

ПЕРСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛКАНОЛАМИНОВ

© 2022 г. М. И. Костяная¹, А. А. Юшкин¹, Д. С. Бахтин¹, С. А. Легков¹, С. Д. Баженов^{1,*}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2021 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 1 декабря 2022 г.

Одной из проблем процессов аминной очистки технологических газов от кислых примесей является деградация абсорбентов с образованием термостабильных солей (ТСС) – коррозионно-активных и необратимо связывающих свободный алканоламин агентов. В данной работе впервые предложен метод перстракции ТСС с использованием мембранного контактора жидкость–жидкость, в котором ТСС переносятся через пористые мембраны из абсорбента в гидрофобный экстрагент на основе раствора метилтриоктиламония в 1-октаноле. Перстракция позволяет селективно извлечь анионы ТСС при отсутствии прямого смешения жидких фаз и образования стойкой эмульсии абсорбента и экстрагента. В работе исследованы образцы промышленных и лабораторных пористых мембран из поливинилиденфторида, полипропилена и полисульфона. Изучены их химическая и морфологическая устойчивость, поверхностные и транспортные свойства при длительном (>600 ч) контакте с модельным абсорбентом (водный раствор моноэтаноламина) и компонентами селективного экстрагента. Продемонстрирована возможность перстракционного выделения ТСС на примере извлечения муравьиной кислоты в качестве имитата ТСС из модельного абсорбента. Наиболее перспективные результаты получены для системы с мембраной из поливинилиденфторида, которая позволяет извлечь до 50% муравьиной кислоты за 18 ч эксперимента.

Ключевые слова: перстракция, термостабильные соли, мембранный контактор жидкость–жидкость, селективный экстрагент, алканол амины, диоксид углерода, абсорбция

DOI: 10.31857/S0028242122060247, **EDN:** NTDXEF

Важнейшим этапом подготовки природного газа к транспортировке/переработке наряду с очисткой от механических примесей и осушкой является выделение кислых примесей – диоксида углерода (CO₂) и сероводорода (H₂S) [1]. Кроме того, улавливание CO₂ из сбросных газов энергетического сектора служит одной из основных мер ограничения выбросов диоксида углерода для борьбы с изменением климата [2, 3].

Химическая абсорбция с использованием растворов алканол аминов (моноэтаноламина (МЭА), метилдиэтаноламина (МДЭА) и др.) является передовой технологией очистки газов от CO₂ и H₂S за счет высокой степени извлечения кислых при-

месей (>95%) в широком интервале их парциальных давлений [4–7]. Ключевой недостаток технологии – деградация (деактивация) абсорбентов [8, 9] из-за деструкции алканол аминов и их участия в побочных химических реакциях. Причиной являются повышенные температуры на стадии десорбции кислых примесей (100–140°C), и, зачастую, присутствие в смеси кислорода (до 10 об. % в дымовых газах). При этом образуются карбоновые кислоты, амиды, амины, альдегиды, аммиак и др. [10]. Кислоты (муравьиная, уксусная, гликолевая, щавелевая и т. д.) получают на финальном этапе множества химических превращений алканол аминов, и потому доминируют в составе продуктов де-

струкции [10–12]. Также вероятно взаимодействие аминов с примесями, содержащимися как в очищаемой смеси (например, оксиды серы и азота), так и в самих абсорбционных жидкостях из-за коррозии оборудования и/или подпитки некачественной водой [7]. В итоге в абсорбенте нарастает содержание термостабильных солей (ТСС) – солей протонированного алканоламмония и органических и неорганических кислот [13, 14], которые термоустойчивы и не разлагаются в процессе десорбции CO_2 [11, 15]. Накапливаясь, ТСС приводят к значительному снижению сорбционной емкости абсорбента, изменяют его физико-химические свойства и резко ускоряют коррозию оборудования [7, 16].

Существующим методам выделения ТСС посвящен ряд обзорных работ [12–14]. Традиционно используют дистилляционную очистку абсорбента [8, 17], альтернативой служат извлечение анионов ТСС на ионообменных смолах [18, 19], емкостная деионизация [20, 21], концентрирование ТСС при помощи нанофильтрации [22, 23] и электромембранные способы очистки [24–26]. Прямой и биполярный электродиализ применимы для очистки абсорбентов дымовых газов на основе МЭА [27–32], и регенерации диэтиламина с одновременным получением кислот [33, 34].

Сравнительно недавно предложен новый метод экстракции ТСС гидрофобными органическими экстрагентами [35, 36], которые позволяют извлекать ТСС при низком их содержании (1000 ppm) с минимальными энергозатратами. Использованы растворы аминов или четвертичных аммониевых солей с объемными боковыми заместителями ($C \geq 8$) в высших спиртах ($C \geq 6$), не смешивающихся с абсорбентами. В работе [35] показано, что гидроксид трикаприлметиламмония в 1-октаноле связывает ТСС по кислотно-основному механизму, причем его эффективность может быть повышена использованием разветвленного 2-этил-1-гексанола вместо 1-октанола [36].

Экстракция ТСС, как и другие экстракционные процессы [37], потребует эффективного контакта абсорбента и экстрагента. Максимально эффективны, но и наиболее энергозатратны центробежные экстракторы, в которых большая часть энергии смешения расходуется на нагрев фаз [38]. Традиционные смесители-отстойники имеют большие массогабаритные характеристики [39] с максимальной

длительностью расслоения фаз. Эксплуатация экстракционных колонн сопряжена с обратным перемешиванием фаз и эффектом «захлебывания», устойчивость их работы при изменении технологических параметров весьма низка.

Привлекательной альтернативой выглядит реализация процесса массопереноса в мембранных разделительных аппаратах [40], в частности – метод перстракции (мембранной экстракции), который сочетает перенос вещества через мембрану и его экстракцию, в котором выходная поверхность мембраны омывается экстрагентом. В этом случае экстрагент обеспечивает селективное извлечение требуемого компонента, а мембрана играет роль поверхности контакта фаз и предотвращает их смешение. Мембранные контакторы обладают компактностью и модульностью за счет высокой удельной площади массопереноса в единице объема аппарата, энергоэффективны (необходима циркуляция фаз относительно друг друга) и не имеют эксплуатационных проблем экстракционных колонн за счет независимого регулирования потоков фаз [39, 41, 42]. Достоинства мембранных контакторов продемонстрированы членами научного коллектива в работах по выделению диоксида углерода [43–45] и мембранно-абсорбционному разделению олефинов и парафинов [46, 47].

Перспективность мембранно-экстракционных систем подтверждена релевантными исследованиями извлечения карбоновых кислот из ферментационных сред [48–53]. Очистка алканоламиновых абсорбентов CO_2 и H_2S от ТСС выглядит логичным и актуальным применением метода перстракции, однако сейчас в открытой научной и патентной литературе работ в этом направлении не существует, а релевантные работы опускают вопросы совместимости используемых мембран и органических экстрагентов.

Цель данной работы – выбор и исследование устойчивости промышленных и лабораторных мембран в жидкостях перстракционной системы (абсорбент и компоненты органического экстрагента), а также демонстрация принципиальной возможности реализации перстракционного извлечения анионов ТСС на примере модельного МЭА абсорбента.

Таблица 1. Характеристики выбранных мембран

Обозначение	Материал	Характеристика					
		марка	производитель	структура	стандартные размеры, мм×мм	размер пор, мкм	толщина, мкм
ПП	Полипропилен	Polysep tm	GVS North America (США)	Симметричная	200×200	0.1*	95
ПВДФ	Поливинилиденфторид	Immobilon®-p	EMD Millipore Corporation (США)	Симметричная	265×3750	0.45*	127
ПСФ	Полисульфон	–	–	Асимметричная		0.003**	112

* – размер пор, заявленный производителем;

** – размер пор, определенный методом порометрии по вытеснению жидкость–жидкость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве модельного абсорбента CO₂ использовали водный раствор моноэтаноламина (МЭА, х.ч., ООО ТД «Химмед») с концентрацией 30 мас. %. Наличие ТСС в растворе имитировали добавлением муравьиной кислоты (х.ч., ООО ТД «Химмед») до концентрации 2.3 г/л (0.05 М), которая обусловлена типичным содержанием ТСС в абсорбентах очистки дымовых газов [30]. Для получения экстрагента ТСС использовали 1-октанол (≥99%, 360562-1L, Sigma-Aldrich) и хлорид метилтриоктиламмония (марка Aliquat[®] 336, 50393145, Lot 38-022-14, BASF). Все реактивы использованы без дополнительной очистки.

В качестве объектов исследования были выбраны плоские промышленные пористые мембраны из полипропилена (ПП) и поливинилиденфторида (ПВДФ), а также лабораторные образцы мембран из полисульфона (ПСФ), получение которых описано ниже. Характеристики мембран представлены в табл. 1.

Получение ПСФ-мембран

Для получения образцов ПСФ-мембран использовали полисульфон (BASF Ultrason[®] S 6010)

в виде гранул, N-метилпирролидон (МП, Acros Organics, 99% extra pure) в качестве растворителя. Полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400, Acros Organics) применяли в качестве порообразующей добавки.

Для приготовления формовочного раствора ПСФ и ПЭГ-400 (массовое соотношение 1:1.25) помещали в термостатируемый реактор и перемешивали со скоростью 150 об/мин при температуре 50°C. Затем в данную систему добавляли МП, увеличивая скорость перемешивания до 500 об/мин. В данных условиях формовочный раствор перемешивали в течение 24 ч. Концентрация ПСФ в растворе составляла 23.9 мас. %. Далее формовочный раствор фильтровали под давлением азота 1.8–2 бар через сетку из нержавеющей стали с ячейкой 4–5 мкм и при температуре 50°C, после чего охлаждали до комнатной температуры и подвергали процессу вакуумной дегазации.

Для приготовления мембран фазоинверсионным методом полимерный раствор с помощью ракля наносили слоем толщиной 200 мкм на стеклянную пластину, предварительно отмытую ацетоном, и погружали в осадительную ванну с дистиллированной водой (температура воды составляла 20°C). Полученные асимметричные мембраны отмывали водой в течение 24 ч, а затем последовательно выдерживали по 2 ч в этаноле и в *n*-гексане для пре-

Таблица 2. Характеристики тестовых жидкостей [56]

Жидкость	Полная поверхностная энергия σ_{total} , мДж/м ²	Дисперсионный компонент поверхностной энергии σ^d , мДж/м ²	Полярный компонент поверхностной энергии σ^p , мДж/м ²
Вода	72.8	21.8	51.0
Диодметан	50.8	50.8	0.0

дотвращения капиллярной контракции пор [54] с последующим высушиванием на воздухе.

Исследование устойчивости мембран в жидкостях

На первом этапе была оценена устойчивость мембран в используемых жидких средах. С этой целью мембраны выдерживали в 30 мас. % водном растворе МЭА, 1-октаноле и Aliquat® 336 в течение ~600 ч.

Возможные химические превращения материалов мембран были изучены методом ИК-спектроскопии с применением вакуумного ИК-Фурье спектрометра IFS-Bruker 66/Vs в режиме отражения на приставке с кристаллом ZnSe (100 сканов, разрешение 4 см⁻¹). Измерения проводили в интервале 4000–400 см⁻¹ и далее обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker).

Возможные изменения морфологии мембран были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке «Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM» (США), оборудованной модулем для исследования методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Сколы образцов мембран получали после предварительной пропитки в изопропанолем методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим нанесением тонкого слоя золота (толщиной 5 нм) путем катодного напыления в вакуумной установке (давление около ~0.01 мбар) Cressington 108 Auto Sputter Coater (ThermoFischer Scientific). Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53).

Величины углов смачивания определяли стандартным методом лежащей капли при помощи го-

ниометра ЛК-1 («ООО НПК «Открытая наука»). Все измерения проводили при комнатной температуре (23±2°C). Величину угла смачивания определяли как среднее арифметическое пяти измерений. Видеофиксация и последующая цифровая обработка изображений капель для вычисления величин углов по уравнению Юнга–Лапласа проводилась при помощи программного обеспечения DropShape. Погрешность измерений составила 2°.

Поверхностную энергию рассчитывали по методу Оуэнса–Вендта [55]. Этот метод позволяет рассчитать поверхностную энергию σ как сумму вкладов полярной σ^p и дисперсионной σ^d компонент с применением двух жидкостей. Соотношение между поверхностной энергией и равновесным контактным углом жидкой фазы, нанесенной на твердую фазу, выводится из уравнения Фоукса:

$$\sigma_i (1 + \cos\theta) = 2(\sigma_i^d \sigma_s^d)^{1/2} + 2(\sigma_i^p \sigma_s^p)^{1/2},$$

где индексы «*d*» и «*p*» относятся, соответственно, к дисперсионной и полярной компонентам поверхностных энергий исследуемой жидкости (σ_i) и поверхности мембраны (σ_s). В качестве тестовых жидкостей были использованы часто применяемые в литературе вода и диодметан [56, 57], компоненты поверхностной энергии которых представлены в табл. 2.

Распределение пор по размерам в мембранах измеряли методом порометрии взаимного вытеснения жидкостей с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Принцип работы основан на измерении зависимости проницаемости мембраны, поры которой заполнены смачивающей жидкостью, от приложенного трансмембранного давления при продавливании через неё вытесняющей жидкости, не смешивающейся с жидкостью в порах [58]. По мере увеличения

трансmemбранного давления происходит вытеснение смачивающей жидкости из пор, что приводит к возникновению потока через эти поры. Диаметр (d_p) открытой поры связан с трансmemбранным давлением через уравнение Юнга–Лапласа:

$$d_p = 4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta / \Delta p,$$

где γ – межфазное натяжение между двумя жидкостями, θ – контактный угол между мембраной и смачивающей жидкостью (предполагается полное смачивание, т. е. $\cos \theta = 1$), Δp – трансmemбранное давление. Межфазное натяжение γ для смеси изобутанола и воды составляет 2.0 мН/м при 20°C.

Используя уравнение Юнга–Лапласа, значения трансmemбранного давления можно преобразовать в значения размера пор, из которых при этом давлении произошло вытеснение смачивающей жидкости, а увеличение проницаемости, используя уравнение Хагена–Пуазейля, преобразуется в количество пор соответствующего размера. Вытеснение смачивающей жидкости осуществляли путем постепенного увеличения трансmemбранного давления с отслеживанием потока через мембрану после 180 с начального времени стабилизации при каждом приложенном давлении. Измерение прекращали после достижения линейной зависимости потока от давления, что указывало на полное вытеснение смачивающей жидкости. Измерения проводили при 20°C с использованием пары несмешивающихся жидкостей, приготовленных путем расслоения смеси изобутанола и воды. Насыщенный водой изобутанол использовали в качестве смачивающей жидкости, насыщенную изобутанолом воду – в качестве вытесняющей. Перед измерением из каждой мембраны вырезали не менее трех образцов (диаметром 2 см), которые помещали в стакан со смачивающей жидкостью не менее чем на 48 ч при 20°C. Значение размера пор для мембраны получали путем усреднения значений, полученных как минимум для трех вырезанных из данной мембраны образцов.

В качестве основной величины для сравнения мембран использовали средний по потоку размер пор. Данная величина рассчитывается с использованием значения давления, при котором достигается 50% от максимальной проницаемости. Данная величина отличается от среднего размера пор

в большую сторону, так как учитывает, что более крупные поры вносят больший вклад в величину потока.

Модельные эксперименты по перстракционной очистке водного раствора МЭА от ТСС

Перстракционные эксперименты проводили с использованием диффузионной ячейки, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Корпус ячейки был изготовлен из политетрафторэтилена, устойчивого в средах большинства органических растворителей. Ячейка состоит из двух камер, разделяемых исследуемой мембраной в виде диска с рабочей площадью 12.6 см². Мембрану уплотняли в ячейке с помощью двух резиновых колец. Герметизацию системы с установленной мембраной обеспечивали зажатием в струбцине соединенных вместе ячеек. В нижнюю часть ячеек помещали магнитные якоря для перемешивания жидкостей, что позволяло предотвратить возникновение концентрационной поляризации. В качестве привода для вращения магнитных якорей использовали электромагнитную мешалку фирмы «Ика®». Для минимизации потерь жидкости вследствие испарения, ячейки закрывали крышками с отверстиями в центре диаметром 2 мм. Данные отверстия необходимы для заполнения камер рабочими жидкостями и взятия проб для определения состава растворов. В процессе эксперимента данные отверстия также закрывали.

В начале эксперимента в левую ячейку 1 (рис. 1) наливали 100 мл 30 мас. %-ного водного раствора МЭА с добавлением муравьиной кислоты в количестве 0.05 М, а в правую ячейку 2 – 100 мл 1 М раствор ОН-модифицированного метилтриоктиламония (Aliquat® 336) в 1-октанол. Модификацию Aliquat® 336 проводили по методике, описанной в [35]. Жидкости заливали в обе камеры одновременно.

Эксперименты по выделению муравьиной кислоты из водного раствора МЭА проводили при комнатной температуре (23±2°C) при постоянном перемешивании растворов в обеих камерах ячейки, разделенных мембраной. Содержание муравьиной кислоты контролировали методом ионообменной хроматографии с применением системы «Аквилон-Stayer-1» (хроматографическая колонка

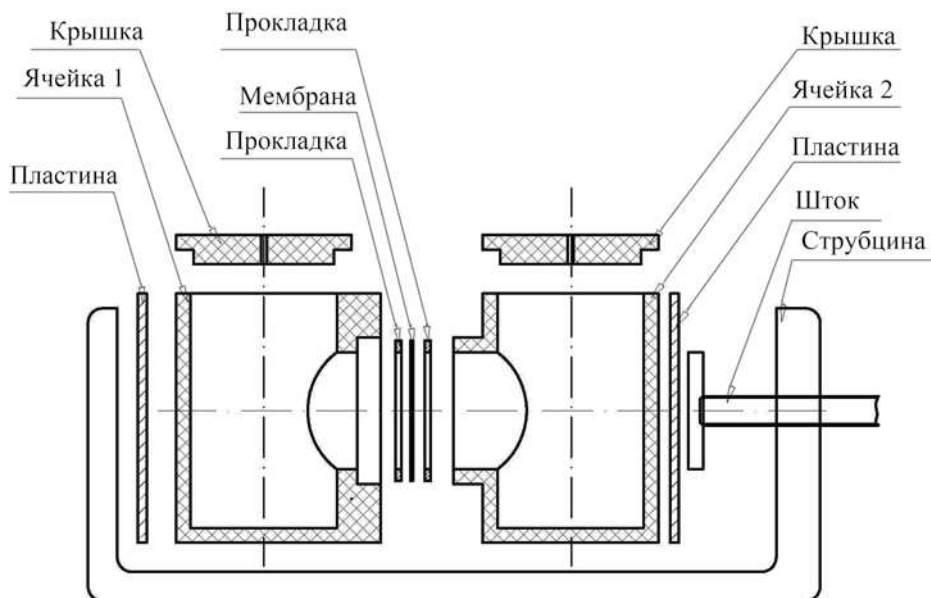


Рис. 1. Схема диффузионной ячейки.

Shodex ICSI-50 4E, элюент – 3.2 ммоль NaHCO_3 и 0.1 ммоль Na_2CO_3), оборудованной электроподавителем EMCES 21 и кондуктометрическим детектором CD-510.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективное функционирование мембранно-экстракционной системы возможно только в том случае, если используемые мембраны и жидкости, которые приводятся в контакт на этих мембранах, совместимы. Совместимость заключается в том, что используемые мембраны должны быть химически и морфологически устойчивы в контактирующих средах. Для проверки совместимости мембраны приводили в длительный контакт (см. выше) с модельным абсорбентом (30 мас. %-ный водный раствор МЭА), а также с компонентами селективного экстрагента – 1-октанолом и модифицированным метилтриоктиламмонием (Aliquat® 336). После выдерживания образцы мембран изучили с помощью ряда физико-химических методов анализа.

Химическая устойчивость материалов мембран в рабочих средах

ИК-спектры исходных мембран и образцов, выдержанных в 30 мас. %-ном растворе МЭА,

1-октаноле и Aliquat® 336 в течение 600 ч, представлены на рис. 2. Видно, что ИК-спектры практически идентичны для исходных и обработанных образцов мембран ПП, ПФДФ и ПСФ.

Можно заключить, что исследуемые мембраны после длительной экспозиции в растворе МЭА, 1-октаноле и Aliquat® 336 не претерпевают заметных химических изменений, что свидетельствует о совместимости выбранных мембран и рабочих сред с точки зрения химической устойчивости используемых материалов.

Морфологическая устойчивость мембран в рабочих средах

Результаты исследования мембран методом СЭМ. Устойчивость структуры мембран, подвергнутых экспозиции в течение 600 ч в среде исследуемых жидких сред, была изучена методом СЭМ. Анализ поверхности и поперечного сечения (сколов) мембран ПВДФ и ПСФ (табл. 3 и 4, соответственно) позволил заключить, что структура мембран в значительной мере сохраняется после их длительного контакта с раствором МЭА, 1-октанолом и Aliquat® 336. Помимо различия полимерного материала мембраны (термопластичный фторсодержащий, частично кристаллический полимер ПВДФ и аморфный термопласт ПСФ), обе

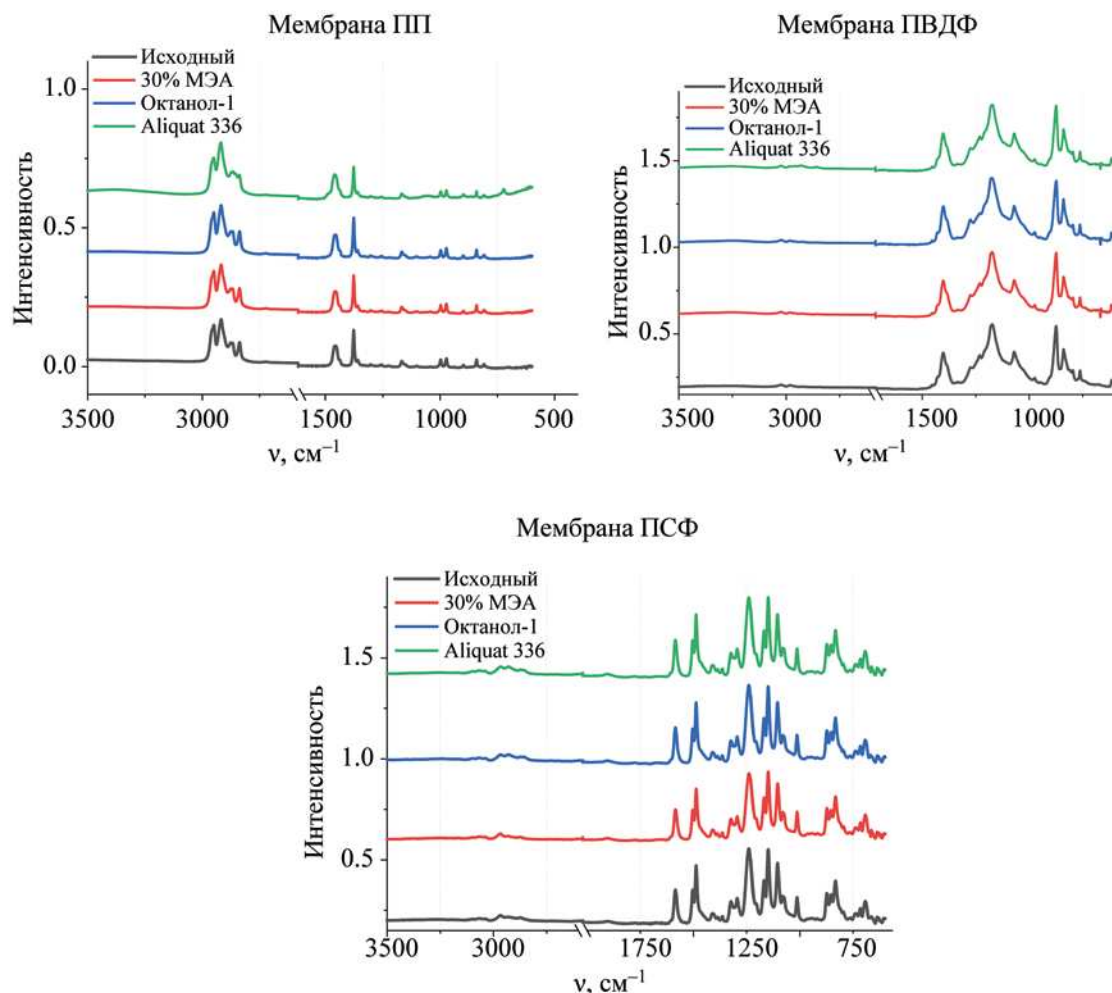


Рис. 2. ИК-спектры исходных мембран и образцов, выдержанных в 30 мас. % растворе МЭА, 1-октаноле и Aliquat® 336 в течение 600 ч.

мембраны отличаются пористой структурой. Так, мембрана ПВДФ имеет симметричное строение с губчатой пористой структурой (см. табл. 3), а мембрана ПСФ имеет асимметричное строение с двумя тонкопористыми селективными слоями на поверхностях с обеих сторон мембраны и макропористой подложкой с пальцевидными макропорами внутри мембраны (см. табл. 4). Как видно из табл. 4, разрешение СЭМ оказалось недостаточным для определения размера поверхностных пор мембраны ПСФ. Сравнение микрофотографий мембран до и после экспозиции в исследуемых жидкостях позволяет сделать заключение о стабильности морфологии мембран в среде исследуемых жидкостей.

С другой стороны, как видно из табл. 5, длительный контакт симметричной мембраны ПП с водным раствором МЭА и Aliquat® 336 приводит к сужению пор мембраны, что хорошо видно из микрофотографий ее поверхности. В то же время, как и в случае мембран ПВДФ и ПСФ, длительная экспозиция в среде 1-октанола не оказывает заметного влияния на морфологию пор мембраны ПП. Анализ размера пор рассмотрен в следующем разделе.

Определение размера пор мембран. Мембраны из ПСФ, ПВДФ и ПП до и после обработки в жидкостях были исследованы методом жидкостной порометрии. В табл. 6 представлены величины среднего по потоку размера пор мембран до и по-

Таблица 3. Структура симметричной пористой мембраны ПВДФ

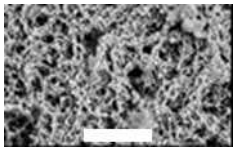
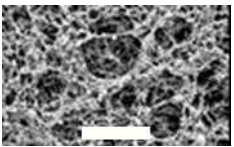
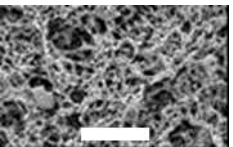
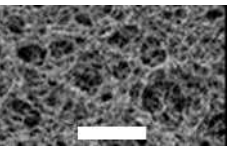
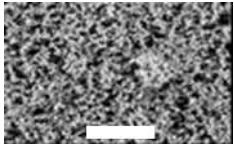
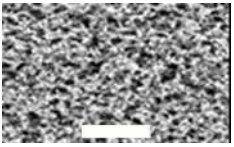
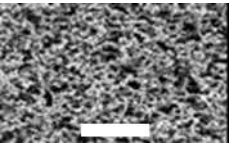
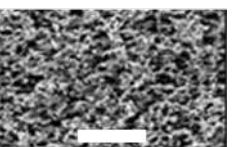
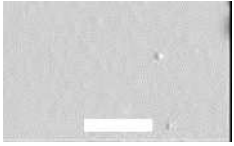
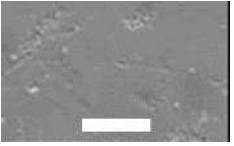
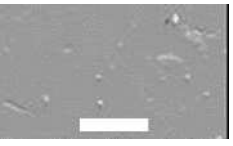
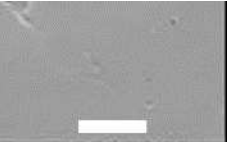


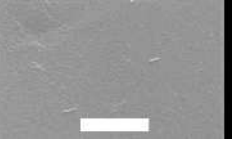

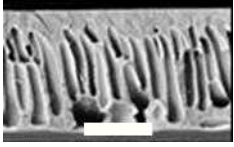

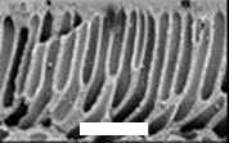
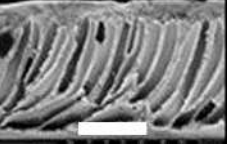
Параметр	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность 1 (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 15 мкм)				

Таблица 4. Структура асимметричной пористой мембраны ПСФ

Параметр	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность 1 (масштаб 15 мкм)				
Поверхность 2 (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 50 мкм)				

сле экспозиции в исследуемых жидкостях. Видно, что в случае ПСФ и ПВДФ экспозиция в растворе МЭА и Aliquat® 336 не приводит к изменению размера пор (см. табл. 6). Определенные изменения наблюдались после экспозиции данных мембран в 1-октаноле, особенно для мембраны ПСФ. Однако

эти эффекты существенно ниже, чем изменения размера пор образцов ПП мембран после длительного контакта с водным раствором МЭА и Aliquat® 336, соответственно, уменьшение размера пор на 30 и 40%. В то же время, длительный контакт ПП мембран с 1-октанолом не приводит к изменению

Таблица 5. Структура симметричной пористой мембраны ПП

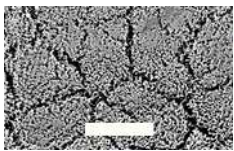
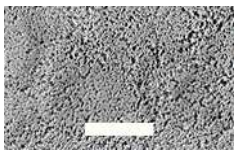
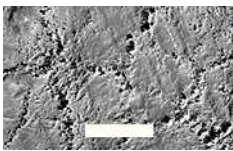
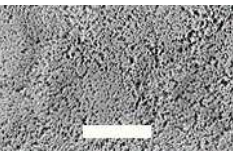
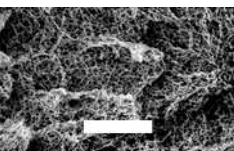
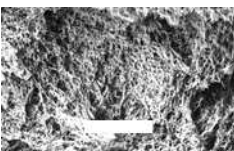
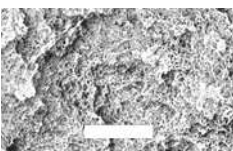
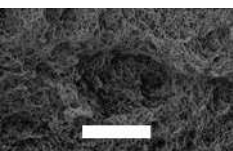
Параметр	Исходная	После контакта с растворителем		
		30% МЭА	1-октанол	Aliquat® 336
Поверхность 1 (масштаб 15 мкм)				
Поперечное сечение (масштаб 15 мкм)				

Таблица 6. Средний по потоку размер пор полученных мембран

Мембрана	Средний по потоку размер пор, нм			
	30% МЭА	Aliquat® 336	1-октанол	исходная
ПСФ	3.5	3.5	4.7	3.3
ПВДФ	770	780	730	780
ПП	170	150	240	250

Таблица 7. Проницаемость мембран по воде

Мембрана	Проницаемость по воде, л/(м ² ·ч·атм)			
	30% МЭА	Aliquat® 336	1-октанол	исходная
ПСФ	1.3	1.3	1.6	1.2
ПВДФ	28300	29400	28000	28700
ПП	1120	830	1520	1550

размера пор и распределения пор по размерам. Следует подчеркнуть, что данные порометрии по сужению пор мембраны ПП после контакта с водным раствором МЭА и Aliquat® 336 и их неизменность в результате экспозиции в 1-октанол хорошо согласуются с анализом морфологии мембран методом СЭМ (см. табл. 5).

Таким образом, с точки зрения морфологической устойчивости выбранных мембран, для реализации перстракционного выделения ТСС более перспективны мембраны ПВДФ и ПСФ. Мембраны ПП также применимы, однако эффективность

функционирования мембранно-контактной системы на основе таких мембран во времени может снижаться из-за возможного изменения пористой структуры при воздействии селективного экстрагента.

Транспортные свойства мембран

Транспортные свойства мембран были охарактеризованы величинами проницаемости воды (табл. 7). Видно, что проницаемости мембран различаются на порядки. Так, проницаемость мембраны ПВДФ приблизительно на порядок выше

Таблица 8. Контактные углы смачивания и значения поверхностной энергии образцов мембран до и после обработки в жидких средах

Мембрана	Обработка	θ вода, град	θ CH ₂ I ₂ , град	σ_s^p , мДж/м ²	σ_s^d , мДж/м ²	σ_s , мДж/м ²
ПВДФ	исходная	123	96	0.1	9.3	9.4
	после 30% МЭА	120	95	0.3	9.5	9.8
	после октанола	123	93	0.1	10.6	10.7
	после Aliquat® 336	0	0	35	40	75
ПП	исходная	129	75	1	21	22
	после 30% МЭА	125	98	0.1	8.6	8.7
	после октанола	117	89	0,3	11,8	12,1
	после Aliquat® 336	0	35	46	27	73
ПСФ	исходная	76	17	4.5	41.5	46
	после 30% МЭА	68	19	8.5	39.5	48
	после октанола	80	20	3.6	41.4	45
	после Aliquat® 336	23	18	34	36	70

проницаемости мембраны ПП и более, чем на четыре порядка выше, чем проницаемость мембраны ПСФ. Важно также подчеркнуть, что величина проницаемости воды через мембрану ПВДФ не меняется после длительной экспозиции ее в водном растворе МЭА, Aliquat® 336 и 1-октаноле. Это хорошо согласуется с результатами анализа микрофотографий СЭМ (см. табл. 3) и средним по потоку размером пор (см. табл. 6), свидетельствующих о неизменности морфологии мембраны и размера ее пор после контакта с исследуемыми жидкими средами.

В случае мембраны ПСФ поток воды возрастает на 30% после длительной экспозиции в 1-октаноле. Это согласуется и с данными табл. 6, которые свидетельствуют об увеличении размера пор мембраны ПСФ после длительного контакта с 1-октанолом. Так, средний по потоку размер пор мембраны ПСФ увеличился с 3.3 до 4.7 нм после экспозиции в 1-октаноле.

Вполне логичные результаты получены и в случае мембраны ПП. Так, в соответствии с уменьшением размера пор мембраны по данным СЭМ (см. табл. 5) и жидкостной порометрии (см. табл. 6), поток по воде мембраны ПП уменьшается с 250 до 170 и 150 л/(м²·ч·атм), соответственно, после экспозиции в водном растворе МЭА и экстрагенте Aliquat® 336.

Определение поверхностных свойств мембран

Величины краевых углов смачивания по воде и диодметану исходных мембран и образцов, выдержанных в используемых для перстракции растворителях, приведены в табл. 8. За исключением образцов, выдержанных в Aliquat® 336, основной вклад в величину поверхностной энергии вносит дисперсионный компонент. Полярный компонент варьируется в диапазоне от 0.1 до 8.5 мДж/м². Общая поверхностная энергия составляет от 8.7 до 48 мДж/м². Такая картина в целом характерна для гидрофобных материалов. Так, например, в работе [59] приводятся данные по коммерческим образцам битума с углом смачивания водой 100.5–103.8°: полярный компонент находится в диапазоне 0.3–0.9, дисперсионный – в диапазоне 23.8–33.1 мДж/м². В работе [60] исследованы сополимеры перфтороктилалкилакрилата C₈F₁₇–(CH₂)_nOC(O)CH=CH₂ с бутилакрилатом (краевые углы смачивания водой от 98 до 123°): полярный компонент находится в диапазоне 0–5, дисперсионный – в диапазоне 4.3–25.3 мДж/м².

Из представленных данных видно, что выдерживание образцов в Aliquat® 336 приводит к гидрофилизации поверхности мембран, что отражается в значительном уменьшении краевых углов смачивания и возрастании величин поверхностной энергии. Вследствие этого в процессе работы мембранно-контакторной системы поры мембран,

Таблица 9. Краевые углы смачивания мембран рабочими жидкостями

Жидкость	θ, град		
	ПСФ	ПВДФ	ПП
Водный р-р МЭА (30 мас. %) +0.05 М НСООН	79.7	0	44.6
1 М Aliquat® 336 в 1-октаноле	22.0	18.7	10.9

по-видимому, в первую очередь будут заполнены селективным экстрагентом.

Таким образом, выбранные мембраны совместимы с рабочими средами (30 мас. %-ный раствор МЭА, 1-октанол, Aliquat® 336) и могут быть использованы для демонстрации возможности реализации процесса перстракционного извлечения ТСС

из алканоламиновых растворов с использованием раствора гидроксида метилтриоктиламмония в 1-октаноле в качестве экстрагента.

В табл. 9 представлены краевые углы смачивания мембран ПСФ, ПВДФ и ПП исследуемыми рабочими жидкими средами процесса перстракционной очистки деградированных растворов ал-

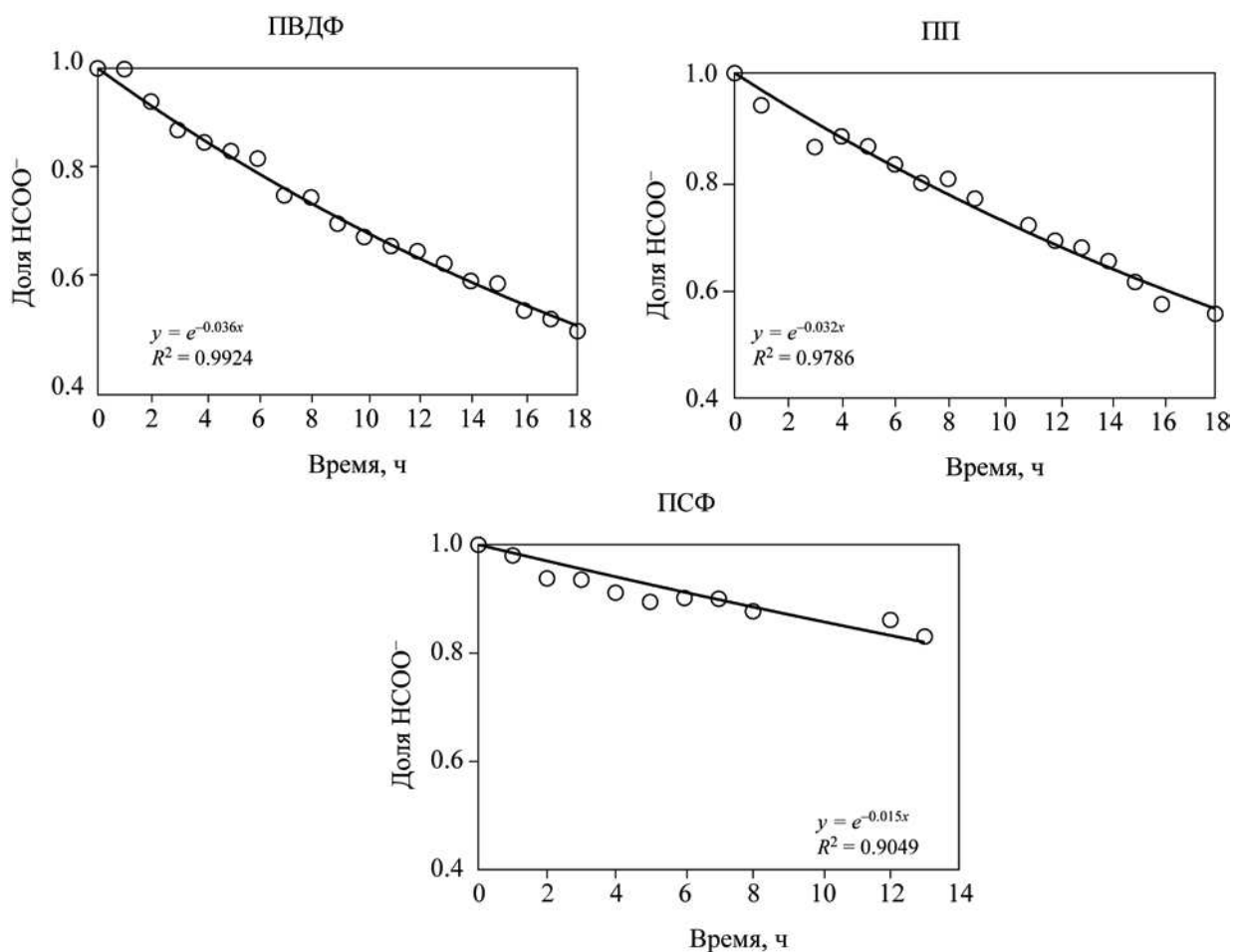


Рис. 3. Результаты перстракционных экспериментов с применением различных мембран: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация экспоненциальной функцией. Содержание муравьиной кислоты представлено в виде относительной концентрации (C_t/C_0).

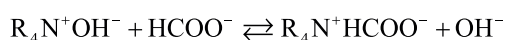
каноламинов: водный раствор МЭА (30 мас. %) + 0.05 М HCOOH и 1 М Aliquat® 336 в 1-октанол в качестве очищаемого раствора и экстрагента, соответственно.

Видно, что мембрана ПВХДФ полностью смачивается водным раствором МЭА. Поэтому следует ожидать, что при контакте рабочих жидкостей с мембраной в перстракционной ячейке (рис. 1) пористая структура мембраны, скорее всего, будет заполнена водным раствором МЭА, содержащим 0.05 М муравьиной кислоты в качестве модели ТСС. В то же время, в случае мембран ПСФ и ПП, их пористая структура будет заполнена экстрагентом – раствором 1 М Aliquat® 336 в 1-октанол.

Перстракционное выделение формиат-иона

Результаты перстракционных экспериментов для каждой исследованной мембраны представлены на рис. 3.

Муравьиная кислота из левой камеры диффузионной ячейки (содержание 2.3 г/л, или 0.05 М в водном растворе МЭА) диффундирует через мембрану в правую камеру и взаимодействует с активным компонентом экстрагента Aliquat 336 (1 М раствор в 1-октанол) согласно реакции ионного обмена, где R = C₈H₁₇ и CH₃ [35]:



Поскольку экстрагент взят в избытке, эта реакция может быть рассмотрена как реакция первого порядка и описана с помощью экспоненциальной функции (см. рис. 3). Найденные значения эффективных констант скорости взаимодействия составили 0.03–0.04 ч⁻¹ для перстракции через мембраны ПВХДФ и ПП. Аппроксимация экспериментальных данных удовлетворительна (коэффициент корреляции R² более 0.97) за исключением результатов по перстракции через мембрану ПСФ (R² ~0.9). Это может быть связано с дополнительным сопротивлением массопереносу за счет асимметричной структуры ПСФ-мембраны с тонкопористыми слоями на обеих сторонах мембран.

Видно, что выделение ТСС из водных растворов МЭА принципиально возможно для всех изученных мембран, при этом наиболее эффектив-

на мембрана из ПВХДФ. В этом случае в процессе перстракции удается извлечь до 50% муравьиной кислоты за 18 ч эксперимента. При этом отсутствует как прямое диспергирование фаз, так и образование устойчивой эмульсии, которое наблюдается при прямом контакте раствора МЭА с экстрагентом. Сравнимую эффективность демонстрируют ПП мембраны, однако в этом случае необходимы дополнительные эксперименты по длительному функционированию мембранно-экстракционной системы с целью определения влияния изменения размеров пор мембран (см. табл. 5 и 6) на эффективность процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен перстракционный (мембранно-экстракционный) метод извлечения термостабильных солей (ТСС) из алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода на основе моноэтаноламина с применением промышленных мембран из полипропилена (ПП) и поливинилиденфторида (ПВДФ), и лабораторных образцов мембран из полисульфона (ПСФ). Методами ИК-спектрометрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что образцы ПВХДФ и ПСФ мембран химически и морфологически устойчивы при выдерживании образцов в течение не менее 600 ч в модельном абсорбенте (30 мас. % водный раствор МЭА), и в компонентах селективного экстрагента ТСС (1-октанол и хлорид метилтриоктиламония – Aliquat 336). Порометрией по методу взаимного вытеснения жидкостей показано, что размер пор ПП мембран уменьшается с 250 нм до 150–170 нм при длительном контакте с Aliquat 336 и раствором моноэтаноламина, что приводит к снижению их транспортных свойств (снижение проницаемости по воде в 1.4–1.9 раза). Определены поверхностные свойства мембран. Продемонстрирована принципиальная возможность осуществления перстракционного извлечения ТСС из алканоламиновых абсорбентов с применением выбранных мембран на примере переноса формиат-аниона из 30 мас. %-ного водного раствора моноэтаноламина в раствор Aliquat 336 в 1-октанол при отсутствии прямого диспергирования фаз и образования эмульсии. Показано, что изменение содержания муравьиной кислоты в растворе в ходе перстракционных экспериментов может быть описано экспо-

ненциальной функцией, при этом значения эффективных констант скорости взаимодействия могут быть оценены на уровне $0.03\text{--}0.04\text{ ч}^{-1}$ для перстракции через мембраны ПВДФ и ПП. Показано, что максимальную эффективность среди исследованных мембран демонстрируют ПВДФ мембраны. В данном случае достигается 50%-ное извлечение муравьиной кислоты из модельного абсорбента за 18 ч эксперимента.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН». Авторы выражают благодарность А.В. Балынину за помощь при проведении экспериментальных исследований методом порометрии взаимного вытеснения жидкостей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации, № МК-4659.2021.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Костяная Маргарита Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8192-3824>

Юшкин Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Бахтин Данила Станиславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8619-8326>

Легков Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9739-4891>

Баженов Степан Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8192-3824>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohl A., Nielsen R.. Gas Purification, 5th Edition, Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. 1414 p
2. Chao C., Deng Yi., Dewil R., Baeyens J., Fan X. Post-combustion carbon capture // *Renew. Sus. Energy Rev.* 2021. V. 138. P. 110490. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110490>
3. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынцев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. Мембранные технологии для декарбонизации // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 5. С. 283–303. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050023> [Alent'ev A. Yu., Volkov A. V., Vorotyntsev I. V., Maksimov A. L., Yaroslavtsev A. B. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. V. 3. P. 255–273. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010089>].
4. Borhani T.N., Wang M. Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods // *Renew. Sus. Energy Rev.* 2019. V. 114. P. 109299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109299>
5. Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO₂ capture // *Science*. 2009. V. 325. № 5948. P. 1652–1654. <https://doi.org/10.1126/science.1176731>
6. Ануфриков Ю.А., Куранов Г.Л., Смирнова Н.А. Растворимость CO₂ и H₂S в водных растворах, содержащих алканолламины (обзор) // *ЖПХ*. Т. 80. № 4. С. 529–540 [Anufrikov Y.A., Kuranov G.L., Smirnova N.A. Solubility of CO₂ and H₂S in alkanolamine-containing aqueous solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. V. 80. № 4. P. 515–527. <https://doi.org/10.1134/S1070427207040015>].
7. Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П., Грушевенко Е.А., Биенко А.А., Волков А.В. Термостабильные соли и методы их выделения из алканоламиновых абсорбентов диоксида углерода (Обзор) // *Журн. прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 957–979. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024> [Bazhenov S.D., Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Grushevenko E.A., Bienko A.A., Volkov A.V. Heat-stable salts and methods for their removal from alkanolamine carbon dioxide absorbents // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 8. P. 1045–1063. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080019>].
8. Голубева И.А., Дашкина А.В., Шульга И.В. Актуальные проблемы аминовой очистки природных газов, анализ и пути решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 51–56. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010086> [Golubeva I.A., Dashkina A.V., Shulga I.V. Demanding problems of amine treating of natural gas: analysis and ways of solution // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 1. P. 45–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010089>]
9. Buvik V., Høisæter K.K., Vevelstad S.J., Knuutila H.K. A review of degradation and emissions in post-combustion CO₂ capture pilot plants // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2021. V. 106. P. 103246. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103246>

10. Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. V. 10. P. 244–270. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
11. Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P.P.T. Part 2: Solvent management: Solvent stability and amine degradation in CO₂ capture processes // *Carbon Manag.* 2011. V. 2. № 5. P. 551–566. <https://doi.org/10.4155/cmt.11.55>
12. Dumée L., Scholes C., Stevens G., Kentish S. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. V. 10. P. 443–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.005>
13. Elmoudir W., Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Part 6: Solvent recycling and reclaiming issues // *Carbon Manag.* 2012. V. 3. № 5. P. 485–509. <https://doi.org/10.4155/cmt.12.55>
14. Wang T., Hovland J., Jens K.J. Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 27. P. 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037>
15. Feron P.H.M. Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide // Woodhead Publishing. 2016. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-03382-5>
16. Ling H., Liu S., Gao H., Liang Z. Effect of heat-stable salts on absorption/desorption performance of aqueous monoethanolamine (MEA) solution during carbon dioxide capture process // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 212. P. 822–833. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.001>
17. Tavan Y., Moradi M., Rostami A., Azizpour H. Theoretical and industrial aspects of amine reclaiming unit to separate heat stable salts // *Sep. Pur. Technol.* 2020. V. 237. P. 116314. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116314>
18. Bayati B., Mirshekari M., Veisy A., Gando-Ferreira L.M. Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: Ilam gas refinery) // *Chem. Pap.* 2019. V. 73. № 2. P. 491–500. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0598-0>
19. Pal P., Banat F., AlShoaibi A. Adsorptive removal of heat stable salt anions from industrial lean amine solvent using anion exchange resins from gas sweetening unit // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2013. V. 15. P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.08.001>
20. Durrani M., Abu Haija M., Vengatesan M.R., Zain J., Alhseinat E., Banat F. Removal of heat stable salts from aqueous MDEA solution via electrosorption using carbon-based electrodes // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2019. V. 85. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.019>
21. Arora N., Banat F., Alhseinat E. Capacitive deionization performance of CNTs-Si-Ag based electrodes for the removal of heat stable salts from methyl diethanolamine (MDEA) solution in natural gas sweetening units // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 356. P. 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.054>
22. Ghorbani A., Bayati B., Poerio T., Argurio P., Kikhavani T., Namdari M., Ferreira L.M. Application of NF polymeric membranes for removal of multicomponent heat-stable salts (HSS) ions from methyl diethanolamine (MDEA) solutions // *Molecules*. 2020. V. 25. № 21. P. 4911–4926. <https://doi.org/10.3390/molecules25214911>
23. Lim J., Scholes C.A., Dumee L.F., Kentish S.E. Nanofiltration for the concentration of heat stable salts prior to MEA reclamation // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2014. V. 30. P. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.020>
24. Kikhavani T., Mehdizadeh H., Van der Bruggen B., Bayati B. Removal of heat-stable salts from lean amine of a gas refinery via electro dialysis // *Chem. Eng. Technol.* 2021. V. 44. № 2. P. 318–328. <https://doi.org/10.1002/ceat.202000375>
25. Wang Y., Li W., Yan H., Xu T. Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electro dialysis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 57. P. 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.043>
26. Chen F., Chi Y., Zhang M., Liu Z., Fei X., Yang K., Fu C. Removal of heat stable salts from N-methyl diethanolamine wastewater using electro dialysis // *Sep. Pur. Technol.* 2020. V. 242. P. 116777. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25935>
27. Lim J., Aguiar A., Scholes C.A., Dumée L.F., Stevens G.W., Kentish S.E. Monoethanolamine reclamation using electro dialysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 49. P. 19313–19321. <https://doi.org/10.1021/ie503506b>
28. Lim J., Aguiar A., Reynolds A., Pearson P., Kentish S.E., Meuleman E. Remediation of monoethanolamine after exposure to brown coal flue gases // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 42. P. 545–553. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.004>
29. Volkov A., Vasilevsky V., Bazhenov S., Volkov V., Rieder A., Unterberger S., Schallert B. Reclaiming of monoethanolamine (MEA) used in post-combustion CO₂-capture with electro dialysis // *Energy Procedia*. 2014. V. 51. P. 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.016>
30. Bazhenov S., Rieder A., Schallert B., Vasilevsky V., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A. Reclaiming of degraded MEA solutions by electro dialysis: results of ED pilot campaign at post-combustion CO₂ capture pilot plant // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 42. P. 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.015>
31. Грушевенко Е.А., Баженов С.Д., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков А.В. Исследование двухступенчатой электродиализной очистки

- моноэтаноламина от термостабильных солей // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 4. С. 533–541 [Grushevenko E.A., Bazhenov S.D., Vasilevskii V.P., Novitskii E.G., Volkov A.V. Two-step electro dialysis treatment of monoethanolamine to remove heat stable salts // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 4. P. 602–610. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040110>].
32. Новицкий Э.Г., Грушевенко Е.А., Василевский В.П., Волков А.В. Изучение возможности генерации электроэнергии методом обратного электродиализа с применением водных растворов моноэтаноламина // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 2. С. 125–130 [Novitsky E.G., Grushevenko E.A., Vasilevsky V.P., Volkov A.V. Studying the possibilities of generating electric-power by reverse electro dialysis of monoethanolamine aqueous solutions // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 109–114. <https://doi.org/10.1134/S2517751620020080>].
 33. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Исследование процесса получения диэтиламина из его соли методом биполярного электродиализа // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 69–75 [Karpenko T.V., Kovalev N.V., Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I. Investigation of the diethylamine producing process from its salt by bipolar electro dialysis // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 59–68. <https://doi.org/10.1134/S2517751622010048>].
 34. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Карпенко Т.В., Ковалев Н.В. Модифицированный метод гидродинамической изоляции для измерения потоков и чисел переноса ионов через анионообменную мембрану в системе «серная кислота–амин и его соль» // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 3. С. 198–204. <https://doi.org/10.1134/S2218117220030074> [Sheldeshov N.V., Zabolotsky V.I., Karpenko T.V., Kovalev N.V. A Modified hydrodynamic isolation method to measure ion fluxes and ion transport numbers across an anion-exchange membrane in the sulfuric acid–amine–amine salt system // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 189–194. <https://doi.org/10.1134/S2517751620030075>].
 35. Akkarachalanont P., Saiwan C., Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P. New reactive extraction based reclaiming technique for amines used in carbon dioxide capture process from industrial flue gases // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 17. P. 5006–5018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00035>
 36. Karnwiboon K., Krajangpit W., Supap T., Muchan P., Saiwan C., Idem R., Koiwanit J. Solvent extraction based reclaiming technique for the removal of heat stable salts (HSS) and neutral degradation products from amines used during the capture of carbon dioxide (CO₂) from industrial flue gases // Sep. Pur. Technol. 2019. V. 228. P. 115744. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115744>
 37. Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Экстракционные методы выделения серы и ее соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор) // Журн. прикладной химии. 2021. Т. 94. № 4. С. 411–439. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040010> [Katasonova O.N., Savonina E.Yu., Maryutina T.A. Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 411–436. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040017>].
 38. Meikrantz D.H., Meikrantz S.B., Macaluso L.L. Annular centrifugal contactors for multiple stage extraction processes // Chem. Eng. Commun. 2001. V. 188. № 1. P. 115–127. <https://doi.org/10.1080/00986440108912900>
 39. Song J., Huang T., Qiu H., Niu X., Li X.M., Xie Y., He T. A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine // Desalination. 2018. V. 440. P. 18–38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.007>
 40. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 1. С. 38–46. <https://doi.org/10.1134/S2218117219020020> [Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B. Prospects of membrane science development // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 45–63. <https://doi.org/10.1134/S2517751619020021>].
 41. Gabelman A., Hwang S.T. Hollow fiber membrane contactors // J. Memb. Sci. 1999. V. 159. № 1–2. P. 61–106. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00040-X)
 42. Bazhenov S.D., Bilydukevich A.V., Volkov A.V. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications // Fibers. 2018. V. 6. № 4. P. 76. <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
 43. Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Shutova A.A., Bazhenov S.D., Khotimsky V.S., van de Runstraat A., Goetheer E.L.V., Volkov A.V. Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO₂ membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // J. Memb. Sci. 2014. V. 470. P. 439–450. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.056>
 44. Малахов А.О., Баженов С.Д. Десорбция CO₂ из раствора амина в непористом мембранном контакторе // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 129–136. DOI:10.1134/S2218117218020074 [Malakhov A.O., Bazhenov S.D. Carbon dioxide de-

- sorption from amine solution in a nonporous membrane contactor // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 4. <https://doi.org/10.1134/S0965544118040072>].
45. *Bazhenov S., Malakhov A., Bakhtin D., Khotimskiy V., Bondarenko G., Volkov V., Ramdin M., Vlugt T.J.H., Volkov A.* CO₂ stripping from ionic liquid at elevated pressures in gas-liquid membrane contactor // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2018. V. 71. P. 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.001>
 46. *Malakhov A.O., Bazhenov S.D., Vasilevsky V.P., Borisov I.L., Ovcharova A.A., Bilyukevich A.V., Volkov V.V., Giorno L., Volkov A.V.* Thin-film composite hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Pur. Technol.* 2019. V. 219. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.053>
 47. *Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich A., Volkov V.* Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor // *Sep. Pur. Technol.* 2017. V. 183. P. 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.023>
 48. *Gössi A., Riedl W., Schuur B.* Mass transfer analysis and kinetic modeling for process design of countercurrent membrane supported reactive extraction of carboxylic acids // *Chem. Eng. Sci.*: X. 2022. V. 13. P. 100119. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2021.100119>
 49. *Gössi A., Burgener F., Kohler D., Urso A., Kolvenbach B.A., Riedl W., Schuur B.* In-situ recovery of carboxylic acids from fermentation broths through membrane supported reactive extraction using membrane modules with improved stability // *Sep. Pur. Technol.* 2020. V. 241. P. 116694. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116694>
 50. *Sofiya K., E. Poonguzhali, Kapoor A., Delfino P., S. Prabhakar S.* Separation of carboxylic acids from aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors // *J. Membr. Sci. Res.* 2019. V. 5. № 3. P. 233–239. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2018.88804.1199>
 51. *De Sitter K., Garcia-Gonzalez L., Matassa C., Bertin L., De Wever H.* The use of membrane based reactive extraction for the recovery of carboxylic acids from thin stillage // *Sep. Pur. Tech.* 2018. V. 206. P. 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.001>
 52. *Burgé G., Chemarin F., Moussa M., Saulou-Bérion C., Allais F., Spinnler H., Athès V.* Reactive extraction of bio-based 3-hydroxypropionic acid assisted by hollow-fiber membrane contactor using TOA and Aliquat 336 in *n*-decanol // *J. Chem. Tech. Biotech.* 2016. V. 91. P. 2705–2712. <https://doi.org/10.1002/jctb.4878>
 53. *Grzenia D.L., Schell D. J., Wickramasinghe S.R.* Membrane extraction for removal of acetic acid from biomass hydrolysates // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 322. P. 189–195.
 54. *Бильдюкевич А.В., Усоцкий В.В.* Предотвращение капиллярной контракции половолоконных мембран на основе полисульфона // *Мембраны и мембранные технологии*. Т. 4. № 4. С. 247–254 [*Bilyukevich A.V., Usosky V.V.* Prevention of the capillary contraction of polysulfone based hollow fiber membranes // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 8. P. 652–658. <https://doi.org/10.1134/S0965544114080027>].
 55. *Owens D.K., Wendt R.C.* Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. P. 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
 56. *Guettler B.E., Moresoli C., Simon L.C.* Contact angle and surface energy analysis of soy materials subjected to potassium permanganate and autoclave treatment // *Ind. crops and products*. 2013. V. 50. P. 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.035>
 57. *Arikan E., Holtmannspötter J., Zimmer F., Hofmann T., Gudladt H.J.* The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding on polymers-Washability of chemical functionalization without reducing adhesion // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 2019. V. 95. P. 102409. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102409>
 58. *Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V.* Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating // *React. Func. Polym.* 2021. V. 158. P. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfuncpolym.2020.104793>
 59. *Bahriamian A.* Evaluating surface energy components of asphalt binders using wilhelmy plate and sessile drop techniques // *Degree Project in Highway and Railway Engineering*, Stockholm, Sweden, 2002
 60. *Saïdi S., Guittard F., Guimon C., Gëribaldi S.* Low surface energy perfluorooctylalkyl acrylate copolymers for surface modification of PET // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206 № 11. P. 1098–1105. <https://doi.org/10.1002/macp.200500015>