2	1.5	3.0	ხსნარი S ²⁻ სუჯრედში გამავებულია ანოდთან	
	pH	8.25	8.25	0	9.85	9.65	0.2	9.85	9.55	0.3					

ცხრილი 41. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილება (ანიონური მემბრანით Ralex AM PAD-08-17 და Na₂SO₄-ის ფონით) H⁺ და S²⁻ უჯრედში ყოველ ნახევარ საათში ხსნარის ცვლისას; H⁺ და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ; pH=6.45; H₂S - უჯრედში ხსნარის შემადგენლობა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ; H₂S – 95მგ/ლ; pH=11.35

#	C _{H2S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			შიდა წრედი		გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, სთ	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, გ	I, მა	V, გ		
1	C _{H2S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.02	1.0	2.28	0.5	ხსნარის ტემპერატურა 20°C წყალბადის გამოყოფა ვიზუალურად არ შეიმჩნევა
	pH	6.45	9.8	3.35	-	-	-	6.45	6.7	0.25						
2	C _{H2S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.02	1.0	1.28	1.0	ყველა შემთხვევაში საანალიზოდ ვიღებდით 50მლ ხსნარს H ₂ S და S ²⁻ უჯრედიდან
	pH	6.45	10.35	3.9	-	-	-	6.45	6.0	0.45						
3	C _{H2S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.01	1.0	2.3	1.5	-
	pH	6.45	10.25	3.8	-	-	-	6.45	5.68	0.79						
4	C _{H2S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.2	1.0	2.3	2.0	-
	pH	6.45	10.35	3.9	-	-	-	6.45	5.0	1.45						
5	C _{H2S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.2	1.0	2.3	2.5	-
	pH	6.45	10.2	3.75	-	-	-	6.45	5.15	1.3						
6	C _{H2S}	0	0	0	90.0	55.0	35.0	0	0	0	2.0	2.76	1.0	2.36	3.0	-
	pH	6.45	10.35	3.9	11.35	11.0	0.35	6.45	4.85	1.6						

ცხრილი 42. გოგირდ-იონის კონცენტრაციისა და pH-ის ცვლილების კინეტიკა (ანიონური მემბრანით Ralex AM PAD-08-17 და Na₂SO₄-ის ფონით) H⁺ და S²⁻ უჯრედში ხსნარის მოკლე ინტერვალში ცვლისას; H⁺ და S²⁻ უჯრედში ხსნარის შემადგენლობაა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ; pH=6.35; H₂S - უჯრედში ხსნარის შემადგენლობაა: Na₂SO₄ – 2გ/ლ; H₂S – 95მგ/ლ; pH=1

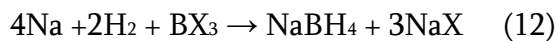
#	C _{H₂S} მგ/ლ pH	H ⁺ უჯრედი (1)			H ₂ S უჯრედი (2)			S ²⁻ უჯრედი (3)			შიდა წრედი		გარე წრედი		ცდის ხანგრძლივობა, წთ	შენიშვნა
		ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	ცდამდე	ცდის შემდეგ	Δc ΔpH	I, მა	V, ვ	I, მა	V, ვ		
1	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.42	1.0	2.24	10	ხსნარის ტემპერატურა 20°C H ⁺ და S ²⁻ უჯრედში გამოყენებულია კათიონური მემბრანა Ralex CM PAD-08-17 pH=5-12 ზღვრებში
	pH	6.35	8.35	2.0	-	-	-	6.35	6.35	0						
2	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.42	1.0	2.24	10	
	pH	6.35	8.55	2.2	-	-	-	6.35	6.3	0.05						
3	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.42	1.0	2.24	15	
	pH	6.35	9.7	3.35	-	-	-	6.35	6.1	0.25						
4	C _{H₂S}	0	0	0	-	-	-	0	0	0	2.0	2.42	1.0	2.24	20	
	pH	6.35	9.9	3.55	-	-	-	6.35	5.84	0.51						
5	C _{H₂S}	0	0	0	95.0	90.0	5.0	0	0	0	2.0	2.42	1.0	2.24	30	
	pH	6.35	9.95	3.6	11.5	11.1	0.4	6.35	5.3	1.05						

3.8. წყალბადის შენახვა ბორჰიდრიდებსა და მეტალჰიდრიდებში

წყალბადის შენახვა და ტრანსპორტირება წყალბადის ენერგეტიკის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ნაწილია. დაბალი სიმკვრივისა და მოლეკულის მცირე ზომის გამო მისი შენახვა დღემდე დიდ პრობლემას წარმოადგენს. ლიტერატურული მონაცემების ანალიზიდან გამომდინარე წყალბადის შენახვის ყველა ცნობილ მეთოდს გააჩნია თავისი უპირატესობა და ნაკლი. ცნობილი მეთოდებიდან მხოლოდ თხევადი წყალბადის კრიოგენული შენახვის მეთოდს გააჩნია ტევადობის კარგი მაჩვენებელი. ამასთან აღნიშნული მეთოდის რეალიზაცია მოითხოვს საკმაოდ მაღალ ენერგო- და საექსპლოატაციო დახარჯებს. ნაკლებად ენერგოტევადი მეთოდები ხასიათდება არასაკმარისი მოცულობითი სიმკვრივით (აირბალონური მეთოდი, კრიოადსორბცია), ან მცირე მასური შემცველობით. ამგვარად დღეისათვის არ არის აღმოჩენილი წყალბადის შენახვის „იდეალური“ ხერხი.

განსაკუთრებით საინტერესოა უახლესი გამოკვლევები, სადაც წყალბადის შენახვა ხორციელდება მისი ქიმიურად ბმულ მდგომარეობაში გადაყვანით. ამ მხრივ პერსპექტიულია სხვადასხვა ტიპის საწვავი ელემენტის განვითარება. საწვავი ელემენტები მიეკუთვნება ალდგენად და ეკოლოგიურად მდგრად დენის ალტერნატიული წყაროების რიცხვს. ისინი ენერგეტიკულად ეფექტურია (50-70%-მდე ენერჯის წარმადობის მიღწევის შესაძლებლობას იძლევა), უნარჩენო, უხმაურო, და საიმედოა. დღეისათვის უპირატესობით სარგებლობს პოლიმერ ელექტროლიტის საწვავი ელემენტები, რომლებშიც წყალბადის მატარებელ საწვავ მასალად გამოყენება ნატრიუმის ბორჰიდრიდი (NaBH_4), სადაც წყალბადის შემცველობა 10.6 %-ს (მას.) შეადგენს.

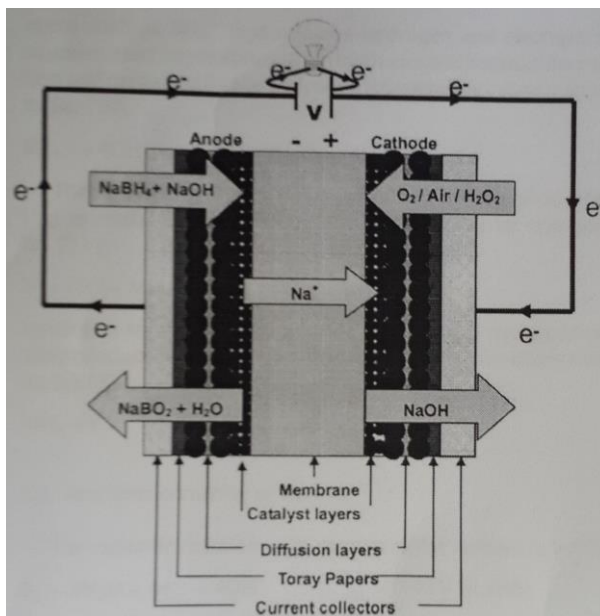
ნატრიუმის ბორჰიდრიდის მიღება ხორციელდება შემდეგი სქემების მიხედვით:



სადაც, $X=0.5 \text{ O}$.

აღნიშნული რეაქციები ენდოთერმულია და მოითხოვს რეაგენტების გაცხელებას $270\text{-}350^\circ\text{C}$ -მდე.

ნატრიუმის ბორჰიდრიდის შემცველ ელემენტებს ბორჰიდრიდის პირდაპირი დაჟანგვის საწვავ ელემენტებს (ბჰდსე) უწოდებენ (ნახ. 11), სადაც დამჟანგველად ჟანგბადი, ჰაერი ან წყალბადის პეროქსიდი, ხოლო ელექტროლიტად კათიონგაცვლითი მემბრანა გამოიყენება. ბჰდსე ანოდური პროცესებში გამოყენებული ძვირადღირებული მეტალშემცველი კატალიზატორების ადვილად ხელმისაწვდომი კატალიზატორებით შეცვლის შესაძლებლობებს იძლევა.

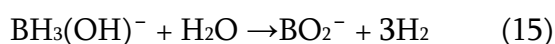
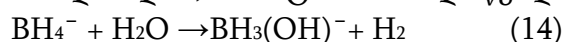


ნახაზი 11. ბორჰიდრიდის პირდაპირი დაჟანგვის საწვავი ელემენტის სქემატური დიაგრამა

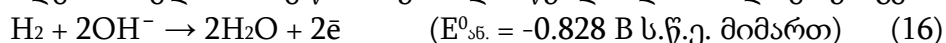
ტუტე წყალხსნარებში ბორჰიდრიდის იონის ანოდზე დაჟანგვა გამოისახება რეაქციით:



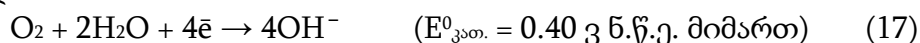
აღნიშნული რეაქციის პარალელურად მიმდინარეობს BH_4^- -იონის ჰიდროლიზი შუალედური ჰიდროქსიბორჰიდრიდის, ბორატ-იონისა და წყალბადის წარმოქმნით:



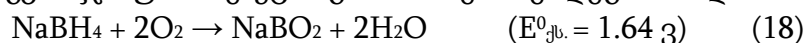
ელექტროდების ზედაპირზე წარმოქმნილი წყალბადი ანოდზე იჟანგება:



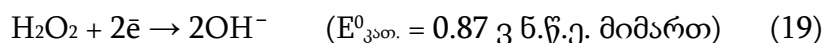
დამჟანგველად ჟანგბადის გამოყენებისას, კათოდური რეაქცია გამოისახება შემდეგნაირად:



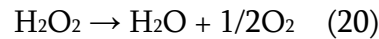
ჟანგბადის აღდგენის მექანიზმი რთულია და დაკავშირებულია წყალბადის პეროქსიდის, მეტალის ოქსიდისა და შუალედური პროდუქტების წარმოქმნასთან, რომლებიც ამცირებენ ელექტროკატალიზატორების აქტივობას. საწვავი ელემენტის უჯრედში დაჟანგვის ჯამური რეაქცია გამოისახება შემდეგნაირად:



დამჟანგველად წყალბადის პეროქსიდის გამოყენებისას, კათოდზე მიმდინარეობს შემდეგი რეაქცია:

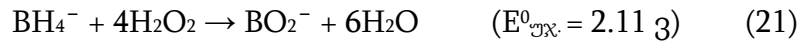


ბჰდსე-ში წყალბადის პეროქსიდი კათოდის კატალიზურ ზედაპირზე ნაწილობრივ იშლება ჟანგბადისა და წყლის წარმოქმნით:



გამოყოფილი ჟანგბადი ელექტროქიმიურად აღდგება კათოდზე მე-(7) რეაქციის შესაბამისად.

ბჰდსე-ში დამჟანგველად H_2O_2 -ის გამოყენებისას ჯამური რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



Co, Ni, Pt და Pd-ის ელექტროკატალიზატორები გამოირჩევიან მაღალი კატალიზური აქტივობით როგორც ელექტროქიმიური დაჟანგვის, ისე ჰიდროლიზის რეაქციაში. ბჰდსე-ში ანოდად მათი გამოყენებისას მიიღება მაღალი სიხშირის სიმძლავრე, მაგრამ დაბალი ფარადეის ეფექტურობა (დენის წარმადობა) (მაგ., Ni-თვის 50 %). Pd და Pt ელექტროდებზე შესაძლებელია საწვავის უფრო მაღალი ეფექტურობის მიღწევა BH_4^- -ის დაბალი კონცენტრაციის ხსნარში მაღალ ანოდურ დენებზე. ბოროჰიდრიდის დაჟანგვის კინეტიკა უმჯობესდება კატალიზატორად Au-Pt და Au-Pd შენადნობების გამოყენებისას. კოლოიდური ოქროს ნაწილაკების ზომა Pt-ის და Pd-ის ნაწილაკებზე უფრო დიდი ზომისაა, ამიტომ პლატინასთან და პალადიუმთან ოქროს შეღდობის შედეგად კატალიზატორის ძირითადი ნაწილაკების ზომა მცირდება. საჭიროა შემდგომი კვლევები მექანიკურ და კინეტიკურ ეფექტებთან ერთად, ელექტროდებზე ბოროჰიდრიდის დაჟანგვის კინეტიკის გაუმჯობესებაზე ნაწილაკების ზომის გავლენის დასადგენად.

საწვავ ელემენტში საწვავი უშუალო შეხებაში არ უნდა იყოს კათოდთან, რასაც მემბრანების საშუალებით აღწევენ. ამგვარად, ბჰდსე-ში პროტონული გამტარობისათვის ძალზე მნიშვნელოვანი ფაქტორია მემბრანული ჰიდრატაცია, რომლის მიღწევა შესაძლებელია წყლის ბალანსის შენარჩუნებით. ამასთან, ტემპერატურის გაზრდით მემბრანის გამტარობა მატულობს და იზრდება სიმძლავრის სიმკვრივე. მაგრამ ტემპერატურის გაზრდით მემბრანაში ირღვევა წყლის ბალანსი, შედეგად იზრდება წინააღმდეგობა და მცირდება ელემენტის წარმადობა.

ბჰდსე-ში გამოიყენება ანიონ- და კათიონგაცვლითი მემბრანები. ანიონგაცვლითი მემბრანების გამოყენებისას OH^- იონები გადაინაცვლებიან კათოდურიდან ანოდურ უჯრედში, მაგრამ პრობლემას წარმოადგენს BH_4^- -იონის დაბალი შეღწევადობა. კათიონგაცვლითი მემბრანები ამ მხრივ ნაკლებად პრობლემურია. ისინი კომერციულად ხელმისაწვდომია, ახასიათებთ კარგი გამტარობა, ქიმიური და მექანიკური სტაბილურობა. ბჰდსე-ში ძირითად გამოიყენება „Nafion“-ის ჯგუფის კათიონგაცვლითი მემბრანები. ანიონგაცვლით მემბრანებთან შედარებით ისინი ხასიათდება უფრო დაბალი იონურობითა, შეღწევადობის წინააღმდეგობით და უფრო მაღალი სიმძლავრის სიხშირე. ბჰდსე-ში, წყალბადის იონის ნაცვლად, „Nafion“-ის მემბრანის გავლით მოძრაობს ნატრიუმის იონი.

მემბრანის სტაბილურობა მუშაობის პირობებში დიდ გავლენას ახდენს საწვავი ელემენტის მუშაობის ხანგრძლივობასა და მის ღირებულებაზე. საწვავ ელემენტებში გამოყენებამდე, „Nafion“ მემბრანები დარჩენილი დამაბინძურებლებისგან გასასუფთავებლად წინასწარ მუშავდება H_2O_2 -ის მდულარე ხსნარში. მემბრანების წინასწარი დამუშავების გარეშე სიმძლავრე დაბალი და ნაკლებ სტაბილურია, ვიდრე მისი დამუშავების შემდეგ. მემბრანის ეფექტური მუშაობის ძირითად ფაქტორად ითვლება

აგრეთვე მისი სისქე. წვრილფორიან მემბრანულ ელემენტში ომური და მუხტის გადაადგილების წინაღობა ნაკლებია და, ბოროჰიდრიდ-იონების შეღწევადობის გაზრდის მიუხედავად, სიმძლავრის სიხშირე მეტია.

წყალბადის შენახვის მეტალჰიდრიდული მეთოდის შემდგომი განვითარება გააფართოებს თანამედროვე ტექნიკური მოთხოვნების შესაბამისი, საიმედო, ხელმისაწვდომი, შედარებით იაფი წყალბადის შექცევადი ადსორბენტების არეალს და შესაბამისად, გაზრდის წყალბადის, როგორც ალტერნატიული ენერჯის წყაროს, გამოყენების და დანერგვის შესაძლებლობებს.

4. დასკვნები

1. Du Pont-ის ფირმის წარმოების სხვადასხვა სახის მემბრანაში შესწავლილ იქნა H_2S და CH_4 შეღწევადობა სპეციალურად დამზადებული უჯრედის გამოყენებით. ექსპერიმენტის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ შესწავლილი მემბრანებიდან პოლიეთილენის მემბრანა უკეთესად ატარებს წყალში გახსნილ აირთა ნარევს, ვიდრე პოლიოლეფინის და არცერთი არ ატარებს წყალს;
2. ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილ იქნა, რომ მეთანის მიმართ მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება სინთეზური ცეოლითი CaA;
3. შესწავლილ იქნა სინთეზურ და ბუნებრივ ცეოლითებზე მეთანის დესორბცია და ნამუშევარი ცეოლითების შემდგომი ადსორბციის უნარი. დესორბციის შემდეგ მოდიფიცირებული ცეოლითები მნიშვნელოვნად ჩამოუვარდება სინთეზურ ცეოლითს (CaA) მეთანის შემდგომი ადსორბციის უნარით. ამ მხრივ შედარებით მაღალია Ni-ით მოდიფიცირებული ხეკორძულას კლინოპტილოლითის ადსორბციის უნარი;
4. ცდის შედეგად დადგენილია, რომ ყველაზე დიდი მოცულობითი ტევადობა ამონიუმის იონების მიმართ აქვთ: ხეკორძულას მოდიფიცირებულ ცეოლითს HNaX (3.1 მგ/გ) და ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებულ ცეოლითს (3.06 მგ/ლ);
5. ჩატარებული კვლევებით ნაჩვენებია, რომ ყველაზე დიდი მოცულობითი ტევადობა (28.8 მგ/გ) კალიუმის იონების მიმართ აქვს ხეკორძულას მოდიფიცირებულ ცეოლითს HNaX.
6. ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილია, რომ Ni-ით, 2N HCl-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი, მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი HNaX და სინთეზური კათიონიტი KY-2-8 მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდებიან გოგირდწყალბადის მიმართ. ძეგვის დაუმუშავებელი კლინოპტილოლითის ადსორბციის უნარი შედარებით დაბალია;
7. შესწავლილ იქნა H_2S -ის ამოღების ხარისხი მოდიფიცირებულ ბუნებრივ ცეოლითებსა და სინთეზურ კათიონიტზე, აგრეთვე ძეგვის დაუმუშავებელ კლინოპტილოლითზე. ნაჩვენებია, რომ H_2S -ის მიმართ მაღალი ადსორბციული ტევადობით ხასიათდება ბუნებრივი ცეოლითებიდან ხეკორძულას Ni-ით მოდიფიცირებული კლინოპტილოლითი და კათიონიტი KY-2-8;
8. განხილულ იქნა ცეოლითების არხებში იონმიმოცვლითი პროცესები. ჩატარებულ იქნა ცეოლითების არხებში სიჩქარის მუდმივას გათვლები იონმიმოცვლითი პროცესებისთვის, სადაც არსებული ადსორბირებული ნაწილაკის სხვა ნაწილაკით ჩანაცვლება მიმდინარეობს და მიღებულ იქნა პროცესის დამახასიათებელი პარამეტრების ანალიტიკური გამოსახულებები;
9. ნაჩვენებია იქნა, რომ მიმოცვლითი პროცესისათვის მნიშვნელოვანია ცეოლითის არხებში გამხსნელის (წყალხსნარის) რეორგანიზაცია, შიდა არხში ელექტროსტატიკური მუხტების განაწილება და არხის კედელთან ადსორბირებული ნაწილაკების ურთიერთქმედების ენერგია. მიღებული ანალიტიკური გამოსახულებები შესაძლებლობას იძლევა პროცესის დამახასიათებელი პარამეტრების რაოდენობრივი გათვლის წარმოებისა სათანადო კვანტურ-ქიმიური პროგრამის გამოყენებით. შედეგები მნიშვნელოვანი იქნება სხვადასხვა მიზნით ცეოლითების მოდიფიკაციისას;
10. გოგირდწყალბადზე მომუშავე სპეციალური უჯრედში მიმდინარე პროცესების შესასწავლად შერჩეულ იქნა RALEX ფირმის ანიონური RALEX AM-PAD 08-17 და კათიონური Nafion N-115, RALEX CM-PAD 08-249 ტიპის მემბრანები;

11. დადგენილ იქნა გოგირდ-იონის ანიონურ მემბრანაში გადასვლის ოპტიმალური პირობები. შერჩეულ რეჟიმში ანიონურ მემბრანაში გოგირდ-იონების მაქსიმალური რაოდენობა ექსპერიმენტის დაწყებიდან 15 წუთის განმავლობაში გადადის. ელექტროლიზის ხანგრძლივობის გაზრდა აღარ მოქმედებს უჯრედში გადასული გოგირდ-იონების რაოდენობაზე;
12. გოგირდწყალბადაზე მომუშავე სპეციალურ უჯრედში ანიონური მემბრანის გარეშე მიმდინარე პროცესების შესწავლისას დადგენილია, რომ უფონო Na_2S -ის შემცველ ხსნარში როგორც ხსნარის ცვლის გარეშე ისე ხსნარის ცვლისას, ცდის ხანგრძლივობის გაზრდით გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის ცვლილება მატულობს გაერთიანებულ უჯრედში. ამასთან ხსნარის ცვლისას ადგილი ჰქონდა უხსნადი სულფიდის წარმოქმნას. რაც შეეხება Na_2SO_4 -ის, $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ის და შავი ზღვის ფონიან ხსნარს, ანიონური მემბრანის გარეშე მუშაობისას, ხსნარის ცვლის პირობებში უფონო ხსნართან შედარებით ძაბვა 2-ჯერ შემცირდა და რამაც რამდენიმე საათში ელექტროლის დაშლა გამოიწვია;
13. ექსპერიმენტების შედეგად დადგენილია, რომ H^+ და S^{2-} უჯრედებში ხსნარის ცვლისას RALEX AM-PAD 08-17 და RALEX CM-PAD 08-249 მემბრანების გამოყენებით, ანიონურ მემბრანაში გადასული გოგირდ-იონი იჟანგება სულფატ- იონამდე. ამის დასტურია S^{2-} უჯრედში ხსნარის შემჟავება და გოგირდწყალბადის კონცენტრაციის შემცირება, რომელიც ექსპერიმენტის ხანგრძლივობის გაზრდით უფრო მცირდება.

5. გამოყენებული ლიტერატურა

1. Г. Г. Гамузов, К. Н. Чельная. Восточное Причерноморье. География России и стран ближнего зарубежья. http://geo.1september.ru/view_article.php?ID=200901303
2. Черное море. Сборник. Ленинград, Гидрометеиздат, 1983, ст. 405.
1. З А. П. Виноградов. Геохимия океана. Ж. Наука, 1989, ст. 219.
3. А. Д. Добровольский, Б. С. Залогин. Моря СССР. Москва, 1982, ст. 36-40.
4. Черное море. Сборник. Ленинград, Гидрометеиздат, 1983, ст. 405.
5. Б. А. Скопинцев. Формированные современного химического состава вод Черного моря. Гидрометеиздат, Ленинград, 1975, ст. 336.
6. <http://lifebsea.ru/vod/vodnyy-balans-chernogo-morya.html>.
7. Ю. П. Айцев. Черное море: состояние экосистемы и пути его улучшения. Молодёжный экологический центр им. В. И. Вернадского, Одесса, 2000, ст. 46.
8. Океанология. Химия океана. Том.1. Химия вод океана. Москва, Издательство «Наука», 1979, ст. 518.
9. Практическая экология морских региоров. Черное море. Наукова думка, 1990, ст. 250.
10. Б.А. Скопинцев. Формированные современного химического состава вод Черного моря. Гидрометеиздат, Ленинград, 1975, ст. 336.
11. Черное море. Сборник. Ленинград, Гидрометеиздат, 1983, ст. 405.
12. R.A. Horne. Marine Chemistry. The Structure of Water and the Chemistry of the Hydrosphere. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience, A Division of John Wiley & Sons, 1969, p. 398.
13. А.Ю. Митропольский, А.А. Безбородов, Е.И. Овсяный. Геохимия Черного моря. Киев, Наукова думка, 1982, ст. 141.
14. <http://www.journals.elsevier.com/marine-chemistry>.
15. მ. ჯიბლაძე, თ. ბაციკაძე, გ. დგებუაძე, ვ. გვახარია. შავი ზღვის ეკოლოგიური და ენერგეტიკული პრობლემები. 2013, გვ. 3 – 9.
16. Е.И. Груцевич, В.Д. Русанова. Проблемы сероводорода и его переработки в черном море // Материалы III Международной конференции ICHMS-2003 “Водородное материаловедение и химия углеродных материалов ” г.Судак (Крым, Украина) 2003г., с.1077-1079 .
17. М. В. Ивнов. Метан Черного моря: генезис, запасы и перспективы использования. Институт микробиологии им. С. Н. Виноградского РАН, Москва. ст. 1- 2.
18. Е.Ф. Шнюков, А.П. Зиборов. Минеральные богатства Черного моря., 2004. НАНУ. - Киев. - 277 с.
19. М. Radler. Worldwide reserves grow, oil production climbs., 2003.Ibid101.-№49.-С.43-45. Потенційні нетрадиційні та сировинні ресурси Чорного моря можуть збільшити енергетичні можливості Європи. The potential of the non-traditional resources of the Black

Sea are considered as alternative of the natural gas and oil. This potential could supply the energy future of Europe.

20. В. Х. Геворкьян. Газогидраты – продукт мантийной дегазации [Текст] / В. Х. Геворкьян, О. Н. Сокур // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2012. – №1. – С. 52-65.
21. მ.ჯიბლაძე, ვ. გვახარია, ა. მიქაბერიძე, ზ. რაზმაძე, ბ. ჟორჟოლიანი, პ. მაღალაშვილი, თ. ბერიძე, ჯ. ბერიძე. შავი ზღვის გოგირდწყლავადის ენერგეტიკის პრობლემები. „მეცნიერება და ტექნოლოგიები“, №1-13გვ. 14-17, 2010.
22. Л.И. Гольцова, А.Л. Юткин. Ай, Черное море, хорошее море!//Изобретатель и рационализатор. 1996. №2. 7.
23. Е. И. Гуцевич, В. Д. Русанов. Проблемы сероводорода и его переработки в Черном море //Материалы III Международной конференции ICHMS-2003 “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов” г. Судак. 2003. 1077-1079.
24. მ. ჯიბლაძე, თ.ბაციკაძე, გ. დგებუაძე, ვ. გვახარია. შავი ზღვის ეკოლოგიური და ენერგეტიკული პრობლემები. თბილისი, 2013. გვ. 1-23.
25. Б. П. Пшеничный, А. И. Пономарев, А. С. Крецов, Л. А. Горохов. Волновой Водоподъемник. Патент Р. Ф. №2057230. 27. 03. 1996.
26. Б. П. Пшеничный Патент Р. Ф. 59940 <<Устройство для подъема глубинной воды на поверхность водоема>>, 10. 01. 2007.
27. Е. Н. Бойцов, В. А. Ковальский. Способ извлечения сероводорода из водных сред. Описание изобретения к патенту. №2134237. А. С. РФ. 1999.
28. И. Л. Варшавский, А. И. Максименко, В. С. Терещук. Способ очистки природных водоемов от сероводорода. Описание изобретения к патенту. №2123476. А. С. РФ. 1998.
29. W. Richard. Baker*. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, *41*, 1393-1411 p. 1393 – 1395.
30. М. Мулдер, Введение в мембранную технологию. Москва <<Мир>>, 1999. ст. 20 – 25.
31. Р. Pandey and R.S. Chauhan. 2001. Membrane for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 26, (2001) 853-893.
32. R.W. Baker. Membrane Technology and Application. Membrane Technology and Research, Inc.McGrow-Hill, New York (2000).
33. Ю. Г. Чесноков. Мембранное Разделение Газов. Мембраны Для Разделения Газовых Смесей Транспорт Через Пористые и Непористые Мембраны. 2000. ст. 45 – 70.
34. D. Wang, W. K. Teo, Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 204, (2002), 247-256.
35. K.K Sirkar and W.S. Winston. Part I and Part II in Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, (1992), 1-25.
36. Ф.А Бочков и др. Применение мембранной технологии разделения газов для подготовки газа в ООО «РН- Краснодарнефтегаз», Нефтяное хозяйство, №8, 2010, с. 66–68.
37. F.C. Lin, D.M. Wang and J.Y. Lai. TPX membranes with high gas flux, *Journal of Membrane Science*, 110 (1996) 25-36.

38. A. Tabe-Mohammadi, A Review of the Applications of Membrane Separation Technology in Natural Gas Treatment Separation Science and Technology, 34, (1999), 2095-2111.
39. K.K. Sirkar and Winston Ho, W.S., Part I and Part II in Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, (1992), 1-25.
40. R. Abedini, A. Nezhadmoghadam. Application of membrane in gas separation. Processes: its suitability and mechanisms. Received April 30, 2010, Accepted June 15, 2010 pg. 75 – 78.
41. M. B. Rao, Sircar, S., Golden, T. C., Gas Separation by Adsorbent Membranes. US Patent 5, 104, (1992), 425.
42. P. Pandey, R. S. Chauhan. Membranes for gas Separation. Prog. Polym. Sci., 26(6), 853, 2001.
43. R. A. Davis, O. C. Sandall. Gas Separation membrane Experiments. Chemical engineering Education. 2003, 74-80.
44. R. A. Davis, O. C. Sandall. A membrane Gas Separation Experiments for the Undergraduate laboratory. Chemical Engineering Education. 25(1), 10, 1991.
45. R. S. Prabhakar, B.D. Freeman, I. Roman. Gas and vapor sorption and permeation in poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene).Macromolecules 2004, 37, 7688.
46. X. Tan, K. Li, W. K. Teo. Odor control using hollow fiber membrane modules, *AIChE J.* 2005, 51, 1367.
47. Y.H.Ma, B. C. Akis, M. E. Ayturk, F. Guazzone, E. E. Engwall, I.P. Mardilovich. Characterization of Intermetallic Diffusion Barrier and Alloy Formation for Pd/Cu and Pd/Ag Porous Stainless Steel Composite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43 (12), 2936–2945.
48. D. Lee, P. Hacıoğlu, S.T. Oyama. Effect of Pressure in Membrane Reactors: Tradeoff in Permeability and Equilibrium Conversion in the Catalytic Reforming of CH₄ with CO₂ at High Pressure. *Top. Catal.*, 29, 45-57 (2004).
49. X. Gu, J. Dong, T. M. Nenoff. Synthesis of Defect-Free FAU-Type Zeolite Membranes and Separation for Dry and Moist CO₂/N₂ Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (4), 937–944.
50. Sh. Li , J. G. Martinek , J. L. Falconer , R.D. Noble High-Pressure CO₂/CH₄ Separation Using SAPO-34 Membranes *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (9), 3220–3228.
51. Цеолиты – Кипящие камни Соросовский Образовательный Журнал, №7, 1998.
52. <http://ka.wikipedia.org/wiki/ცეოლითი>.
53. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили , Г. Н. Корив, Л. Д. Филизова. Природные Цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с. ст. 6 – 7.
54. Е.М Бенашвили. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. Тбилиси, «Мецниереба», 1987, 150 с.
55. skatz.ru/uploads/static/6/zeolites.pdf.
56. ГОСТ 20298-74 КАТИОНИТ КУ-2-8 (СМОЛА ИОНООБМЕННАЯ).
57. ვ. კოკოჩაშვილი ფიზ. ქიმია III. გვ. 357-359.

58. И.Н. Дияров, А.С. Михайлов, Г.Я. Романова, Н.Т. Шитовкин, В.Г. Козин, Р.Г. Галеева, Т.Р. Сафиуллин. Природные цеолиты в процессах очистки углеводородных газов. *Natural Zeolites*. 1979, p. 269-273.
59. И. Г. Сихарулидзе, М. А. Мерабишвили, Ц. Г. Доленджишвили, Г. К. Хубулава. Исследование извлечения из газовых смесей кислых компонентов природным клиноптилолитом, Кавказский институт минерального сырья, ст. 195-198.
60. Н. И. Гальперин, Э. Г. Медведев, Н. М. Жуков, З. Я. Кервалишвили, Н. Г. Сихарулидзе. Газовая Промышленность, 1974, 8, 55.
61. Л. В. Киселева, В. П. Древнига. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под. ред. МГУ. 1973. 447.
63. Д. И. Барнабишвили, Г. Б. Цицишвили, К. Е. Авалиани, Н. Е. Авалиани, Н. И. Гогодзе, М. Г. Адолашвили, З. А. Коридзе. Сорбционные свойства природных и модифицированных клиноптилолитов месторождений Грузии. *Clinoptilolite*. 1977, ст. 148-155.
64. Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабишвили. Сообщения АН ГССР. 1973, 69, 2.
65. М. М. Дубинин. Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 396.
66. И. М. Беленькая, М. М. Дубинин, И. И. Криштофори. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 7, 1391.
67. И. М. Галабова, Г. А. Харалампиеви. Изучение процесса адсорбционного обогащения воздуха кислородом в зависимости от катионного состава клиноптилолитового сорбента и некоторых параметров адсорбционного процесса. *Natural Zeolites*. 1979, p. 239-246.
68. В. Я. Николина, Л. И. Книш, А. Ю. Крупенникова. Исследование Клиноптилолитов Грузинских Месторождений, Их Модифицирования и Возможности Применения в кислых средах. *Clinoptilolite*. 1977, ст. 188-194.
69. Г. В. Цицишвили, Ш. Д. Сабелашвили, З. И. Коридзе, Е. К. Кванталиани, Т. Г. Андроникашвили. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1973, 9, 1394.
70. Р. Х. Хамизов, Т. Ю. Бутенко, М. Л. Вебер, Е. В. Зайцева. Кинетика Сорбции Ионов Металлов Из Морской Воды На Клиноптилолите. Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая. 1990, №2, p. 263 – 267.
71. Р. Х. Хамизов, Т. Ю. Бутенко, Л. В. Бронов и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. №11. С. 2461.
72. Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн. Динамика Сорбции Из Жидких Сред. М.: Наука, 1983. 273 с.
73. Т. Ю. Бутенко, Р. Х. Хамизов, Е. В. Каплун, А. П. Голиков, Л. Н. Куриленко, Е. В. Зайцева. Кинетика Сорбции Ионов Металлов На Клиноптилолите. Известия Академии Наук СССР. Серия Химическая. 1992, №2, p. 273 - 277.
74. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Корив, Л. Д. Филизова. Природные Цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с. p. 140 – 152.
75. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Корив, Л. Д. Филизова. Природные Цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224 с. p. 67 – 68.
76. А. М. Кулиев и Др. Азерб. хим. ж., 1977, №1, с. 68 -71.
77. D. T. Nayhurst. In: *Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, 1976, p. 503 – 507.
78. А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий. // Успехи химии. 2003.

79. C.L. Marx, D.F. Caulfield, S.L. Cooper // *Macromolecules*. 1973. V. 6. P. 344.
80. L. Jones, P.N. Pintauro, H. Tang // *J. Membr. Sci.* 1999. V. 162. P. 135.
81. Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, О.А. Демина, А.Н. Озерин, А.В. Ребров // *Электрохимия*. 1992. Т.28. С. 1050.
82. А.Н. Озерин, А.В. Ребров, А.Н. Якунин, Л.П. Боговцева, С.Ф. Тимашев, Н.Ф. Бакеев // *Высокомолекулярные соединения, сер. А*. 1986. Т. 28. С. 254.
83. А.В. Ребров, А.Н. Озерин, Д.И. Свругун, Л.П. Боброва, Н.Ф. Бакеев // *Высокомолекулярные соединения, сер.А*. 1990. Т. 32. С. 1593.
84. Ю.М. Вольфкович, В.К. Лужин, А.Н. Ванюлин, Е.И. Школьников // *Электрохимия*. 1984. Т.20. С. 656.
85. R.V. Schoch, J. Nan, Ph. Renaud // *Rev. Mod. Phys.* 2008. V. 80. P. 839.
86. С. С. Иванчѳв, С. В. Мякин. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. *Успехи химии*, 79 (2) 2010, ст. 119 – 124.
87. <http://www.mega.cz/geterogennye-ionoobmennye-membrany-ralex.html>.
88. Д. Ю. Гамбург., В. П. Семенов., Н. Ф. Дубовкин., Л. Н. Смирнова. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. Под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовника. М.: <<Химия>>, 1989.
89. L. Schlapbach. *MRS Bulletin*, 2002, September, p. 675-679.
90. A. Züttel *Materials Today*, 2003, September, p. 24-33.
91. V. A. Yartys., M. V. Lototsky. in: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Eds. T. N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 75-104.
92. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program: Rationale, Structure, and Technology Roadmaps. Office of power Delivery, Office of power Technologies, Energy Efficiency and Renewable Energy, U.S. Department of Energy, August 1999.
93. D. Hart. *Financial Times Energy Publishing*, a Division of Pearson Professional Limited, 1997.
94. D. Hart. *Financial Times Energy Publishing*, a Division of Pearson Professional Limited, 1997.
95. Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan. Planned Program activities for 2003-2010. U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Draft June 3, 2003.
96. Д. Ю. Гамбург., В. П. Семенов., Н. Ф. Дубовкин., Л. Н. Смирнова. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. Под ред. Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовника. М.: <<Химия>>, 1989.
97. B. M. Bulychев. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 105-114.
98. A. Züttel *Materials Today*, 2003, September, p. 24-33.

99. H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, Johnson S. R. e. a. J. Alloys and Compounds, 2003, v. 356-357, p. 710-715.
100. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. Science, 2003, v. 300, p. 1127-1129.
101. D. V. Schur, B. P. Tarasov, Y. M. Shulga, S. Y. Zaginaichenko, Z. A. Matysina. Pomytkin A. P. Carbon, 2003, v. 41, is. 7, p. 1331-1342.
102. R. G. Sarmurzina, D. V. Sokolskii, G. G. Kurapov, V. P. Vasyuk, O. I. Morozova. Hydrogen Energy Progress VII. Proc.of the 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, U.S.S.R, 25-29 September 1988. V. 2 Ed. T. N. Veziroglu, A. N. Protsenko. New York: Pergamon Press. p. 931-941.
103. Б. А. Трошенькин. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. Киев: Наукова думка, 1985.
104. B. M. Bulychev. In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Eds. T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 105-114.
105. G. Sandrock. Hydrogen Energy System. Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects. Ed. Y. Yürüm. NATO ASI, Series E, v. 295. Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 135-166.
106. А. М. Тарасов, Б. П. Пшеничный. Патент 2385989(13) С1 <<Устройство для получения газов из глубинной морской воды>>, 2008134754/03, 28.08.2008, 10.04.2010.
107. Б. П. Пшеничный. Патент Р. Ф. 59940 <<Устройство для подъема глубинной воды на поверхность водоема>>, 10. 01. 2007.
108. Б. П. Пшеничный, В. Н. Безносков. Природные ресурсы глубинных вод океана и пути их рационального освоения, предотвращающие негативные экологические последствия. // Москва. Россельхозакадемия, 2006, 225 с.
109. ე. ცხაკაია, რ. ხოსიტაშვილი. (2013). მეთანის ადსორბციის შესწავლა ბუნებრივ მოდიფიცირებულ ცეოლითებზე საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, ტ.39, №3-4.
110. ე. ცხაკაია, თ. მარსაგიშვილი, ნ. ანანიაშვილი, მ. გაჩეჩილაძე, ჯ. მეტრეველი, რ. ხოსიტაშვილი. (2012). H₂S-ის ადსორბციის შესწავლა ბუნებრივი გოგირდშემცველი წყლებიდან. ტ.38, №4, გვ.291-293.
111. T. Marsagishvili, M. Machavariani, G. Tatishvili, R. Khositashvili and N. Lekishvili. Ion-Exchange Processes in the Channels of Zeolites. Asian Journal of Chemistry; Vol.25, #10 (2013), pp. 5605 – 5606.