

ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ СОЛИ И МЕТОДЫ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ АЛКАНОЛАМИНОВЫХ АБСОРБЕНТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (обзор)

© С. Д. Баженов¹, Э. Г. Новицкий¹, В. П. Василевский¹,
Е. А. Грушевенко¹, А. А. Биенко², А. В. Волков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² ПАО «ВНИПИГаздобыча»,
119415, Российская Федерация, г. Москва, пр. Вернадского, д. 41, к. 1
E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 6 августа 2018 г.

После доработки 23 мая 2019 г.

Принята к публикации 19 июня 2019 г.

Абсорбционная очистка с применением водных растворов алканоламинов является наиболее распространенной технологией выделения диоксида углерода из природного газа, дымовых газов энергогенерирующих производств и других смесей. Основным ее недостатком является деструкция и дезактивация алканолamina в условиях процесса (высокие температуры, наличие кислорода и других примесей) с образованием термостабильных солей, состоящих из катиона алканоламмония и анионов органических и неорганических кислот. В обзоре рассмотрены основные эксплуатационные проблемы, вызываемые термостабильными солями. Подробно описаны три основных метода извлечения термостабильных солей из алканоламиновых абсорбентов: дистилляционная очистка, ионный обмен и электродиализ. Даны основные характеристики этих методов и их достоинства и недостатки, проведен сравнительный анализ. Приведена историческая ретроспектива, описано современное состояние исследований в рамках каждого метода.

Ключевые слова: алканоламин; термостабильные соли; абсорбция; дистилляция; ионный обмен; электродиализ; диоксид углерода

DOI: 10.1134/S0044461819080024

Задача выделения диоксида углерода из газовых смесей обусловлена не только возросшей экологической нагрузкой на окружающую среду в виде парникового эффекта [1], но и перспективностью использования CO₂ в различных производственных циклах. В частности, CO₂ может быть использован для закачки в нефтегазоносные пласты месторождений углеводородов с целью увеличения их нефте- [2] и газоотдачи [3]. CO₂ является ценным химическим сырьем и используется в крупнотоннажных произ-

водствах традиционных химических продуктов (мочевина, метанол, сода, салициловая и гидроксикарбоновые кислоты, органические карбонаты и т. д.) [4–9]. Немаловажно его применение для решения различных металлургических задач [10], в пищевой промышленности для газирования напитков [11] и создания регулируемых атмосфер в упаковках для увеличения срока хранения продуктов [12]. Диоксид углерода применяют в водоподготовке и обработке сточных вод для понижения pH среды как безопас-

ную альтернативу неорганическим кислотам [13, 14]. Аналогичную роль этот газ играет и в целлюлозно-бумажной промышленности [15]. CO₂ активно используют в здравоохранении для инсуффляции [16], а в смеси кислородом или воздухом — для стимуляции глубокого дыхания пациента [17]. В сравнительно новых перспективных областях применения CO₂ (синтез муравьиной и других карбоновых кислот, производство синтетических топлив, криогенный бластинг — очистка поверхностей гранулированным сухим льдом) также наблюдается бурный рост [4, 5, 18, 19]. Перспективно использование диоксида углерода в сверхкритическом состоянии в качестве растворителя (компонент красок для окраски различных поверхностей) или экстрагента (например, в процессе удаления кофеина из кофе) [19–21]. Особенно важно применение такой формы CO₂ в фармацевтической промышленности для микронизации и капсулирования соединений с низкой растворимостью в воде, для получения не содержащих растворителей микрометровых и субмикрометровых частиц препаратов, тонких волокон и пленок [22]. Высокотехнологичные производства (например, производство углекислотных лазеров [23], обработка поверхностей в полупроводниковой и микроэлектронной промышленности [24]) также требуют больших объемов высокочистого диоксида углерода. Подробная информация о применении CO₂ для каталитического получения продуктов с высокой добавленной стоимостью дана в обзорах [25, 26].

Абсорбционное извлечение CO₂ из газовых смесей с применением алканоламинов

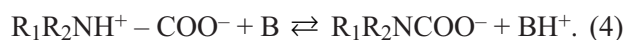
Выделение CO₂ из различных газовых смесей с применением в качестве абсорбентов водных растворов алканоламинов известно уже почти столетие — первый патент на их применение для этих целей был опубликован в 1930 г. [27, 28]. С тех пор они успешно применяются в процессах очистки природного газа, очистки синтез-газа при получении аммиака, получения продуктового CO₂ из дымовых газов электрогенерирующих и цементных производств [29–32].

Химическая структура алканоламинов включает две полярные функциональные группы, разделенные цепочкой метиленовых групп. Аминогруппа химически взаимодействует с молекулой CO₂, в то время как гидроксигруппа –ОН обеспечивает достаточно сильные межмолекулярные связи и низкое давление насыщенных паров. В настоящее время взаимодействие CO₂ с водными растворами первичных [моноэтаноламин (МЭА), стерически затрудненный 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП), дигликольамин (ДГА), циклический диамин пиперазин (ПЗ)] и вторичных алканоламинов [диэтаноламин (ДЭА), диизопропаноламин (ДИПА)] может быть описано двумя разными механизмами: 1) цвиттер-ионным механизмом, впервые предложенным Caplow [33] и Dankwerts [34]; 2) «трехмолекулярным» механизмом, предложенным Crooks и Donnellan [35]. Согласно цвиттер-ионному механизму удаление CO₂ происходит в результате протекания следующих химических реакций:



где R₁ — группа –CH₂CH₂OH, R₂ — группа –H (моноэтаноламин), –CH₂CH₂OH (диэтаноламин) и др.

Стадия образования карбамата алканоламмония R₁R₂NCOO-R₁R₂N₂H⁺ (2) протекает через промежуточную стадию образования цвиттер-иона (3), который далее депротонируется основанием В (4):



В качестве основания В помимо молекул этаноламина могут выступать молекулы воды и гидроксид-ионы.

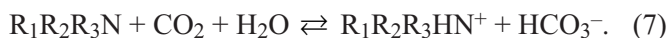
Согласно «трехмолекулярному» механизму реакция протекает при одновременном взаимодействии CO₂, амина и основания В:



Карбаматы являются нестойкими соединениями, их разложение происходит при нагревании до сравнительно высоких температур (>100°C) либо в кислой или сильнощелочной средах. В слабощелочных средах карбаматы разлагаются относительно медленно с образованием гидрокарбонатов:



Третичные алканол амины [соединения, у которых все свободные атомы водорода при азоте замещены на этанольные группы, –N-метилдиэтанол амин (МДЭА), триэтанол амин (ТЭА)] характеризуются высокой реакционной способностью по отношению к CO_2 , хотя кинетика их взаимодействия значительно медленнее в сравнении с первичными и вторичными алканол аминами [36]. В этом случае образования карбаматов не происходит, а взаимодействие с CO_2 является результатом гидратации по механизму основного катализа [37]:



Выбор абсорбционной жидкости осуществляется исходя из следующих критериев [38]: 1) высокая абсорбционная емкость по CO_2 , от которой зависят циркуляция и условия регенерации абсорбента; 2) быстрая кинетика абсорбции; 3) высокая селективность поглощения CO_2 ; 4) низкое давление насыщенных паров, а также термическая и химическая устойчивость к побочным реакциям, что обуславливает минимальные потери абсорбента; 5) минимальная вязкость, которая увеличивает эффективность тепло- и массопередачи; 6) низкая коррозионная активность; 7) низкая стоимость.

Самым распространенным и наиболее исследованным является первичный алканол амин — моноэтанол амин (МЭА) [39–41], стандартный, «реперный» абсорбент для очистки газовых смесей. Например, в области выделения CO_2 из дымовых газов [30] относительно МЭА определяют эффективность тех или иных альтернативных хемосорбционных жидкостей. МЭА — наиболее дешевый алканол амин, продукт крупнотоннажного синтеза аммиака и этиленоксида, позволяющий достигать высокой степени очистки (80–99%) в широком интервале концентраций CO_2 (0.1–20 об%) в газовой смеси. Это обеспечивается крайне быстрой кинетикой абсорбции CO_2 , сравнительно высокой абсорбционной емкостью и селективностью по CO_2 , низкой вязкостью водного раствора МЭА [30, 40]. Тем не менее МЭА не лишен недостатков (что и обуславливает поиск альтернативных абсорбентов): большая энтальпия реакции с CO_2 приводит к высоким энергозатратам на регенерацию абсорбента; МЭА подвержен процессам деструкции и дезактивации (явление деградации) в побочных реакциях с активными компонентами газа; растворы МЭА, содержащие CO_2 , достаточно коррозионноактивны, что накладывает ограничение на концентрацию МЭА в абсорбенте <40 мас% [30, 40]. Последнее приводит к тому, что наиболее распространенное значение концентрации, например принятое за стан-

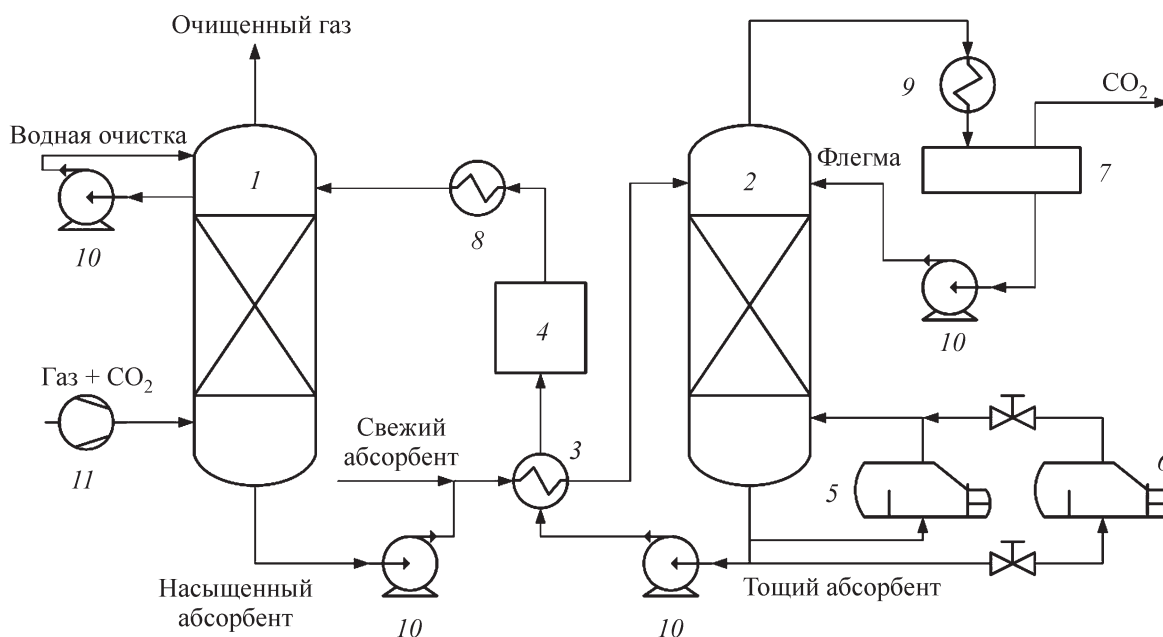


Рис. 1. Принципиальная схема процесса абсорбционного выделения диоксида углерода.

1 — абсорбер, 2 — десорбер-регенератор, 3 — рекуперативный теплообменник, 4 — фильтр, 5 — кипятильник, 6 — аппарат для очистки абсорбента, 7 — сепаратор, 8 — холодильник тощего абсорбента, 9 — конденсатор, 10 — насос, 11 — компрессор.

дарт в технологии выделения CO_2 из дымовых газов, составляет 30 мас% [31, 40, 42–45]. Однако, несмотря на указанные недостатки, МЭА широко распространен: в мире водные растворы МЭА используются в большей части пилотных [32, 40] и крупнотоннажных демонстрационных установок по очистке дымовых газов [30, 32].

Типичная схема абсорбционного процесса выделения CO_2 из газовых смесей приведена на рис. 1 [29–31, 46].

Очищаемый газ поступает в нижнюю часть абсорбера, где в противотоке контактирует с регенерированным («тощим») жидким раствором алканолamina, подаваемым в верхнюю часть абсорбера. При этом происходит селективная абсорбция CO_2 , и очищенный газ удаляется с установки. Насыщенный диоксидом углерода абсорбент поступает в рекуперативный теплообменник, где подогревается потоком горячего «тощего» раствора из десорбера. Далее нагретый насыщенный абсорбент направляется в верхнюю часть десорбера, подогреваемого кипятильником до сравнительно высоких температур ($>100^\circ\text{C}$). Большая часть CO_2 сразу выделяется в газовую фазу, а частично регенерированный абсорбент в противотоке контактирует с парами абсорбента из кипятильника, что приводит к десорбции остаточного диоксида углерода. Смесь CO_2 и паров абсорбента удаляется с верха десорбера, охлаждается в конденсаторе и поступает в сепаратор, где газообразный CO_2 отделяется от конденсата паров абсорбента, возвращаемых на орошение десорбера. Тощий абсорбент отбирается из нижней части десорбера, поступает в рекуперативный теплообменник, доохлаждается в холодильнике тощего абсорбента и возвращается в абсорбер, замыкая таким образом цикл. В качестве разделительного оборудования применяются тарельчатые и насадочные колонны, в качестве альтернативы перспективны мембранные контакторы газ–жидкость [47, 48].

Дегградация алканоламинов и образование термостабильных солей

Одной из основных проблем абсорбционного выделения диоксида углерода с применением водных растворов алканоламинов является деструкция абсорбента и утрата им сорбционных свойств в условиях процесса за счет побочных химических реакций. Эти реакции возникают и протекают на стадии регенерации в десорбере (рис. 1) под действием высоких температур ($100\text{--}130^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода дымовых газов (его содержание может достигать 10 об%)) [49, 50]. Протеканию деструкции способствуют также присутствие в очищаемом газе активных компонентов, реагирующих с алканолaminaми; наличие примесей в самом абсорбенте, образующихся в системе в результате коррозии оборудования либо внесенных с подпиточной водой.

В современной литературе сложилось разделение этих явлений на термическую и термохимическую (термоокислительную) дегградацию [49–51]. Первый тип заключается в циклизации карбамат-анионов с получением оксазолидона, который далее реагирует с исходным алканолamiном, в результате чего образуются аминные димеры и тримеры [52, 53] (см. например, рис. 2), N,N' -ди(2-гидроксиэтил)-мочевина, 1-(2-гидроксиэтил)-имидазол, N -(2-гидроксиэтил)-этилендиамин и др. [54], которые при дальнейшей полимеризации при высоких температурах приводят к образованию так называемых смолистых соединений. Термическая дегградация алканоламинов обусловлена повышенными температурами и высокими парциальными давлениями CO_2 и локализована в кипятильнике десорбционной колонны [52]. В целом специалисты полагают, что данный тип вносит меньший вклад в потери амина [50, 55, 56]. Проблемы накопления смолистых соединений в растворах аминов решаются в основном методами фильтрации на активированных углях и термической отгонкой раствора

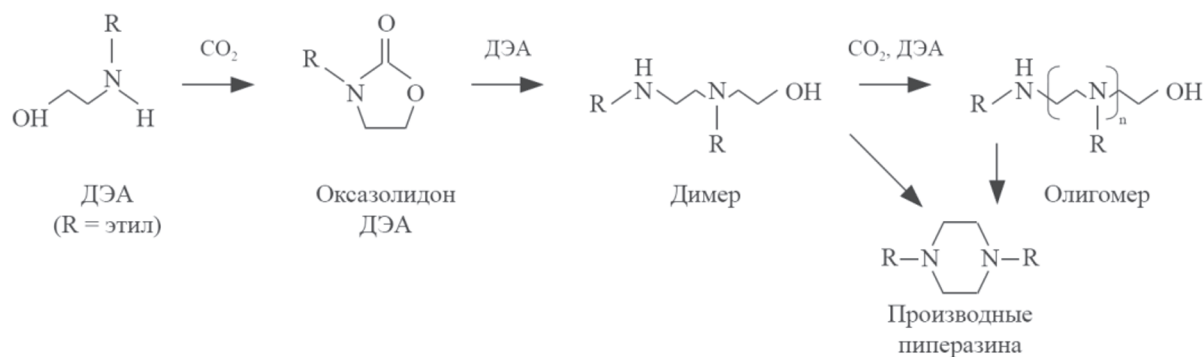


Рис. 2. Схема реакций термохимической дегградации диэтаноламина (адаптировано из [53]).

амин, которая более подробно рассмотрена в разделе «Термическая регенерация». Весьма перспективны методы мембранной фильтрации, в частности, с применением промышленных щелоче-/кислотоустойчивых композиционных нанофильтрационных мембран компании Koch Membrane Systems (Великобритания) [57] и нанофильтрационных мембран из химически сшитого полибензимидазола [58]. Альтернативой могут стать мембраны из сравнительно недорогих базовых промышленных полимерных мембранных материалов (полиакрилонитрил, полисульфон и др.), физически либо химически модифицированных с целью повышения химической стойкости в используемых органических средах.

Наибольший вклад в потери амина вносит второй тип — окислительная деградация, связанная с присутствием кислорода в очищаемом газе. Потери от окисления алканоламинов составляют 0.28–1.4 кг амина/т поглощенного CO_2 [50]. При этом образуется широкий спектр продуктов деструкции, таких

как карбоновые кислоты, амиды, амины, альдегиды, аммиак и др. [59]. Карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, гликолевая, щавелевая и т. д.) являются доминирующей составляющей продуктов окислительной деградации, поскольку являются устойчивыми соединениями, образующимися на финальном этапе целого ряда химических превращений алканоламинов [49, 59, 60]. Они являются причиной образования термостабильных солей (ТСС), образующихся при взаимодействии алканолamina с продуктами его деструкции либо с компонентами очищаемого дымового газа, обладающими кислотными свойствами [61, 62]. Эти соединения являются устойчивыми и не разлагаются в типичных условиях регенерации алканоламиновых абсорбентов при подводе тепла [30, 49]. С течением времени накапливаясь в системе и связывая активный амин, ТСС приводят к значительному снижению ее производительности. Следует отметить, что все без исключения алканоламины, применяемые для извлечения CO_2 из дымовых газов, деградируют

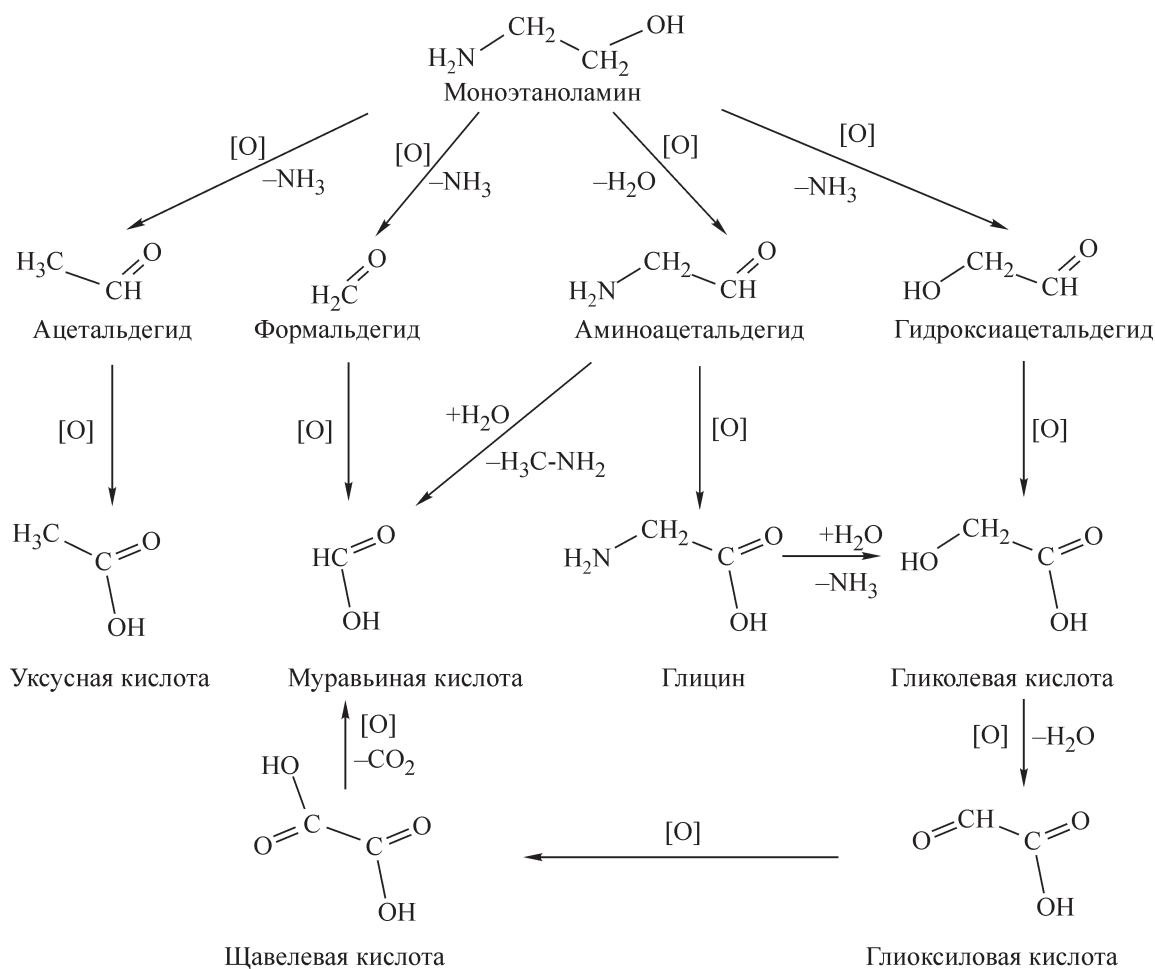


Рис. 3. Схема термохимической деградации моноэтаноламина с образованием карбоновых кислот (основана на данных работ [59, 60]).

с образованием карбоновых кислот и ТСС [59]. На рис. 3 приведена схема реакций деградации МЭА с образованием карбоновых кислот.

Накопление ТСС в абсорбенте приводит к следующим эксплуатационным проблемам.

Снижение сорбционной емкости амина по диоксиду углерода. Анализ приведенных на рис. 3 реакций позволяет констатировать, что при образовании 1 моль аниона органической кислоты расходуется по крайней мере 1 моль амина. Образовавшиеся анионы связывают активный амин в соотношении как минимум 1:1. Это приводит к снижению сорбционной емкости абсорбента по углекислому газу и общему ухудшению производительности системы. Авторы работы [63] отмечают, что в этом случае технологи газоперерабатывающих производств увеличивают скорость циркуляции абсорбента и повышают расход пара в десорбционной колонне [64].

Коррозионная активность термостабильных солей. Коррозия оборудования является одной из основных эксплуатационных проблем как при аминовой очистке природного газа [29, 65, 66], так и в процессе улавливания CO₂ из дымовых газов [67, 68]. Нарастание концентрации ТСС усиливает коррозионную активность аминовых абсорбентов: понижается значение pH и увеличивается электропроводность раствора, за счет комплексообразующего эффекта анионов ТСС разрушается защитная пленка на поверхности металла [69–71]. При этом было показано, что продукты коррозионной деструкции оборудования (такие как ионы железа, хрома, никеля и др.) являются катализаторами дальнейшей окислительной деградации амина [72–74] и как следствие способствуют развитию автокаталитического процесса образования ТСС. Для ослабления последствий коррозионных процессов на производствах используют различные ингибиторы коррозии — полисульфиды аммония и дихромат калия [29], метаванадат натрия и оксид ванадия(V) [75]. Для борьбы с коррозией, вызванной окислительной деструкцией алканоламинов, часто используют сульфит натрия и формальдегид [73].

Изменение физико-химических свойств абсорбента. Оборудование процессов рассчитано на определенный диапазон физико-химических свойств абсорбционных жидкостей. По мере увеличения содержания ТСС и других продуктов деградации плотность и вязкость абсорбентов увеличиваются [61, 76], снижая эффективность тепло- и массопереноса в существующих аппаратах и приводя к росту затрат на циркуляцию раствора в системе. Поверхностное натяжение алканоламина также может изменяться,

следствием чего может стать эффект вспенивания абсорбента.

Вспенивание абсорбента. ТСС играют не последнюю роль в пенообразовании: наличие гидрофильных карбоксильных и сульфогрупп в анионах ТСС может приводить к образованию анионных ПАВ, понижающих поверхностное натяжение раствора и стабилизирующих пену [77–79]. Вспенивание абсорбционного раствора приводит к ряду негативных последствий: площадь контакта газа и жидкости уменьшается, снижая эффективность массопередачи и уменьшая степень извлечения CO₂; брызгоунос, следовательно, и потери абсорбента возрастают; увеличивается перепад давления и возрастает вероятность захлебывания абсорбционной колонны [29, 80]. Традиционно для предотвращения вспенивания абсорбента применяют антивспениватели — силиконовые масла (смесь полиметилсилоксановой и полиэтилсилоксановой жидкостей) [75] или высококипящие спирты (олеиловый спирт или октилфеноксиэтанол) [29]. Однако даже в этом случае некоторые антивспениватели эффективны лишь в момент образования пены. Добавление антивспенивателя в раствор до образования пены может приводить к ее стабилизации. К вспениванию также может приводить чрезмерное количество антивспенивателя в растворе.

Эрозия, загрязнение оборудования. Избыток анионов ТСС в растворе может стать причиной кристаллизации и выпадения в осадок солей различного типа [81]. Процесс коррозии, усиленный присутствием ТСС, также вызывает образование мелкодисперсных твердых частиц и осадков [76]. Присутствие твердых частиц в растворе приводит к эрозионной деструкции материалов оборудования, загрязнению и забивке аппаратуры, осадкообразованию в застойных зонах во всей системе газоочистки. Отложение осадков в теплообменниках и на трубах кипятильника снижает эффективность теплопередачи, повышая энергоемкость всего процесса [29]. Традиционные варианты решения проблемы — отстаивание достаточной длительности либо адсорбционное фильтрование растворов на активированных углях или фильтрах из диатомовой земли [75].

Таким образом, содержание ТСС и других продуктов деградации должно поддерживаться на определенном уровне, не вызывающем ухудшения производительности системы. Опыт многолетней эксплуатации систем алканоламиновой очистки привел к пониманию того, что концентрация ТСС в растворе абсорбента не должна превышать 10% от содержания алканоламина [29]. Rooney и Bacon [69] полагают, что общий уровень ТСС не должен превышать 0.5%

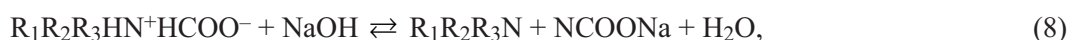
всего раствора. Специалисты компании MPR Services Inc. рекомендуют величину допустимого содержания ТСС <5000 ppm [76].

Методы очистки алканолминов от термостабильных солей

На данный момент в промышленности существует ряд технологических решений для выделения ТСС из алканолминовых абсорбентов. Данные методы были разработаны в 70–90-х годах прошлого века для задач очистки абсорбентов, применяемых в переработке природного газа, что отражено далее в тексте обзо-

ра. В настоящий момент происходит адаптация этих методов для абсорбционных систем выделения CO_2 из дымовых газов.

Простейшими примерами борьбы с влиянием ТСС являются полная замена абсорбента и подщелачивание амина сильным основанием. Полная замена раствора в системе является наименее эффективным методом борьбы с накоплением ТСС. Добавление щелочи повышает pH системы, при этом ион OH^- отщепляет протон от катиона алканоламмония, а катион щелочного металла связывает анион ТСС. В качестве основания используют гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов [76]:



где $\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2, \text{R}_3 = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Использование щелочи (KOH или NaOH в количестве 5–30%) для нейтрализации ТСС в растворах ДЭА было предложено в патенте Н. С. Paulsen с сотр. [82]. Тем не менее авторы отмечали, что соли, накапливаясь в системе, приводили к увеличению вязкости раствора. Метод подщелачивания широко распространен в практике очистки природного газа абсорбентами на основе ДЭА и МДЭА. Так, сообщалось [29, 83], что карбонат натрия должен быть добавлен при достижении концентрации ТСС 0.5 мас%, при этом содержание нейтрализованных солей в растворе может достигать 20 мас% без выпадения осадка. Авторы рекомендовали соединения калия, поскольку их растворимость в ДЭА-абсорбентах оказалась на 25% выше соответствующих натриевых соединений [29, 83]. Позже метод подщелачивания KOH был запатентован компанией The Dow Chemical Company как подход, значительно уменьшающий кристаллизацию и осадкообразование в системе [84]. Эта компания также поддержала проведение исследований влияния подщелачивания ТСС на коррозионные процессы [85, 86]. Был отмечено снижение коррозии при нейтрализации формиата метилдиэтаноламмония [86]. Тем не менее этот факт оспаривается А. Cummings с сотр. [76, 87], который утверждает, что присутствие щелочи не влияет, а в некоторых случаях и усиливает процесс коррозии.

Несмотря на очевидную простоту использования и эффективность подщелачивания абсорбента, этот подход всего лишь высвобождает дезактивированный амин и не решает проблем изменения физико-хими-

ческих свойств абсорбента. ТСС остаются в растворе в виде солей, полученных рекомбинацией анионов карбоновых кислот с катионами щелочного металла. Поэтому в настоящее время этот метод используется в качестве предварительной обработки загрязненного абсорбционного раствора в комбинации с другими методами очистки.

Термическая регенерация (дистилляция)

Термическая регенерация представляет собой процесс разгонки отработанного алканолминового абсорбента при подведении тепла. По традиционной схеме раствор, подаваемый на разгонку, подвергается предварительному подщелачиванию для высвобождения связанного амина, фильтруется для удаления твердых осадков и кристаллизовавшихся частиц и подается в специальный дистиллятор (перегонный куб), где происходит процесс разгонки. Очищенный амин и воду отбирают в виде паров, а ТСС и низколетучие продукты деградации концентрируются в дистилляторе.

Условия проведения процесса дистилляции зависят от типа алканолминов, устойчивость к термодеструкции которых различается. Показано, что МЭА и ДЭА термически устойчивы при температурах до 150 и 175°C соответственно [88], в то время как третичный МДЭА не разлагается при температурах до 182°C [89]. Тем не менее температуры кипения вторичных и третичных алканолминов при атмосферном давлении превышают температуры их термодеструкции, следовательно, в этом случае должна применяться дистилляция в вакууме.

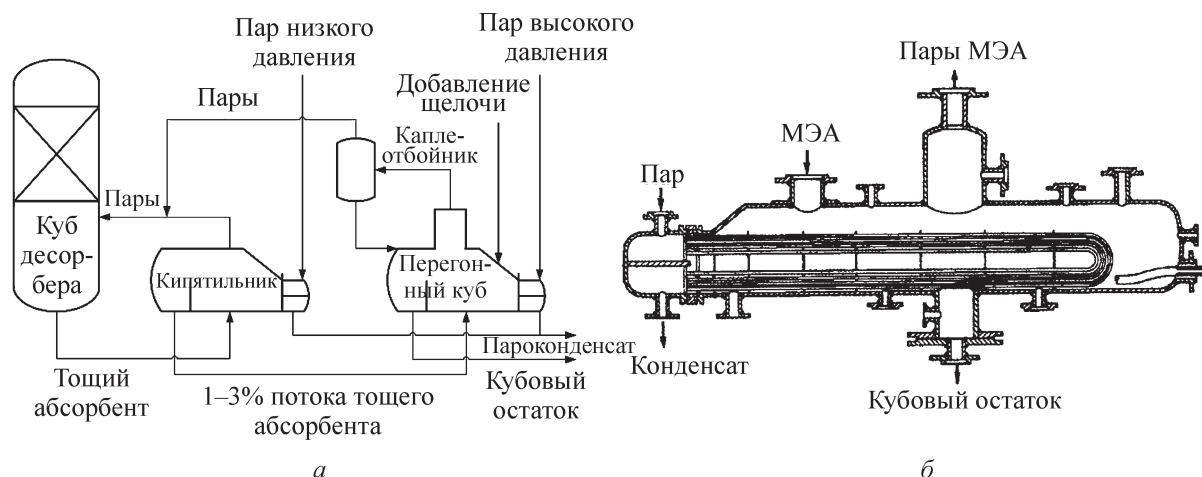


Рис. 4. Схема дистилляционной очистки алканоламинов (адаптировано из [62]) (а), схема перегонного куба для разгонки алканоламинов при давлении регенерации (адаптировано из [75]) (б).

Классическая схема дистилляции. Традиционный вариант процесса широко используется в процессах очистки природного газа и достаточно подробно описан в ряде источников [29, 61, 62, 75, 88]. Согласно [75, 88], протекание дистилляции обуславливается режимом давления процесса: повышенное давление приводит к повышенной температуре процесса, более короткому циклу регенерации, но большим отходам и потерям амина. Процесс разгонки при рабочем давлении, равном давлению в десорбционной колонне, позволяет практически не затрачивать тепло на дистилляцию: пары из перегонного куба направляются на подогрев куба десорбционной колонны, что значительно упрощает аппаратное оформление процесса [30, 75]. В случае первичных аминов, в частности МЭА, применяется перегонка при атмосферном давлении [29]. Распространены непрерывный, полунепрерывный и периодический варианты проведения разгонки [88].

На рис. 4, а представлена схема традиционного варианта дистилляционной регенерации амина при давлении, равном давлению в десорбционной колонне, а также изображен классический перегонный куб (б). На дистилляцию в перегонный куб поступает малая часть (0,5–3%) от объема циркулирующего раствора. Раствор отбирается из куба десорбционной колонны. Количество выводимого раствора может варьироваться в зависимости от скорости накопления ТСС, а также от общего количества раствора в системе [61, 62, 75]. При заполнении перегонного куба загрязненный абсорбент подщелачивается в количестве 1 моль на 1 моль связанного в ТСС амина. Как отмечено [75], следует избегать избыточного содержания щелочи, которое может приводить к кристаллизации солей и повышению температуры раствора. После

первоначальной загрузки перегонного куба система переводится на медленную подачу раствора. Затем при введении и постепенном увеличении расхода пара систему выводят на рабочий режим, при котором достигается одинаковое содержание амина в поступающем в куб загрязненном растворе и в равновесной паровой фазе. В рабочем режиме температура процесса и содержание амина могут варьироваться путем разбавления очищаемого раствора водой [29].

По мере разгонки загрязненного раствора вследствие увеличения содержания ТСС и других высококипящих продуктов деградации температура в дистилляторе возрастает. По достижении определенного ее значения (для МЭА порядка 140°C [75]) подачу абсорбента в перегонный куб прекращают. Тем не менее процесс перегонки продолжают в течение некоторого времени при добавлении воды или острого пара для максимального извлечения остаточного амина. На данной стадии важен контроль содержания целевого компонента в паровой фазе: при достижении содержания амина 1 мас% и менее цикл регенерации следует прекратить [29, 61, 88]. По окончании цикла кубовый остаток удаляется промывкой водой, абсорбент загружается снова и цикл повторяется.

Вакуумная дистилляция. Вакуумная дистилляционная очистка вторичных (ДЭА), третичных алканоламинов (МДЭА) либо их смесей достаточно сложна и специфична в технологических решениях для отдельных видов алканоламинов, однако является основной технологией выделения ТСС. Лидирующие позиции в продвижении этой технологии занимает компания Canadian Chemical Reclaiming (CCR) Ltd* [61].

* USA-CCR Technologies Inc. <https://www.reclaim.com> (дата обращения: 05.07.2019).

CCR начала активные исследования вакуумной дистилляции аминов в конце 80-х годов прошлого века, и в 1992 г. впервые описала и запатентовала процесс [90] и конструкцию вакуумного перегонного куба, работающего при низком давлении (55–85 кПа) [91]. Позднее, в 1995 г., CCR предложила модификацию процесса [92, 93] с использованием новой системы подогрева абсорбента, перегонного куба, а также новых методов утилизации отходов и извлечения воды. Процесс был разработан для очистки раствора ДЭА, но также позволяет очищать растворы МДЭА, а также комбинированные абсорбенты типа сульфинола, этиленгликолей и т. д. [61]. Особое внимание компания CCR обращает на конструкцию перегонного куба [94], в котором для повышения извлечения воды, амина и снижения пенообразования кубовый остаток распыляют специальной форсункой, а сепаратор фазового разделения заменен на небольшую насадочную колонну для разделения смеси паров амина и воды. Воду из дистилляционной колонны рекомендуется смешивать с исходным загрязненным раствором для увеличения степени извлечения амина, в то время как максимальная очистка амина достигается в дополнительной насадочной колонне [95].

В Российской Федерации основным разработчиком вакуумной дистилляции является ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Технология ООО «Газпром ВНИИГАЗ» связана с очисткой ДЭА, применяемого при очистке природного газа на площадках Астраханского ГПЗ, и направлена на повышение степени его извлечения и уменьшение потерь с кубовым остатком путем двухстадийной перегонки. Метод использует концентрирование ДЭА путем отгонки воды при атмосферном давлении и температуре 175–180°C и дальнейшую вакуумную (1–3 кПа) перегонку остатка при повышенной температуре (180–185°C) [53, 96]. Процесс запатентован [97, 98].

В настоящее время многие исследовательские центры и компании адаптируют термическую дистилляцию для аминовой очистки дымовых газов. Ведется разработка многостадийных схем, по которым абсорбционная жидкость подвергается дистилляции в нескольких аппаратах. Например, Shell [99] использует цепь из двух пленочных испарителей, позволяющую снизить содержание ТСС в аминовом растворе более чем в 2 раза. Praxair, Inc. предлагает процесс перегонки в две стадии в регенераторах, действующих при одной температуре, но при разных давлениях [100]. Альтернативным подходом явля-

ется разработка новых конструкций регенераторов. Например, в регенераторе Mitsubishi Heavy Industries [101] резервуар типичного перегонного куба дополнен слоем насадки в верхней части с целью повышения глубины извлечения амина. Это позволяет снизить потери амина с кубовым остатком до 1 мас% против 7.3 мас% при традиционном решении [101]. Компания HTC CO₂ Systems Corp. разработала вакуумный дистиллятор запатентованной конструкции ΔReclaimer™, который был испытан на крупнейшем на данный момент заводе по улавливанию CO₂ из дымовых газов (800 т CO₂/сут), расположенном в г. Трона, США. Авторы работ [102, 103] отмечают, что при очистке 20%-ного водного раствора МЭА количество образующихся ТСС удается снизить на 85–95%, в то время как общая степень очистки абсорбента может составлять 91–98%. Наконец, Aker Clean Carbon AS разработала схему очистки без применения системы вакуумирующих насосов [104]: часть загрязненного абсорбента из десорбционной колонны испаряется в кипятильнике, другая часть поступает в перегонный куб, в котором происходит дистилляционная очистка амина. Пары из перегонного куба смешиваются с парами кипятильника, компримируются и подаются обратно в десорбционную колонну. При этом в перегонном кубе создается необходимое пониженное давление. Данная схема позволила удалить более 80% ТСС из алканоламиновых абсорбентов CC6 [105], S21 и S26 [106] (состав абсорбентов не раскрывается) в режиме пилотных испытаний технологии.

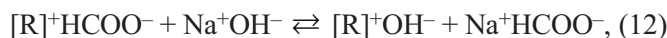
Ионный обмен

Процесс ионного обмена основан на взаимодействии компонентов жидкой (раствор алканолamina) и твердой (сильноосновная ионообменная смола, содержащая гидроксид-ионы) фаз. В процессе раствор алканолamina пропускается через слой ионообменной смолы, предварительно обработанной сильным основанием (NaOH или KOH). При этом происходит обмен анионов ТСС из раствора на гидроксид-ионы смолы, и сорбционные свойства раствора восстанавливаются. Типичный процесс ионного обмена состоит из двух стадий, которые представлены следующими реакциями (на примере формиата третичного алканоламмония):

первая стадия — рабочий цикл, в процессе которого ТСС удаляются из абсорбента:



вторая стадия — цикл регенерации ионообменной смолы:



где $R_1 = -CH_2CH_2OH$, $R_2, R_3 = -H, -CH_3, -CH_2CH_2OH$, $[R]^+$ — матрица ионита с фиксированными зарядами.

Стадия регенерации заключается в обработке ионообменной смолы сильным основанием с целью обмена анионов ТСС на гидроксид-ионы с последующей отмывкой смолы деминерализованной водой. При этом образовавшиеся простые соли в виде растворов направляются на утилизацию.

Впервые этот метод был предложен Taylor с сотр. [107]: были апробированы иониты сетчатой структуры на основе сополимеров стирола и этилвинилбензола/дивинилбензола, функционализированные четвертичными аммониевыми основаниями и устойчивые в сильноосновных средах. В патентах Mobil Oil Corporation [108, 109] расширен спектр ионитов: использованы стирол-дивинилбензолные иониты типа I, функционализированные группами $-CH_2-N^+(CH_3)_3$, типа II — группами $-CH_2-N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)$. Регенерацию таких ионитов предложено проводить поэтапно с использованием NaCl [110]. Впервые в схему добавлена стадия удаления растворенных катионов (Na^+ , K^+ , Fe^{3+}) специальными катионообменными смолами со стирол-дивинилбензольной матрицей и привитыми сульф- или карбоксильными группами. Как показали Audeh с сотр. [111], слабокислотные карбоксилсодержащие катиониты превосходят по своим рабочим характеристикам сильноосновные, но являются менее стабильными [109].

Первый коммерческий процесс очистки алканол-аминов на ионитах был реализован компанией MPR Services, Inc. под маркой HSSX®* [112–114], в котором для извлечения легко сорбирующихся анионов ТСС (тиоцианат-анион) на первой стадии используется анионит типа I, для менее сорбирующихся (формиат-анион) — анионит типа II. Впервые были приведены расходные коэффициенты регенерирующих агентов анионита типа I: 1500 кг 13–17 мас% H_2SO_4 и 500 кг 10–15 мас% NaOH на 1 м³ смолы [114]. Для анионита типа II, характеризующегося меньшей обменной емкостью и относительной легкостью регенерации [115], расход регенеранта составил 350 кг 10–15 мас% NaOH на 1 м³ [114]. Для снижения потерь алканол-амина на стадии удаления

катионов из раствора Veatch с сотр. [116] предложили обрабатывать смолу слабым раствором NH_4OH для удаления ионов алканол-аммония, направляющего обратно в систему газоочистки. Такая схема позволила удалить из раствора МДЭА по крайней мере 75% всех ионных примесей (как ионов ТСС, так и натрия) при потерях МДЭА <0.01 мас% [116]. Контроль истощения ионообменной емкости анионитов [114] и катионитов [117] осуществлялся по электропроводности обработанного абсорбента. Процесс HSSX® широко представлен на рынке и в настоящее время. Ряд работ [63, 87, 118, 119] показывает, что в результате применения данного процесса содержание ТСС падает до концентрации <1 мас% в растворах ДЭА, МДЭА при одновременном удалении катионов металлов, резком уменьшении осадкообразования и вспенивания абсорбента. Компания Есо-Тес является вторым основным вендором ионного обмена для очистки аминов и с 1998 г. предлагает свой процесс под маркой AmiPur®.** Данный подход стал адаптацией технологии Rescoflo™ [120], в рамках которой рабочий цикл и цикл регенерации смолы осуществляли в возвратно-поступательном режиме движения растворов через уплотненный слой монодисперсных частиц ионообменной смолы малого размера (120 мкм) под давлением. Это приводит к снижению массогабаритных характеристик аппаратуры за счет повышения рабочей обменной емкости и площади контакта фаз и ускорению циклов процесса за счет быстрой кинетики ионного обмена (до 15–20 мин) [121]. Технология позволила снизить содержание ТСС в растворе с 2.4 до 0.4% (в мас% от содержания МДЭА) при значительном снижении скорости коррозии аппаратуры [122], а также уменьшила затраты на фильтрацию раствора, периодическую чистку и замену аппаратуры и продувку раствора [123, 124]. Указанные компании также имеют собственные решения в области очистки аминовых абсорбентов для очистки дымовых газов. Так, MPR Services, Inc. разработала процесс MPR CCAR™ (Carbon Capture Amine Reclamation). Есо-Тес предлагает процесс AmiPur®-CCS. Несмотря на это, в открытой литературе отсутствуют результаты по их испытанию в реальных системах выделения CO_2 из дымовых газов.

В Российской Федерации совместные исследования ионного обмена для очистки аминовых абсорбентов ведутся ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной университет» и ООО

* MPR Services, Inc. <https://www.mprservices.com/en/services/hssx> (дата обращения: 05.07.2019).

** Eco-Tec. Advanced Resource recovery and Purification Solution. <https://www.eco-tec.com/products/amine-purification/> (дата обращения: 05.07.2019).

«Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез». В качестве ионита используется анионит АН-31 с вторичными и третичными алифатическими аминогруппами в качестве ионообменных центров. Применение этого ионита позволило снизить электропроводность растворов МДЭА (31–33 мас%) установок гидроочистки «Газпром нефтехим Салават» в 2–4 раза, содержание ТСС в 12–17 раз, содержание ионов хлора в 25–26 раз [125].

В целом метод ионного обмена наряду с дистилляцией является хорошо проработанной технологией для удаления ТСС, поэтому современных работ в данном направлении сравнительно мало. Стоит отметить исследования Ра1 с сотр. [126], в которых была изучена кинетика и определены термодинамические параметры процесса удаления ТСС на типичных анионитах. Авторы указывают, что теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра наиболее хорошо описывает результаты. Также перспективна разработка нового поколения ионитов на основе биополимеров — нетоксичных биоразлагаемых дешевых природных материалов [127–130]. Например, в работе [127] предложен метод функционализации биополимера четвертичными аммониевыми основаниями с его последующей сшивкой с целью повышения эксплуатационных характеристик и показана высокая степень извлечения ТСС (до 80% для формиата). В работах Ра1 с сотр. [128–130] подчеркивается, что для этих целей подходят хитозан и альгинат натрия. За счет химической структуры альгината ионит на его основе позволяет удалять из растворов алканоламинов не только анионы ТСС (до 36%), но и катионы тяжелых металлов (до 40%), что делает данный материал крайне перспективным.

Электродиализ

Электродиализ представляет собой процесс разделения, в котором осуществляется перенос ионов через ионообменные мембраны под действием градиента электрического потенциала* в специальных аппаратах — электродиализаторах (рис. 5). В типичном электродиализаторе применяют два типа мембран: анионообменные мембраны, селективно проницаемые для анионов, чередуются с катионообменными мембранами, селективно проницаемыми для катионов, и образуют мембранный пакет, заключенный между двумя электродами (анодом и

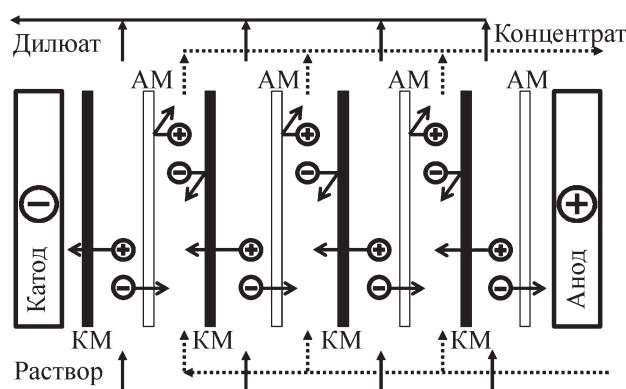


Рис. 5. Принцип электродиализа.

АМ — анионообменная мембрана, КМ — катионообменная мембрана.

катодом). Чередование мембран и использование специальных прокладок позволяет создать камеры концентрирования и обессоливания. При создании градиента внешнего электрического потенциала возникающий электрический ток переносит катионы из камеры обессоливания через катионообменную мембрану в камеру концентрата (рассола) со стороны катода. Удаленные катионы при этом удерживаются в этой камере анионообменной мембраной со стороны катода. В то же время анионы ТСС проникают в противоположном направлении через анионообменную мембрану в камеру рассола со стороны анода и удерживаются в ней катионообменной мембраной со стороны катода. Очищенный от ионов раствор (дилюат) покидает аппарат.

Первоначально метод электродиализа рассматривался как замена термической десорбции кислых газов CO_2 из алканоламиновых абсорбентов. Наиболее детально эта альтернатива была исследована в работах Заболоцкого с сотр. [131–133]. На примере ряда алканоламинов МЭА, ДЭА, ТЭА, ПЭПА (полиэтиленполиамин) было показано, что удаление CO_2 малоэффективно (малый выход по току в расчете на выделяющийся CO_2), что обусловлено электроосмотическим переносом в концентрат большей части CO_2 в связанном состоянии в виде карбамат-анионов. Для снижения электроосмотического переноса растворителя и смещения уголекислотного равновесия в сторону выделения CO_2 было предложено использование электродиализатора с чередующимися биполярными и анионообменными мембранами [132, 133].

Применительно к задаче выделения ТСС электро-мембранный метод был использован Shapiro [134] с применением полупроницаемых перегородок на основе тонких пластин из крупнозернистой высо-

* Российское мембранное общество. Терминология. <http://www.memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/terms/> (дата обращения: 05.07.2019).

копроницаемой керамики. Первые анионообменные мембраны из аминированного полистирола были использованы в лабораторных и пилотных испытаниях по удалению ТСС из растворов МДЭА [135, 136]. При этом ввиду достаточно агрессивных условий процесса особое внимание было уделено подбору материала электродов и было показано, что электроды на основе титана с покрытием из платины или оксида иридия позволяют снизить содержание ТСС на 8% за один проход раствора через пилотную электродиализную ячейку. Дальнейшее развитие получил комбинированный подход с применением предварительного подщелачивания абсорбента с последующим удалением соответствующих неорганических солей. Этот подход был реализован компанией Union Carbide в начале 90-х годов на пилотном уровне при очистке МДЭА [137] и в дальнейшем запатентован [138]. В ходе промышленных испытаний мобильной установки содержание ТСС в аминной линии завода удалось снизить на 85% [137] при заявленной степени удаления 60–90% [138]. Были проведены работы по выбору материала мембран и показано, что оптимальными свойствами обладают мембраны на основе политетрафторэтилена, модифицированного сшивающими агентами и соответствующими ионогенными группами [138]. Процесс был коммерциализирован под рабочей маркой UCARSEP® [139], схема которого приведена на рис. 6, а. Компанией Union Carbide (сейчас Dow Chemicals) также предложен иной подход к конфигурации процесса без добавления щелочи [140]: разработана конструкция электродиализатора, позволяющая преобразовывать термостабильные соли амина в терморегенерируемые за счет обмена анионов ТСС на карбонат-ионы через мембраны между потоками амина и конденсата отходящих из десорбера паров. Подача конденсата происходит в специальные камеры аппарата без смешения с исходным раствором, что приводит к значительному снижению потерь алканоламина в сравнении с [138].

Технические решения патентов [138] и [140] были использованы в работе [141], в которой предложено использовать электродиализатор [140] с подачей раствора щелочи вместо конденсата. На базе патента [141] компания ElectroSep модифицировала процесс UCARSEP® и на данный момент представляет его на рынке технологий очистки алканоламинов под маркой ElectroSep®.* Разработчики технологии в работах [142, 143] отмечают, что подача щелочи непосредственно в мембранный пакет и отсутствие ее сме-

шивания с очищаемым потоком позволяют не только удалять анионы ТСС, но и значительно снизить потери алканоламина. Схема процесса ElectroSep® приведена на рис. 6, б. Лабораторные исследования подобной схемы показали [144], что при исходном добавлении небольшого количества МДЭА в линию концентрата общие его потери снижаются в 2 раза при неизменной эффективности извлечения ТСС. Наконец, совсем недавно было показано, что электродиализный метод перспективен и для извлечения ТСС и остатков алканоламина из сточных вод газоперерабатывающих производств [145].

Работ по электродиализной очистке алканоламинов в системах выделения CO₂ из дымовых газов крайне мало. Например, в работе [146] представлены результаты очистки абсорбента UCARSOL™ FGC 3000 (смесь третичных аминов) компании Dow Chemical Company в электродиализном блоке и обозначен факт снижения концентрации ТСС с 4.5 до <0.5 мас%. Недавно группа S. Kentish опубликовала ряд работ [57, 147, 148], в которых предложена система очистки деградированного раствора МЭА, состоящая из стадий предконцентрирования ТСС методом нанофильтрации и последующего их выделения методом электродиализа.

В Российской Федерации основные исследования в данной области ведутся в ИНХС РАН. Например, в статье [149] представлены результаты лабораторных и пилотных испытаний на Астраханском ГПЗ электромембранного выделения ТСС из растворов ДЭА. В противоположность работе [138] особенностью предложенной схемы является отсутствие предварительной стадии нейтрализации амина щелочью, при этом авторы отмечают высокую степень извлечения ТСС (89%) при сравнительно низких потерях ДЭА (<6%) [149]. Широкий спектр работ проведен по исследованию выделения ТСС из растворов МЭА в процессе извлечения CO₂ из дымовых газов ТЭЦ г. Хайльбронн, Германия [150–154]. Лабораторные исследования с применением синтетического абсорбента МЭА [152] выявили сильное влияние на эффективность процесса остаточного содержания CO₂ в связанном состоянии в очищаемом растворе. Для пилотных испытаний процесса был разработан специальный двустадийный электродиализный аппарат на основе катионообменной и анионообменной мембран МК-40 и МА-41, представляющих собой гетерогенные композиты, содержащие до 65% катионита КУ-2 и анионита АВ-17 (стирол-дивинилбензолные матрицы с сульфо- или аминогруппами соответственно), в которых в качестве связующего использован полиэтилен, армированный капроно-

* ElectroSep Inc. <http://www.electrosep.com> (дата обращения: 05.07.2019).

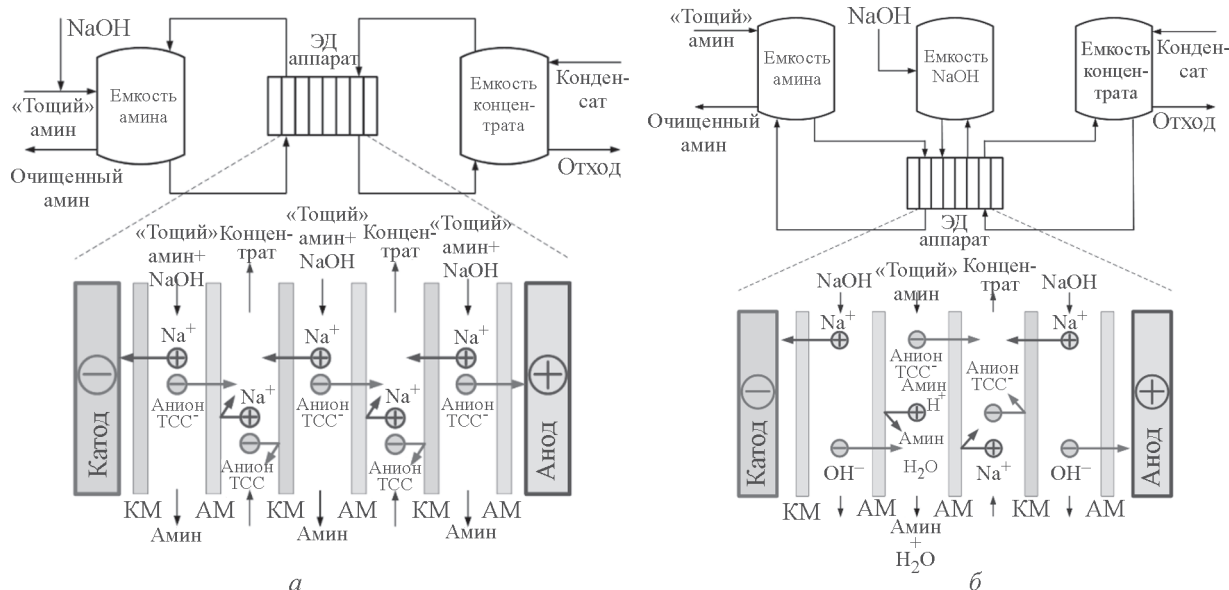


Рис. 6. Схема электродиализной очистки алканоламинов от термостабильных солей: процесс UCARSEP® (а), процесс ElectroSep® (б).

ЭД — электродиализный аппарат, АМ — анионообменная мембрана, КМ — катионообменная мембрана.

вой сеткой. В ходе пилотных испытаний процесса [151] была показана эффективность выделения как органических (формиат, ацетат, оксалат, гликолят), так и неорганических анионов ТСС (хлорид, нитрат, нитрит, сульфат), содержание которых было снижено в 2 раза в абсорбентах различной степени деградации (200, 400, 535 и 972 ч эксплуатации раствора МЭА). В продолжение работы было установлено [150], что используемые мембраны устойчивы в среде МЭА и способны обеспечивать проведение процесса в течение длительного времени, однако продукты коррозии (ионы тяжелых металлов) не участвуют в переносе и остаются на поверхности мембран в виде нерастворимых соединений. На основании пилотных испытаний была предложена схема двустадийной очистки МЭА от ТСС, характеризующаяся сниженными на 30% потерями МЭА в концентрат [153].

Достоинства и недостатки методов выделения термостабильных солей

Сравнение характеристик методов очистки алканоламинов от ТСС, их достоинства и недостатки приведены в таблице. Из информации, представленной в таблице, видно, что основными преимуществами термической регенерации аминов являются возможность очистки алканоламинов от всего спектра продуктов деструкции (не только от ТСС, но и высококипящих продуктов деградации), а также высокая степень концентрирования отходов. Наиболее существенным не-

достатком данной технологии является высокая энергоёмкость процесса, особенно при использовании систем вакуумирования абсорбционных растворов. Повышенные температуры и агрессивная природа кубового остатка термической регенерации приводят к коррозионному растрескиванию и быстрому выходу из строя дистилляционного оборудования даже из нержавеющей стали [155, 156]. Наконец, немаловажен тот факт, что отходы процесса (кубовый остаток) представляют собой смесь опасных с экологической точки зрения веществ и требуют специальной дорогостоящей утилизации [157–159].

В сравнении с термической регенерацией метод ионного обмена позволяет получать высокие степени извлечения ТСС (более 90%) при малых потерях алканолamina (до 1%) [160] в условиях сравнительно низких энергозатрат из-за отсутствия в системе фазовых переходов. Кроме того, процесс протекает при комнатных температурах, что исключает дополнительную деградацию алканоламинов. Промышленная реализация процесса отличается простотой автоматизации и минимальным контролем со стороны операторов [160]. Существенным недостатком данной технологии является высокий расход химических реагентов на регенерацию ионитов, объемы которых, даже несмотря на современные успехи в области снижения потребления химикатов [76], по-прежнему велики, что приводит к большому количеству разбавленных водных кислых и щелочных отходов, требующих специальных мер по утилизации [103]. Ионный

Сравнительные характеристики процессов удаления термостабильных солей [60–62, 76, 139]

Характеристика	Дистилляция	Ионный обмен	Электродиализ
Лицензиары процесса	CCR Technologies, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	Eco-Tec, MPR Services	UCARSEP, ElectroSep
Тип отходов	Токсичные, неводные	Водные	Безвредные, водные
Объем отходов	Низкий (5–15% от общего количества)	Высокий (40–50% от общего количества)	Средний
Химические реагенты	NaOH в стехиометрическом соотношении	NaOH и H ₂ SO ₄ для регенерации смолы	NaOH в стехиометрическом соотношении или его отсутствие
Требования к исходному раствору	Подщелачивание исходного раствора основаниями	Охлаждение (до 40–60°C)	Охлаждение (до 40–60°C), подщелачивание основаниями
Степень восстановления амина	>85%	99%	98%
Энергозатраты на процесс	Высокие	Низкие	Средние
Общая стоимость процесса	Высокая	Средняя	Средняя
Достоинства	Высокая степень концентрирования отходов; выделение всех продуктов деградации алканоламина	Эффективен для обработки растворов с малым содержанием ТСС — достигается очень низкая концентрация солей в очищенном амине; низкие энергозатраты	Эффективен для растворов, содержащих ионы; низкое потребление химических реагентов; компактность и модульность, характерные для мембранной технологии
Недостатки	Высокая энергоемкость и стоимость; дополнительная термическая деструкция; большие потери алканоламина в отход; токсичность отходов	Процесс затратен при больших масштабах процессов улавливания CO ₂ ; отравление, загрязнение и термическая деградация ионообменных смол; большой расход реагентов на их регенерацию	Сравнительно большое количество отходов; ограниченный срок эксплуатации мембран из-за высоких значений pH аминовых абсорбентов; загрязнение и термическая деградация мембран

обмен не позволяет удалять незаряженные продукты деградации и эффективен лишь при сравнительно низких содержаниях ТСС [60], поскольку высокие их концентрации приводят к увеличению частоты рабочих и регенерирующих циклов и пропорциональному возрастанию отходов процесса. Стоит также отметить, что некоторые иониты уязвимы по отношению к другим компонентам раствора (засорение высокомолекулярными продуктами, осадками, ионами тяжелых металлов и др.), что приводит к снижению их сорбционной емкости [103, 112].

По сравнению с ионным обменом электродиализный метод более энергозатратен, при этом количество отходов этого метода выше, чем при термической дистилляции. Некоторые ограничения данного метода связаны с высокими затратами на разработку и получение новых селективных ионообменных мембран, устойчивых к высоким значениям pH алканолминовых абсорбентов [60], поскольку многие существующие мембраны изменяют свои свойства при контакте со щелочными средами в условиях повышенных температур [161]. Кроме того, новые мембраны должны

обладать устойчивостью к загрязнению и повышенными транспортными характеристиками в заданных токовых режимах [162]. Тем не менее обозначенные ограничения могут быть сняты, поскольку это направление активно разрабатывается, получены перспективные образцы как катионообменных, так и анионообменных мембран с гидрофобизированной поверхностью. Например, в первом случае нанесением фторуглеродного ионообменного полимера типа Nafion™117 на промышленные гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 могут быть получены новые композиты с улучшенными гидрофобными свойствами [163]. В случае анионообменных мембран коммерческие гомогенные мембраны Neosepta AMX (Astom, Япония) гидрофобизированы фторполимером методом электрораспыления на поверхность [164].

Несмотря на указанные недостатки, электродиализ считается перспективным направлением, поскольку этому процессу присущи характерные для мембранной технологии компактность, модульность, легкость проектирования и простота масштабирования. Также он характеризуется меньшим потреблением воды и реагентов в сравнении с процессом ионного обмена, а его отходы в отличие от термической очистки малотоксичны [76, 139].

Заключение

Процесс абсорбционной очистки различных технологических газовых смесей от диоксида углерода с применением водных растворов различных алканоламинов (в первую очередь моноэтаноламина) является самым распространенным методом уже на протяжении почти 90 лет. Однако этот процесс имеет существенный недостаток — в результате взаимодействия алканолamina с кислородом либо кислотными компонентами газа, усиленного высокими температурами стадии регенерации карбонизированного амина (110–140°C), происходит его термохимическая или термоокислительная деструкция с образованием термостабильных солей. Накопление ТСС в абсорбенте ведет к постепенному снижению содержания активного алканолamina и утрате его поглотительных свойств, инициирует процессы коррозии оборудования и трубопроводов. Практический опыт эксплуатации систем очистки природного газа показывает, что содержание продуктов деструкции в абсорбенте не должно превышать 10% от содержания активного алканолamina. Наиболее распространенными методами борьбы с негативным влиянием термостабильных солей и других продуктов деструкции являются подщелачивание

или дистилляционная очистка абсорбционного раствора либо самый дорогостоящий вариант — полная его замена. Альтернативными методами выделения ТСС являются ионный обмен на ионитах и электродиализная обработка раствора. Дистилляционный метод позволяет очистить алканоламин не только от ТСС, но и от незаряженных олигомерных продуктов деструкции с высокой температурой кипения. Тем не менее он энергозатратен и генерирует большое количество токсичных отходов. Дистилляционная очистка применяется в основном для очистки растворов в процессах переработки природного газа. В то же время ионный обмен и электродиализ менее энергозатратны, оборудование для их реализации более компактно, а отходы — менее или нетоксичны. Однако эти методы не позволяют извлекать незаряженные продукты деструкции алканоламинов. Ионный обмен и электродиализ перспективны в технологии абсорбционного выделения CO₂ из дымовых газов, в рамках которой из-за высокого содержания кислорода образуется большое количество заряженных частиц малого размера (анионов карбоксильных кислот). При сравнении ионного обмена и электродиализа очевидна перспективность последнего, поскольку ионный обмен требует химикатов для регенерации ионитов и приводит к образованию большого количества разбавленных водных отходов. Таким образом, каждая технология обладает своими достоинствами и недостатками, и окончательный выбор того или иного подхода зависит от конкретного процесса абсорбционного выделения CO₂, его условий, а также состава разделяемой газовой смеси.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Баженов Степан Дмитриевич, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>; ResearcherID: E-6558-2017; Scopus Author ID: 55672782400; Scholar Google: Stepan Bazhenov; SPIN: 2441-3338; IstinaResearcherID (IRID): 55471185

Новицкий Эдуард Григорьевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9009-2073>

Василевский Владимир Павлович, к.т.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3837-6930>

Грушевенко Евгения Александровна, м.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-6643-3736>; ResearcherID:
J-8017-2014; Scopus Author ID: 56503842000; Scholar
Google: Evgenia Grushevenko; SPIN: 2683-3075;
IstinaResearcherID (IRID): 54062242

Буенко Андрей Андреевич, гл. спец., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2039-6239>

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., зам. дирек-
тора ИХХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>;
ResearcherID: G-5301-2014; Scopus Author
ID: 55959940700; Scholar Google: Alexey Volkov;
SPIN: 3264-2100; IstinaResearcherID (IRID): 58991571

Список литературы

- [1] IPCC. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Ed. by R. Pachauri and L. Meyer. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014. 151 p.
- [2] Gozalpour F., Ren S. R., Tohidi B. CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs // Oil & Gas Sci. Technol. 2005. V. 60. N 3. P. 537–546. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2005036>
- [3] Shi J. Q., Durucan S. CO₂ Storage in Deep Unminable Coal Seams // Oil & Gas Sci. Technol. 2005. V. 60. N 3. P. 547–558. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst:2005037>
- [4] Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. The changing paradigm in CO₂ utilization // J. CO₂ Util. 2013. V. 3–4. P. 65–73. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.08.001>
- [5] Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle / Eds P. Styring, E. A. Quadrelli, K. Armstrong. Amsterdam: Elsevier B.V., 2015. P. 97–113.
- [6] Лядов А. С., Хаджиев С. Н. Биоглицерин — альтернативное сырье для основного органического синтеза (Обзор) // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 11. С. 1417–1428 [Lyadov A. S., Khadzhiev S. N. Bioglycerol as an Alternative Raw Material for Basic Organic Synthesis // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 11. P. 1727–1737. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110015>].
- [7] Соловьев С. А., Зателепа Р. Н., Губарен Е. В., Стрижак П. Е., Мороз Э. М. Влияние добавок оксидов щелочных металлов (K₂O, Na₂O, Li₂O) на активность и стабильность работы Ni/Al₂O₃ катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1858–1863 [Solov'ev S. A., Zatelepa R. N., Gubaren E. V., Strizhak P. E., Moroz E. M. Activity and stability of Ni/Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide conversion of methane as influenced by alkali metal oxide additives (K₂O, Na₂O, Li₂O) // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 11. P. 1883–1887. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427207110201>].
- [8] Радман Р., Аюсси А., Катани А. А., Мехамер В. Влияние углекислого газа на окисление циклогексена пероксидом водорода на катализаторе CO_{1.5}PW₁₂O₄₀ // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 82–87. DOI: 10.7868/S0028242117010105 [Radman R., Aouissi A., Al Kahtani A., Mekhamer W. Effect of CO₂ on the oxidation of cyclohexene by H₂O₂ using CO_{1.5}PW₁₂O₄₀ catalyst // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 1. P. 79–84. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544117010108>].
- [9] Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н. Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксидно-металлических систем: 1. Экспериментальные методы и установки // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 420–426 [Gerzeliev I. M., Usachev N. Ya., Popov A. Yu., Khadzhiev S. N. Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 1. Experimental methods and equipment // Petrol. Chem. 2011. V. 51. N 6. P. 411–417. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544111060168>].
- [10] Wang H., Zhu R., Wang X., Li Z. Utilization of CO₂ in metallurgical processes in China // Miner. Process. Extr. Metall. 2017. V. 126. N 1–2. P. 47–53. DOI: <https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1255401>
- [11] Chemistry and technology of soft drinks and fruit juices. 3rd Ed. / Ed. P. R. Ashhurst. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. P. 146–173.
- [12] Singh P., Wani A. A., Karim A. A., Langowski H. C. The use of carbon dioxide in the processing and packaging of milk and dairy products: A review // Int. J. Dairy Technol. 2012. V. 65. N 2. P. 161–177. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2011.00744.x>
- [13] Al-Mutaz I. S., Al-Ghunaimi M. A. pH Control in Water Treatment Plant by the Addition of Carbon Dioxide // Proc. of the IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, October 26–31, Bahrain. 2001. P. 1–12.
- [14] Joss A., Baenninger C., Foa P., Koepke S., Krauss M., McArdell C., Rottermann K., Wei Yu., Zapata A., Siegrist H. Water reuse: >90% water yield in MBR/RO through concentrate recycling and CO₂ addition as scaling control // Water Res. 2011. V. 45. N 18. P. 6141–6151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.011>
- [15] Ogston M., Young J., Jansson A.-C., Steel K. Experiences in CO₂ pH control at the Visy VPP9 and VPP10 pulp and paper mills // Proc. of the 64th Appita Annual Conf. and Exhibition. April 18–21, Melbourne, Australia, 2010. P. 215–219.
- [16] Sajid M. S., Caswell J., Bhatti M. I., Baig M. K., Miles W. F. A. Carbon dioxide insufflation vs conventional air insufflation for colonoscopy: a systematic review and meta-analysis of published randomized controlled

- trials // *Colorect. Disease*. 2015. V. 17. N 2. P. 111–123. DOI: <https://doi.org/10.1111/codi.12837>
- [17] *Julu P. O. O., Shah M., Monro J. A., Puri B. K.* Carbon dioxide therapy in hypocapnic respiratory failure // *Med. Hypoth.* 2018. V. 110. P. 101–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2017.11.010>
- [18] *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* / Ed. M. Aresta. Luxemburg: Springer Science & Business Media B.V., 2013. P. 293–312.
- [19] *Авилов А. Э., Лейтес И. Л., Кондырев Б. И., Белов А. В.* Новые области применения диоксида углерода (углекислоты) и модернизация технологии его выделения из газовых смесей // *Хим. промышленность сегодня*. 2010. Т. 5. С. 51–56.
- [20] *Кумеева Т. Ю., Пророкова Н. П., Холодков И. В., Пророков В. Н., Буяновская А. Г., Кабаева Н. М., Гумилева Л. В., Бараковская Л. Г., Таказова Р. У.* Исследование покрытия полиэфирных волокон политетрафторэтиленом в сверхкритическом диоксиде углерода // *ЖПХ*. 2012. Т. 85. № 1. С. 151–156 [*Kumeeva T. Y., Prorokova N. P., Kholodkov I. V., Prorokov V. N., Buyanovskaya A. G., Kabayeva N. M., Gumileva L. V., Barakovskaya L. G., Takazova R. U.* Analysis of a polytetrafluoroethylene coating deposited onto polyester fibers from supercritical carbon dioxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 1. P. 144–149. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427212010284>].
- [21] *Sovizi M. R., Dehghani H.* Supercritical carbon dioxide extraction of Sm^{+3} and Nd^{+3} from solid matrix using Cyanex 921 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 12. P. 2084–2090. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427216120223>
- [22] *Dense Phase Carbon Dioxide: Food and Pharmaceutical Applications* / Eds M. O. Balaban, G. Ferrentino. Chichester, West Sussex, UK: Wiley-Blackwell Publ., 2012. P. 199–226.
- [23] *Handbook of Laser Technology and Applications. V. II: Laser design and laser systems* / Eds C. E. Webb, J. D. C. Jones. Bristol, Philadelphia, PA, USA: Institute of Physics Publ., 2012. P. 751–790.
- [24] *Jones C. A., Zweber A., DeYoung J. P., McClain J. B., Carbonell R., DeSimone J. M.* Applications of «Dry» Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2004. V. 29. N 3–4. P. 97–109. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408430490888968>
- [25] *Yaashikaa P. R., Kumar P. S., Varjani S. J., Saravanan A.* A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO_2 into value-added products // *J. CO_2 Util.* 2019. V. 33. P. 131–147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.017>
- [26] *Olajire A. A.* Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes // *J. CO_2 Util.* 2013. V. 3–4. P. 74–92. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.004>
- [27] Pat. US 1783901 (publ.1930). Process for separating acid gases.
- [28] *Rochelle G. T.* Amine scrubbing for CO_2 capture // *Science*. 2009. V. 325. N 5948. P. 1652–1654. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1176731>
- [29] *Kohl A., Nielsen R.* Gas Purification / Huston, TX, USA: Gulf Publ. Co., 1997. P. 40–269.
- [30] *Absorption-based Post-Combustion Capture of Carbon dioxide*. 1st Ed. / Ed. P. H. M. Feron. Duxford: Woodhead Publ., Elsevier, 2016. P. 757–778.
- [31] *Liang Z., Rongwong W., Liu H., Fu K., Gao H., Cao F., Zhang R., Sema T., Henni A., Sumon K., Nath D., Gelowitz D., Srisang W., Saiwan C., Benamor A., Al-Marri M., Shi H., Supap T., Chan C., Zhou Q., Abu-Zahra M., Wilson M., Olson W., Idem R., Tontiwachwuthikul P.* Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine based solvents // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 40. P. 26–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.017>
- [32] *Idem R., Supap T., Shi H., Gelowitz D., Ball M., Campbell C., Tontiwachwuthikul P.* Practical experience in post-combustion CO_2 capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 40. P. 6–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.005>
- [33] *Caplow M.* Kinetics of carbamate formation and breakdown // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 24. P. 6795–6803. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01026a041>
- [34] *Danckwerts P. V.* The reaction of CO_2 with ethanolamines // *Chem. Eng. Sci.* 1979. V. 34. N 4. P. 443–446. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85087-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85087-3)
- [35] *Crooks J. E., Donnellan J. P.* Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Perkin Transac. 2*. 1989. V. 4. P. 331–333. DOI: <https://doi.org/10.1039/P29890000331>
- [36] *Ma'mun S., Svendsen H. F., Hoff K. A., Juliussen O.* Selection of new absorbents for carbon dioxide capture // *Energy Convers. Manag.* 2007. V. 48. N 1. P. 251–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.04.007>
- [37] *Versteeg G. F., van Swaaij W. P. M.* On the kinetics between CO_2 and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions — I. Primary and secondary amines // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. N 3. P. 587–591. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87017-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87017-9)
- [38] *Sreenivasulu B., Gayatri D. V., Sreedhar I., Raghavan K. V.* A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 41. P. 1324–1350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.029>
- [39] *Leung D. Y. C., Caramanna G., Maroto-Valer M. M.* An overview of current status of carbon dioxide

- capture and storage technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 39. P. 426–443. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.093>
- [40] Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments / Ed. A. Mendez-Vilas. Badajoz: Formatex Research Center, 2013. P. 923–934.
- [41] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review // *Chem. Eng. Res. Des.* 2011. V. 89. N 9. P. 1609–1624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.11.005>
- [42] Bailey B. W., Feron P. H. M. Post-Combustion Decarbonisation Processes // *Oil & Gas Sci. Technol.* 2005. V. 60. N 3. P. 461–474. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst.2005028>
- [43] Mangalapally H. P., Notz R., Asprion N., Sieder G., Garcia H., Hasse H. Pilot plant study of four new solvents for post combustion carbon dioxide capture by reactive absorption and comparison to MEA // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2012. V. 8. P. 205–216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.014>
- [44] Liang Z.H., Sanpasertparnich T., Tontiwachwuthikul P., Gelowitz D., Idem R. Part 1: Design, modeling and simulation of post-combustion CO₂ capture systems using reactive solvents // *Carbon Manag.* 2011. V. 2. N 3. P. 265–288. DOI: <https://doi.org/10.4155/cmt.11.19>
- [45] Abu-Zahra M. R. M., Niederer J. P. M., Feron P. H. M., Versteeg G. F. CO₂ capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2007. V. 1. N 2. P. 135–142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1)
- [46] Wang M., Joel A. S., Ramshaw C., Eimer D., Musa N. M. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review // *Appl. Energy.* 2015. V. 158. P. 275–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.083>
- [47] Баженов С. Д., Любимова Е. С. Мембранные контакторы газ–жидкость для выделения диоксида углерода из газовых сред // *Мембраны и мембран. технологии.* 2016. Т. 6. № 3. С. 213–242. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2218117216030020> [Bazhenov S. D., Lyubimova E. S. Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide capture from gaseous streams // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 10. P. 889–914. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544116100029>].
- [48] Bazhenov S., Bilydykevich A., Volkov A. Gas-Liquid Hollow Fiber Membrane Contactors for Different Applications // *Fibers.* 2018. V. 6. N 4. P. 76. DOI: <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
- [49] Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Part 2: Solvent management: solvent stability and amine degradation in CO₂ capture processes // *Carbon Manag.* 2011. V. 2. N 5. P. 551–566. DOI: <https://doi.org/10.4155/cmt.11.55>
- [50] Reynolds A.J., Verheyen T. V., Adeloju S. B. Meuleman E., Feron P. Towards Commercial Scale Postcombustion Capture of CO₂ with Monoethanolamine Solvent: Key Considerations for Solvent Management and Environmental Impacts // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. N 7. P. 3643–3654. DOI: <https://doi.org/10.1021/es204051s>
- [51] Dutcher B., Fan M., Russell A. G. Amine-Based CO₂ Capture Technology Development from the Beginning of 2013 — A Review // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. N 4. P. 2137–2148. DOI: <https://doi.org/10.1021/am507465f>
- [52] Rochelle G. T. Thermal degradation of amines for CO₂ capture // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2012. V. 1. N 2. P. 183–190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.004>
- [53] Набоков С. В., Шкляр П. Л., Петкина Н. П. Разработка технологии вакуумной перегонки растворов диэтанолamina // *Вести газовой науки.* 2015. № 1 (21). С. 22–28.
- [54] Davis J., Rochelle G. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions // *Energy Procedia.* 2009. V. 1. N 1. P. 327–333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.045>
- [55] Léonard G., Crosset C., Toye D., Heyen G. Influence of process operating conditions on solvent thermal and oxidative degradation in post-combustion CO₂ capture // *Comput. Chem. Eng.* 2015. V. 83. P. 121–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.05.003>
- [56] Veltman K., Singh B., Hertwich E. G. Human and Environmental Impact Assessment of Postcombustion CO₂ Capture Focusing on Emissions from Amine-Based Scrubbing Solvents to Air // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. N 4. P. 1496–1502. DOI: <https://doi.org/10.1021/es902116r>
- [57] Lim J., Scholes C.A., Dumée 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.08.020>
- [58] Valtcheva I. B., Kumbharkar S. C., Kim J. F., Bhole Yo., Livingston A. G. Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 457. P. 62–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.069>
- [59] 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015>
- [60] 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.005>
- [61] ElMoudir W., Supap T., Saiwan C., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Part 6: Solvent recycling and reclaiming issues // Carbon Manag. 2012. V. 3. N 5. P. 485–509. DOI: <https://doi.org/10.4155/cmt.12.55>
- [62] 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037>
- [63] Cummings A. L., Mecum S. M. Increasing Profitability And Improving Environmental Performance by Maintaining Amine Solvent Purity // Proc. of the 50th Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA, 2000. P. 9–20.
- [64] Hatcher N. A., Keller A. E., Weiland R. H., Sivasubramanian M. S. Are Your Simulation Amines Too Clean? // Proc. of the 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA, 2006. P. 259–274.
- [65] Du Part M. S., Bacon T. R., Edwards D. J. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants: Part 2 // Hydrocarb. Process. 1993. V. 72. N 5. P. 89–94.
- [66] Harston J., Ropital F. Amine unit corrosion in refineries. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 3–8.
- [67] Saiwan C., Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Part 3: Corrosion and prevention in post-combustion CO₂ capture systems // Carbon Manag. 2011. V. 2. N 6. P. 659–675. DOI: <https://doi.org/10.4155/cmt.11.63>
- [68] Kittel J., Gonzalez S. Corrosion in CO₂ Post-Combustion Capture with Alkanolamines — A Review // Oil & Gas Sci. Technol. 2014. V. 65. N 5. P. 915–929. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2013161>
- [69] Rooney P. C., Bacon T. R., DuPart M. S. Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity: Part 2 // Hydrocarb. Process. 1997. V. 76. N 4. P. 65–70.
- [70] Tanthapanichakoon W., Veawab A., McGarvey B. Electrochemical Investigation on the Effect of Heat-stable Salts on Corrosion in CO₂ Capture Plants Using Aqueous Solution of MEA // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 8. P. 2586–2593. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie050575a>
- [71] Davoudi M., Safadoust A. R., Akbar Mansoori S. A., Mottaghi H. R. The impurities effect on thermal degradation and corrosivity of amine solution in South Pars gas sweetening plants // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2014. V. 19. P. 116–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.05.001>
- [72] Goff G. S., Rochelle G. T. Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. N 20. P. 6400–6408. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0400245>
- [73] Goff G. S., Rochelle G. T. Oxidation Inhibitors for Copper and Iron Catalyzed Degradation of Monoethanolamine in CO₂ Capture Processes // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 8. P. 2513–2521. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0490031>
- [74] Sexton A., Rochelle G. T. Catalysts and inhibitors for oxidative degradation of monoethanolamine // Int. J. Greenh. Gas Control. 2009. V. 3. N 6. P. 704–711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.08.007>
- [75] Вакк Э. Г., Шуклин Г. В., Лейтес И. Л. Получение технологического газа для получения аммиака, метанола, водорода и высших углеводов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. М.: ООО «Галлея-Принт», 2011. С. 288–308.
- [76] Cummings A. L., Smith G. D., Nielsen D. K. Advances in amine reclaiming — why there's no excuse to operate a dirty amine system // Proc. of the 57th Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA, 2007. P. 227–244.
- [77] Thitakamol B., Veawab A. Foaming Behavior in CO₂ Absorption Process Using Aqueous Solutions of Single and Blended Alkanolamines // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. N 1. P. 216–225. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0703661>
- [78] Thitakamol B., Veawab B., Aroonwilas A. Foaming in amine-based CO₂ capture process: Experiment, modeling and simulation // Energy Procedia. 2009. V. 1. N 1. P. 1381–1386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.181>
- [79] Von Phul S. A. Sweetening process foaming and abatement part II: Case studies // Proc. of the 52nd Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA, 2002. P. 9–42.
- [80] Von Phul S. A. Sweetening process foaming and abatement part I // Proc. of the 51st Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA, 2001. P. 251–280.
- [81] Baumeister E. R., Souza R. C., Rusque C. I. Amine Contamination and Associated Problems in the Gas Treating Units // Proc. of the XIX Int. Gas Convention AVPG 2010. Caracas, Venezuela, 2010. P. 1–7.
- [82] Pat. US 2701750 (publ. 1955). Recovery of diethanolamine and salts.
- [83] Scheirman W. L. Filter DEA treating solution // Hydrocarb. Process. 1973. V. 52. N 8. P. 95–96.
- [84] Pat. US 5912387 (publ. 1999). Amine heat stable salt neutralization having reduced solids.
- [85] Asperger R. G., Liu H. J., Dean J. W. Accurate, Reproducible Measurement of Reduced Corrosion in Gas Treating Amine Systems After Application of Judicious Neutralization Techniques // Proc. of the Am. Inst. of Chem. Eng. 1995 Spring Meeting. Houston, TX, USA, 1995. P. 1–21.
- [86] Liu H. J., Dean J. W., Bosen S. F. Neutralization Technology to Reduce Corrosion from Heat Stable Amine Salts // Proc. of the Corrosion — National Association of Corrosion Engineers Annual Conf. Orlando, Florida, USA, 1995. P. 1–13.

- [87] *Cummings A. L., Mecum S. M.* Remove heat stable salts for better amine plant performance // *Hydrocarb. Process.* 1998. V. 77. N 8. P. 63–67.
- [88] The Dow Chemical Company. Gas Conditioning Fact Book / Midland, Michigan, USA: The Dow Chemical Co., 1962. P. 145–234.
- [89] *Bedell S. A., Worley C. M., Darst K., Simmons K.* Thermal and oxidative disproportionation in amine degradation — O₂ stoichiometry and mechanistic implications // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2011. V. 5. N 3. P. 401–404. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.03.005>
- [90] Pat. US 5152887 (publ. 1992). Process for reclaiming waste gas treatment chemical.
- [91] Pat. US 5158649 (publ. 1992). Apparatus for reclaiming waste gas treating chemical.
- [92] Pat. US 5389208 (publ. 1995). Process for reclaiming and/or concentrating waste aqueous solutions of gas treating chemicals.
- [93] Pat. US 5441605 (publ. 1995). Apparatus for reclaiming waste gas treating chemical.
- [94] Pat. US 5993608 (publ. 1999). Process for recovering processing liquids.
- [95] Pat. US 6508916 (publ. 2003). Process for recovering processing liquids.
- [96] *Шкляр Р. Л., Набоков С. В., Петкина Н. П.* Создание установки вакуумной перегонки растворов ДЭА на АГПЗ // *Газ. пром-сть.* 2012. № 5. С. 87–89 [*Shklyar R. L., Nabokov S. V., Petkina N. P.* Creation of a system for vacuum rectification of diethanolamine solutions at the Astrakhan Gas-Processing Plant // *Gazovaya Promyshlennost'.* 2012. V. 5. P. 87–89].
- [97] Пат. РФ 2491981 (опубл. 2013). Способ очистки раствора диэтаноламина от примесей.
- [98] Пат. РФ 2487113 (опубл. 2013). Способ очистки раствора диэтаноламина от примесей.
- [99] Pat. US 6152994 (publ. 2000). Process for the purification of an alkanolamine.
- [100] Pat. US 2007/0148068 A1 (publ. 2007). Reclaiming amines in carbon dioxide recovery.
- [101] Pat. US 8425849 B2 (publ. 2013). Reclaiming apparatus.
- [102] *ElMoudir W., Fairchild J., Aboudheir A.* HTC Solvent Reclaimer System at Searles Valley Minerals Facility in Trona, California // *Energy Procedia.* 2014. V. 63. P. 6156–6165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.647>
- [103] *Ju H., ElMoudir W., Aboudheir A., Mahinpey N.* Development of a facile reclaiming process for degraded alkanolamine and glycol solvents used for CO₂ capture systems // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2018. V. 74. P. 174–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.004>
- [104] Pat. US 2012/0125196 A1 (publ. 2012). Method for reclaiming of CO₂ absorbent and a reclaimer.
- [105] *Gorset O., Andersson V.* Amine Thermal Reclamation; Technology Development from Lab to Large-Scale Pilot Testing // *Energy Procedia.* 2013. V. 37. P. 6357–6364. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.565>
- [106] *Gorset O., Knudsen J. N., Bade O. M., Askestad I.* Results from Testing of Aker Solutions Advanced Amine Solvents at CO₂ Technology Centre Mongstad // *Energy Procedia.* 2014. V. 63. P. 6267–6280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.658>
- [107] Pat. US 2797188 (publ. 1957). Refining petroleum with an alkanolamine absorbent and reactivation of the spent alkanolamine.
- [108] Pat. US 4795565 (publ. 1989). Clean up of ethanolamine to improve performance and control corrosion of ethanolamine units.
- [109] Pat. US 5268155 (publ. 1993). Clean up of ethanolamine to improve performance and control corrosion of ethanolamine units.
- [110] Pat. US 6245128 B1 (publ. 1991). Process for the reclamation of spent alkanolamine solution.
- [111] Pat. US 5292493 (publ. 1994). Clean up of ethanolamine solution by treating with weak ion exchange resins.
- [112] Pat. US 4970344 (publ. 1990). Reactivation of spent alkanolamine.
- [113] Pat. US 5045291 (publ. 1991). Reactivation of spent alkanolamine.
- [114] Pat. US 5162084 (publ. 1992). Process for monitoring and controlling an alkanolamine reaction process.
- [115] Pat. US 5788864 (publ. 1998). Amine heat stable salt removal from type II anion exchange resin.
- [116] Pat. US 5006258 (publ. 1991). Regeneration of acidic cationic exchange resin used in the reactivation of spent alkanolamine.
- [117] Pat. US 5368818 (publ. 1994). Monitoring and control system for selective regeneration of alkanolamine from cation ion exchange resin with sodium hydroxide.
- [118] *Cummings A.L., Mecum S.M., Veatch F.C.* Controlling Corrosion in Gas Treating Solutions // *Proc. of the Gas Processors Association' European Chapter Conf.* 2000. P. 1–13.
- [119] *Cummings A. L., Street D., Lawson G.* Contaminants and Their Effects on Operations — Yes! You can have better operating amine and glycol systems! // *Proc. of the Brimstone Sulfur Conf. Banff, Alberta, Canada,* 2000. P.1–24.
- [120] Pat. US 3385788 (publ. 1968). Processes for operating fixed beds of active media.
- [121] Pat. US 4673507 (publ. 1987). Fluid treatment process and apparatus.
- [122] *Jouravleva D., Davy P., Sheedy M.* Impact of Continuous Removal of Heat Stable Salts on Amine Plant Operation // *Proc. of the 50th Laurance Reid Gas Conditioning Conf. Norman, OK, USA,* 2000. P. 281–298.

- [123] *Shao J., Vaz L.* Effectiveness of Continuous Removal of Heat Stable Salts from Contaminated Amine Scrubbing Solutions // *Chem. Ind. Digest.* 2007. V. 20. N 11. P. 53–61.
- [124] *Dandekar S., Shao J.* Continuous Removal of Contaminants from Amine Solutions // *Petrol. Technol. Quarterly.* 2011. V. 16. N 5. P. 81–87.
- [125] *Петров И. В., Павлов М. Л., Спащенко А. Ю., Гуськов Б. О.* Совершенствование технологии аминовой сероочистки газов // *Нефтегаз. дело.* 2013. Т. 11. № 4. С. 145–149.
- [126] *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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.08.001>
- [127] *Seelarak C., Saiwan C., Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Wongpanit P.* Studies of Crosslinked Quaternized Biopolymer for Separation of Heat Stable Salts in Amine Absorption Solution for Carbon Dioxide Capture // *Energy Procedia.* 2013. V. 37. P. 1202–1208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.218>
- [128] *Pal P., Banat F.* Contaminants in Industrial Lean Amine Solvent and their Removal using Biopolymers: A New Aspect // *J. Phys. Chem. Biophys.* 2014. V. 4. N 1. P. 1–5. DOI: <https://doi.org/10.4172/2161-0398.1000135>
- [129] *Pal P., Edathil A. A., Banat F.* Calcium alginate gel and hard beads for the removal of total organic acid anions and heavy metal ions from industrial lean methyldiethanolamine solvent // *Polym. Bull.* 2019. V. 76. N 1. P. 103–118. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2376-0>
- [130] *Edathil A. A., Pal P., Banat F.* Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 156. P. 213–223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.015>
- [131] *Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Письменский В. Ф., Омельченко Ю. Н., Стрелец Ю. Г., Ковалев А. С.* Электродиализное концентрирование углекислого газа с использованием в качестве сорбентов алканоламинов // *ЖПХ.* 1982. Т. 55. № 5. С. 1105–1110.
- [132] *Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Ельникова Л. Ф., Омельченко Ю. Н.* Исследование процесса регенерации сорбентов углекислого газа на основе моноэтаноламина электродиализом с биполярными мембранами // *ЖПХ.* 1985. Т. 58. № 10. С. 2396–2399.
- [133] *Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S.* Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // *Desalination.* 2014. V. 342. P. 183–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.043>
- [134] *Pat. US 2768945 (publ. 1956).* Method of separating acidic gases from fluid mixtures.
- [135] *Pat. US 4814051 (publ. 1989).* Process for the recovery of alkanolamines from their heat-stable salts formed in alkanolamine sorbent solutions.
- [136] *Pat. US 4808284 (publ. 1989).* Process for the recovery of alkanolamines from their heat-stable salts formed during absorbent thermal regenerative step of gas conditioning processes.
- [137] *Price J., Burns D.* Clean amine solvents economically and online // *Hydrocarb. Process.* 1995. V. 74. N 8. P. 140–141.
- [138] *Pat. US 5910611 (publ. 1999).* Aqueous alkanolamines using an electrodialysis cell with an ion exchange membrane.
- [139] *Burns D., Gregory R. A.* The UCARSEP® Process for On-Line Removal of Non-Regenerable Salts from Amine Units // *Proc. of the 45th Laurance Reid Gas Conditioning Conf.* Norman, OK, USA, 1995. P. 213–228.
- [140] *Pat. US 5292407 (publ. 1994).* Process for converting heat stable amine salts to heat regenerable amine salts.
- [141] *Pat. US 6517600 B2 (publ. 2003).* Process for the removal of heat stable amine salts.
- [142] *Parisi P., Bosen S.* Electrodialysis-Effective Amine Reclamation with Minimal Operational Impact // *Proc. of the 85th Gas Processors Associations's Annual Convention.* Grapevine, TX, USA, 2006. P. 1–15.
- [143] *Parisi P., Bosen S.* Amine reclamation with minimal operational impact through electrodialysis // *Proc. of the 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conf.* Norman, OK, USA, 2006. P. 301–315.
- [144] *Meng H., Zhang S., Li C., Li L.* Removal of heat stable salts from aqueous solutions of N-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electrodialyzer // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 322. P. 436–440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.072>
- [145] *Wang Y., Li W., Yan H., Xu T.* Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electrodialysis // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 57. P. 356–362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.043>
- [146] *Vitse F., Baburao B., Dugas R., Czarnecki L., Schubert C.* Technology and pilot plant results of the advanced amine process // *Energy Procedia.* 2011. V. 4. P. 5527–5533. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.539>
- [147] *Lim J., Aguiar A., Scholes C. A., Dumée L. F., Stevens G. W., Kentish S. E.* Monoethanolamine reclamation using electrodialysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 49. P. 19313–19321. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie503506b>
- [148] *Lim J., Aguiar A., Reynolds A., Pearson P., Kentish S. E., Meuleman E.* Remediation of mono-

- ethanolamine after exposure to brown coal flue gases // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 42. P. 545–553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.004>
- [149] Василевский В. П., Волков В. В., Новицкий Э. Г. Электромембранная регенерация аминных растворов газоперерабатывающих производств // Критические технологии. Мембраны. 2009. Т. 44. № 4. С. 14–17.
- [150] Bazhenov S., Rieder A., Schallert B., Vasilevsky V., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A. Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO₂ capture pilot plant // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2015. V. 42. P. 593–601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.015>
- [151] Bazhenov S., Vasilevsky V., Rieder A., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Schallert B., Volkov A. Heat Stable Salts (HSS) Removal by Electrodialysis: Reclaiming of MEA Used in Post-combustion CO₂-Capture // *Energy Procedia*. 2014. V. 63. P. 6349–6356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.668>
- [152] 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 Electrodialysis // *Energy Procedia*. 2014. V. 51. P. 148–153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.016>
- [153] Грушевенко Е. А., Баженов С. Д., Василевский В. П., Новицкий Э. Г., Волков А. В. Исследование двухступенчатой электродиализной очистки моноэтаноламина от термостабильных солей // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 533–541 [Grushevenko E. A., Bazhenov S. D., Vasilevskii V. P., Novitskii E. G., Volkov A. V. Two-step electrodialysis treatment of monoethanolamine to remove heat stable salts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 4. P. 602–610. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427218040110>].
- [154] Новицкий Э. Г., Василевский В. П., Баженов С. Д., Грушевенко Е. А., Васильева В. И., Волков А. В. Влияние состава растворов секций концентрирования на эффективность выделения диоксида углерода из водного раствора моноэтаноламина методом электродиализа // Мембраны и мембран. технологии. 2014. Т. 4. № 4. С. 280–286. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2218117214040063> [Novitsky E. G., Vasilevsky V. P., Bazhenov S. D., Grushevenko E. A., Vasilyeva V. I., Volkov A. V. Influence of the composition of concentrate solutions on the efficiency of carbon dioxide removal from monoethanolamine aqueous solution by electrodialysis // *Petrol. Chem.* 2014. V. 54. N 8. P. 680–685. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544114080118>].
- [155] Radgen P., Rode H., Reddy S., Yonkoski J. Lessons Learned from the Operation of a 70 Tonne per Day Post Combustion Pilot Plant at the Coal Fired Power Plant in Wilhelmshaven, Germany // *Energy Procedia*. 2014. V. 63. P. 1585–1594. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.168>
- [156] Reddy S., Scherffius J.F., Yonkoski J., Ragden P., Rode H. Initial Results from Fluor's CO₂ Capture Demonstration Plant Using Econamine FG PlusSM Technology at E.ON Kraftwerke's Wilhelmshaven Power Plant // *Energy Procedia*. 2013. V. 37. P. 6216–6225. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.550>
- [157] Thitakamol B., Veawab A., Aroonwilas A. Environmental impacts of absorption-based CO₂ capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2007. V. 1. N 3. P. 318–342. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00042-4)
- [158] Nurrokhmah L., Mezher T., Abu-Zahra M. R. M. Evaluation of Handling and Reuse Approaches for the Waste Generated from MEA-based CO₂ Capture with the Consideration of Regulations in the UAE // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. N 23. P. 13644–13651. DOI: <https://doi.org/10.1021/es4027198>
- [159] Nurrokhmah L., Mezher T., Abu-Zahra M. R. M. The evaluation of monoethanolamine-based CO₂ post-combustion capture process waste handling approaches considering the regulations in UAE // *Energy Procedia*. 2013. V. 37. P. 751–758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.164>
- [160] Sexton A., Dombrowski K., Nielsen P., Rochelle G., Fisher K., Youngerman J., Chen E., Singh P., Davison J. Evaluation of Reclaimer Sludge Disposal from Post-combustion CO₂ Capture // *Energy Procedia*. 2014. V. 63. P. 926–939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.102>
- [161] Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 8. С. 1114–1120. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044453714080329> [Vasil'eva V. I., Pismenskaya N. D., Akberova E. M., Nebavskaya K. A. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 8. P. 1293–1299. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024414080317>].
- [162] Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sistat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination*. 2014. V. 342. P. 85–106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>

- [163] Belashova E. D., Melnik N. A., Pismenskaya N. D., Shevtsova K. A., Nebavsky A. V., Lebedev K. A., Nikonenko V. V. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 59. P. 412–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.077>
- [164] Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents // *J. Membr. Sci.* 2016. V. 500. P. 161–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.018>
-