



Review Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2072335.2018



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

The Impact of Heat Stable Salts on the Acid Gas Removal Process and the Methods and Challenges of Their Elimination from Alkanolamine Solutions

S. Hossein Mousavi¹, Seyed Abdollatif Hashemifard^{2*}, Mohsen Abbasi³

^{1,2,3} Sustainable Membrane Technology Research Group (SMTRG), Water research institute (WRI), Faculty of Petroleum, Gas and Petrochemical Engineering (FPGPE), Persian Gulf University, Bushehr, Iran

Received: 21 Sep 2025 Accepted: 6 Feb 2026

Abstract

The absorption of acid gases using alkanolamines is considered a key method in the oil and gas industry. However, the presence of heat stable salts (HSS), formed by the reaction of amines with strong acidic compounds, leads to several operational challenges, including reduced acid gas absorption capacity, increased solution viscosity, foaming, corrosion, and ultimately, decreased process efficiency. This study investigates the formation mechanisms, chemical structures, and removal methods of HSS from amine solutions. Based on the evaluation and comparative analysis of various solutions, ion-exchange-based methods were identified as the most effective purification strategies due to their high efficiency and ability to preserve amine quality. In contrast, methods such as chemical neutralization and adsorption exhibited limited effectiveness, with removal efficiencies below 50%. Other techniques such as electrodialysis, electrosorption, and nanofiltration, despite achieving high removal efficiencies (70–90%) and requiring no chemical additives, are mainly justifiable as complementary or selective approaches due to operational costs and challenges such as membrane fouling. This research provides a comprehensive guide for optimizing acid gas absorption processes in refineries and petrochemical industries, and establishes a foundation for future studies on the development of advanced technologies for amine solution purification.

Keyword: Heat Stable Salts (HSS), Acid Gas Removal, Alkanolamine Degradation, Foaming, Electrodialysis

* salhashemifard@pgu.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Mousavi, S.H., Hashemifard, S.A., Abbasi, M., “The Impact of Heat Stable Salts on the Acid Gas Removal Process and the Methods and Challenges of Their Elimination from Alkanolamine Solutions”, Journal of Farayandno – Vol. 20 – No. 92, pp. 17-40, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2072335.2018



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

نقش نمک‌های پایدار حرارتی بر فرآیند حذف گازهای اسیدی و روش‌ها و چالش‌های حذف آن‌ها از محلول‌های آلکانول آمین

سید حسین موسوی¹، سید عبداللطیف هاشمی فرد^{2*}، محسن عباسی³

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی فناوری غشای پایدار (SMTRG)، پژوهشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه

خلیج فارس، بوشهر، ایران

³ دانشیار مهندسی شیمی، گروه پژوهشی فناوری غشای پایدار (SMTRG)، پژوهشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه

خلیج فارس، بوشهر، ایران

دریافت: 1404/06/30 پذیرش: 1404/11/17

چکیده

فرآیند جذب گازهای اسیدی با استفاده از آلکانول آمین‌ها یکی از روش‌های کلیدی در صنایع نفت و گاز محسوب می‌شود. با این حال، حضور نمک‌های پایدار حرارتی (HSS) در اثر واکنش آمین‌ها با ترکیبات اسیدی قوی، منجر به مشکلاتی نظیر کاهش ظرفیت جذب گازهای اسیدی، افزایش ویسکوزیته محلول، کف‌زایی، خوردگی و در نهایت کاهش راندمان عملیات می‌شود. این مطالعه به بررسی سازوکار تشکیل، ساختار شیمیایی و روش‌های حذف HSS از محلول‌های آمین می‌پردازد. بر اساس ارزیابی و تحلیل مقایسه‌ای راهکارهای مختلف، روش‌های مبتنی بر تبادل یون به دلیل بهره‌وری بالا و حفظ کیفیت آمین، مؤثرترین راهکارهای تصفیه شناخته شدند. در مقابل، روش‌هایی نظیر خنثی‌سازی شیمیایی و جذب سطحی با راندمان حذف کمتر از 50% کارایی محدودتری از خود نشان دادند. سایر روش‌ها مانند الکترودیالیز، الکترومغناطیسی و نانوفیلتراسیون نیز با وجود بازده حذف بالا (70-90%) و عدم نیاز به مواد شیمیایی، به دلیل هزینه‌های عملیاتی و چالش‌هایی مانند گرفتگی غشا، بیشتر در کاربردهای انتخابی و به عنوان روش‌های مکمل قابل توجه هستند. این پژوهش می‌تواند راهنمایی جامع برای بهینه‌سازی فرآیندهای جذب گازهای اسیدی در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی بوده و بستری برای تحقیقات آینده در توسعه فناوری‌های نوین تصفیه محلول‌های آمین فراهم کند.

کلمات کلیدی: نمک‌های پایدار حرارتی (HSS)، حذف گازهای اسیدی، تخریب آلکانول آمین‌ها، کف‌زایی، الکترودیالیز

* salhashemifard@pgu.ac.ir

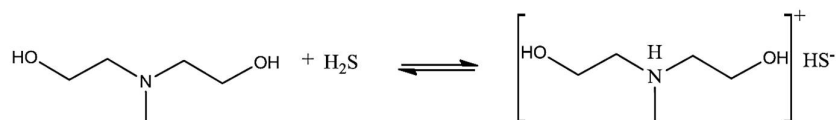
1- مقدمه

در صنایع نفت و گاز، فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی یکی از مراحل حیاتی و ضروری برای حذف گازهای اسیدی مانند سولفید هیدروژن (H_2S)، دی‌اکسید کربن (CO_2)، سولفید کربونیل (COS)، مرکاپتان‌ها (RSH) و دی‌سولفید کربن (CS_2) از جریان گاز طبیعی خام است. این فرآیند نه تنها از خوردگی تجهیزات و خطوط لوله جلوگیری می‌کند، بلکه ارزش حرارتی گاز را افزایش داده و الزامات ایمنی و زیست‌محیطی را برآورده می‌سازد. یکی از روش‌های متداول برای حذف گازهای اسیدی، استفاده از محلول‌های آلکانول‌آمین است که به دلیل بازدهی بالا و قابلیت بازیابی، به طور گسترده در صنعت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. استفاده از آلکانول‌آمین‌ها به عنوان حلال برای حذف گازهای اسیدی از سال 1930 آغاز شد. اولین آمین‌های استفاده شده، مونواتانول‌آمین (MEA) و دی‌اتانول‌آمین (DEA) بودند. بعدها آمین‌های دیگری مانند دی‌گلایکول‌آمین (DGA) و دی‌ایزوپروپانول‌آمین ($DIPA$) شناخته شدند. در سال‌های اخیر، متیل‌دی‌اتانول‌آمین ($MDEA$) و مخلوط‌های حلال ویژه‌ای توسعه یافته‌اند که از ویژگی مصرف انرژی پایین بهره می‌برند. واحدهای آمین جدید معمولاً می‌توانند ضمانت‌های عملکردی را برآورده کنند و در عملیات فرایندی پایه مشکلی ندارند. در حالی که عملکرد واحد در طول زمان عمدتاً به دلیل تجمع آلاینده‌ها و ناخالصی‌ها و عدم حفظ خواص آمین به طور پایدار به دلیل عدم تصفیه صحیح، مشکل ساز می‌شود که نتیجه نهایی، عدم دستیابی به مشخصات ایده‌آل محصول و کاهش ظرفیت جذب گازهای اسیدی است. یکی از چالش‌های اصلی در استفاده از این محلول‌ها، تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی ($Heat Stable Saltes (HSS)$) است که در اثر واکنش آمین‌ها با ترکیبات اسیدی قوی در طول فرآیند جذب و دفع به صورت برگشت‌ناپذیر ایجاد می‌شوند. نمک‌های پایدار حرارتی به دلیل پایداری بالا در برابر حرارت، در فرآیند احیا آمین‌ها به راحتی تجزیه نشده و در سیستم تجمع می‌یابند. این تجمع نه تنها باعث کاهش ظرفیت جذب گازهای اسیدی توسط آمین‌ها می‌شود، بلکه مشکلاتی همچون افزایش ویسکوزیته محلول، کف‌زایی، خوردگی تجهیزات و افزایش هزینه‌های عملیاتی را به همراه دارد. در نتیجه، حضور این نمک‌ها عملکرد سیستم‌های آمین را به شدت تحت تأثیر قرار داده و نیاز به جایگزینی مداوم آمین تازه را ایجاد می‌کند. به عبارتی علیرغم این که واحدهای حذف گازهای اسیدی کاملاً پیشرفته هستند، هنوز از چالش‌های صنعتی زیادی از جمله پایداری و تخریب آمین و وجود نمک‌های مقاوم در برابر حرارت رنج می‌برند [1, 2]. با توجه به اهمیت این موضوع، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه شناسایی، کنترل و حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول‌های آمین انجام شده است. در این مقاله، به بررسی سازوکار تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی و ساختار شیمیایی آن‌ها پرداخته می‌شود. همچنین، روش‌های متداول و نوین برای حذف این ناخالصی‌ها از محلول‌های آمین مورد تحلیل قرار گرفته و عملکرد هر یک از این روش‌ها به تفصیل بررسی می‌شود. هدف اصلی این مقاله ارائه راهکارهای عملی و پیشنهاداتی برای بهبود فرآیندهای موجود سیستم‌های آمین و کاهش تأثیرات منفی نمک‌های پایدار حرارتی و هزینه‌های عملیاتی مرتبط با این فرآیندها است. امید است این کار به عنوان مرجعی برای محققان و مهندسان صنایع نفت و گاز مورد استفاده قرار گیرد.

2- سازوکار ایجاد نمک‌های پایدار حرارتی در سیستم آمین

تفاوت در سرعت واکنش $MDEA$ با H_2S و CO_2 یک ویژگی مطلوب نسبت به سایر آمین‌ها، یعنی گزینش پذیری H_2S نسبت به CO_2 داده است و در مقایسه با MEA و DEA خوردگی کمتری از خود بروز می‌دهد [3].

سولفید هیدروژن به طور مستقیم با MDEA واکنش می‌دهد و نمک آمین (سولفید متیل دی‌تانول آمین) را با واکنش گرماده برگشت پذیر ایجاد می‌کند (شکل 1)، که یک واکنش آبی انتقال پروتون مستقیم در محیط یونیزه است [4]:



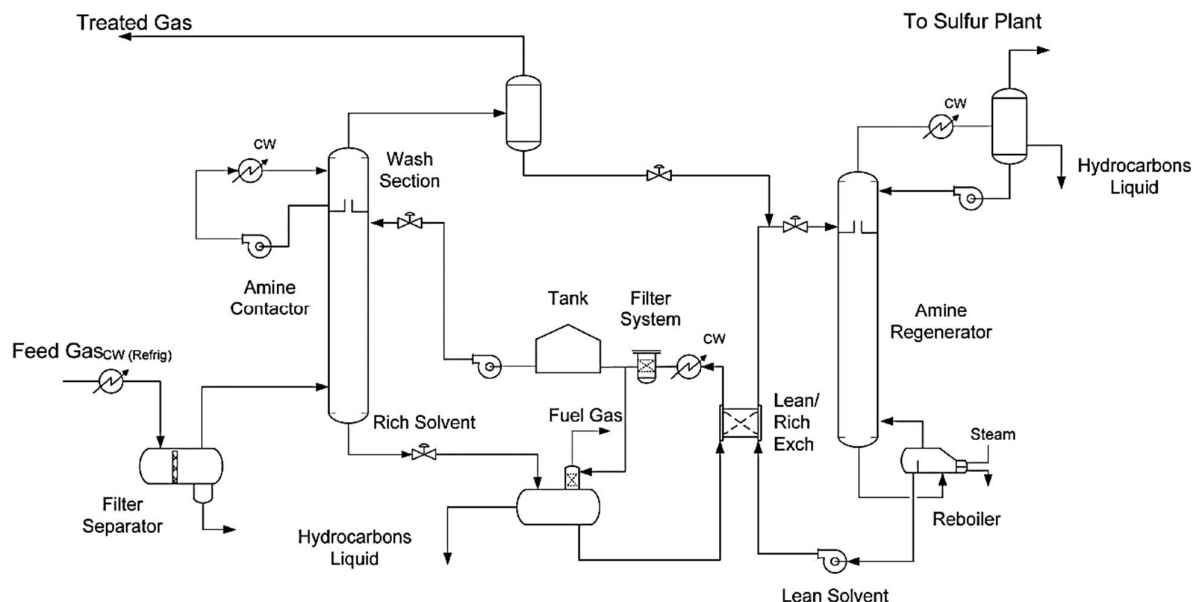
شکل 1- واکنش شیمیایی MDEA با H_2S و تشکیل نمک آمین

همچنین CO_2 نمی‌تواند به طور مستقیم با آمین واکنش دهد، اما به طور غیرمستقیم با واکنش‌های میانی 1 و 2 واکنش نشان می‌دهد [4]:



آلکانول آمین‌ها که یک نوع باز هستند با گازهای اسیدی از طریق یک واکنش گرماده و برگشت پذیر در یک تماس دهنده گاز-مایع (Absorber) واکنش داده و باعث ایجاد نمک می‌گردند. گازهای اسیدی به یک آنیون تبدیل و با یک کاتیون آمین همراه شده و در محلول آمین حفظ می‌شوند. در واقع یون گاز اسیدی دیگر در حالت گاز نیست و تا زمانی که به صورت آنیون باقی می‌ماند نمی‌تواند محلول آمین را ترک کند. آنیون‌ها و کاتیون‌ها باید به تعداد مساوی حضور داشته و به طور یکنواخت در سراسر محلول توزیع شده باشند، اما آن‌ها به طور مداوم در حال تغییر شریک یونی خود هستند. این دیدگاه از یون‌ها برای درک جذب و بازسازی گاز اسید آمینه حیاتی است. به این معنی که آمین یک یون هیدروژن (H^+) از H_2S گرفته و یک کاتیون (MDEAH^+) و یک آنیون (HS^-) ایجاد می‌کند که نمی‌تواند از محلول خارج شود. آمین به H^+ متصل است و به راحتی آن را آزاد نمی‌کند. تنها راه فرار HS^- از محلول این است که یک H^+ را از یک MDEAH^+ گرفته و در نتیجه H_2S را که حلالیت کمتر و فراریت بالایی دارد، دوباره بازیابی کند. مگر اینکه مولکول آمین دیگری با آن واکنش داده و یکی از H^+ آن را حذف کند و نمک دیگری تشکیل شود [5]. در برج احیاکننده، گازهای اسیدی به سادگی از محلول آمین (مایع) جدا می‌شوند. زیرا با افزایش دما و کاهش فشار، یون‌های MDEAH^+ ، پروتون (H^+) خود را آزاد می‌کنند. سپس آنیون‌های گاز اسیدی، این پروتون‌ها را گرفته و مولکول‌های خنثی تشکیل می‌دهند. این مولکول‌ها در شرایط دما و فشار برج احیاکننده، حلالیت کم و فراریت بالا در محلول داشته و به راحتی خارج می‌شوند. سپس آمین احیا شده برای استفاده مجدد به مخزن آمین هدایت می‌شود (شکل 1) [6]. نمک‌های پایدار حرارتی یا نمک‌های آمینه پایدار حرارتی (Heat Stable Amine) (HSAS)، ترکیباتی شیمیایی قادر به تحمل دمای بالا بدون تجزیه و یا از دست دادن ساختار خود هستند. به عبارت دیگر، آن‌ها در شرایط عادی قابل احیا نیستند و می‌توانند حتی زمانی که در معرض گرما قرار می‌گیرند، پایدار بمانند. در محلول MDEA نمک‌های آمینی پایدار حرارتی از واکنش ترکیبات اسیدی و بازی که در محلول آمین موجود، اضافه یا تولید می‌گردند، ایجاد می‌شوند. این نمک‌ها زمانی تشکیل می‌گردند که آمین‌ها با اجزای اسیدی قوی‌تر از H_2S و یا CO_2 در جریان فرآیند واکنش دهند [4, 7]. به این صورت که طی جذب گازهای اسیدی، کاتیون یا آمین پروتونه شده (MDEAH^+) تشکیل و در همین حال، محصولات جانبی مانند اسیدهای تیوسیانات (SCN^-)، فرمات (HCOO^-)، استات (CH_3COO^-)، پروپیونات ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$)، از اکسیداسیون ناشی از واکنش

بین اکسیژن و H_2S و CO_2 و همچنین تخریب حرارتی آمین تولید می‌شوند. سپس، این محصولات جانبی (اسیدها) و $MDEAH^+$ یک نمک پایدار حرارتی را تشکیل داده که با احیای حرارتی قابل حذف نیستند. تجمع این نمک‌ها باعث کاهش راندمان جذب H_2S می‌شود [8]. اجزای اسیدی دیگر معمولاً شامل اسیدهای کلراید (Cl^-)، سیانید (CN^-)، بوتیرات ($C_4H_7O_2^-$)، گلیکولات ($C_2H_3O_3^-$)، نیترات (NO_3^-)، نیتريت (NO_2^-)، سولفات (SO_4^{2-})، سولفیت (SO_3^{2-})، فسفات (PO_4^{3-})، تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$)، اگزالات ($C_2O_4^{2-}$) و غیره هستند [9, 10]. مجموعه‌ای از آلاینده‌هایی که می‌تواند عملکرد سیستم‌های آلکانول آمین را مختل کند، باید دقیقاً مشخص و تجزیه و تحلیل شوند.



شکل 1- شماتیک جریان واحد حذف گازهای اسیدی و احیا آمین [11]

3- ساختار نمک‌های پایدار حرارتی

نمک‌های پایدار حرارتی در محلول‌های آب و آمین به طور معمول به صورت یون‌های حل شده وجود دارند [12]. این یون‌ها به صورت الکترواستاتیکی با مولکول‌های آمین و آب در محلول تعامل دارند و توزیع و ساختار مولکولی آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. اندازه نمک‌ها به شکل و شیمی آن‌ها بستگی دارد. برای مثال، نمک‌هایی مانند نیترات سدیم یا کلرید سدیم بسیار کوچک هستند، اما نمک‌های دیگری مانند نمک‌های پروتئینی بزرگتر هستند و می‌توانند در حدود 10 نانومتر قطر داشته باشند. در مورد نمک‌های آمینی پایدار حرارتی، ابعاد آن بسته به ساختار و شیمی آن می‌تواند متفاوت باشد. اندازه برخی از این نمک‌ها به صورت دقیق مشخص نیست، زیرا اندازه آن‌ها بستگی به شرایط واکنش دارد. با این حال، می‌توان با استفاده از برخی معادلات، به اندازه و وزن تقریبی این یون‌ها دست یافت. همچنین در مورد متیل‌دی‌اتانول آمین، چانکسی و همکاران اندازه مولکولی تقریبی را 0/45 nm محاسبه کردند [13]. برای انتخاب بهترین سازوکار تصفیه محلول آلوده، شناخت بیشتر خوراک، ارزیابی ویژگی‌های محلول آمین، تشخیص آنیون‌های نمک پایدار حرارتی و محتوای کاتیون فلزی حائز اهمیت است. به همین جهت جدول 1 که نشان دهنده مشخصات ساختاری آنیون‌های تشکیل دهنده نمک‌های پایدار حرارتی است گردآوری شده است. این داده‌ها نقش

¹ Li Chunxi

مهمی در عملکرد و نگهداری سیستم‌های جذب آمین در صنایع گاز و پتروشیمی دارند. پارامترهایی مانند وزن مولکولی، شعاع یونی، شعاع هیدراته و انرژی هیدراسیون، اطلاعات اساسی برای درک رفتار ترمودینامیکی و انتقالی این آنیون‌ها را در فاز آبی آمین فراهم می‌کنند. به ویژه انرژی هیدراسیون می‌تواند معیاری از پایداری ترمودینامیکی یون در محلول باشد و به انتخاب روش‌های مناسب برای حذف HSS کمک کند. برای مثال، یون‌هایی مانند فسفات و اگزالات با انرژی هیدراسیون بسیار بالا (به ترتیب 3466/57 و 1113/05 kJ/mol) نشان می‌دهند که بسیار پایدارترند و سخت‌تر از محلول جدا می‌شوند و به فناوری‌های پیشرفته‌تری برای جداسازی نیاز دارند. از سوی دیگر، آنیون‌هایی با شعاع یونی کوچک‌تر و شعاع هیدراته پایین‌تر ممکن است با سهولت بیشتری از فاز آمین جدا شوند. بنابراین، تحلیل داده‌های این جدول برای طراحی بهینه فرآیندهای تصفیه آمین، انتخاب مناسب‌ترین فناوری‌های حذف HSS، و پیش‌بینی رفتار تجمعی یا تفکیکی این یون‌ها در سیستم بسیار حیاتی است.

جدول 1- مشخصات آنیون‌های رایج تشکیل دهنده نمک‌های پایدار حرارتی

ردیف	نام فارسی و فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (g/mol)	شعاع یونی (nm)	شعاع هیدراته (nm)	انرژی هیدراسیون (kJ/mol)	ساختار
1	فرمات HCOO ⁻	45/017	0/169	0/240	347/95	
2	استات CH ₃ COO ⁻	59/044	0/162	0/260	328/94	
3	اگزالات C ₂ O ₄ ²⁻	88/02	0/210	0/360	1113/05	
4	پروپیونات CH ₃ CH ₂ COO ⁻	73/07	-	-	313/95	
5	سولفات SO ₄ ²⁻	96/06	0/242 ± 0/007	0/379	1072/84	
6	تیوسولفات S ₂ O ₃ ²⁻	112/13	0/250	0/323	1004/77	
7	گلیکولات C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	75/04	-	-	312/20	
8	نیتрат NO ₃ ⁻	62/004	0/177 ± 0/002	0/335	325/24	
9	تیوسیانات SCN ⁻	58/08	0/213	-	329/98	
10	فسفات PO ₄ ³⁻	95/979	0/238	0/339	3466/57	
11	نیتريت NO ₂ ⁻	46/005	0/192	-	348/03	
12	بوتیرات C ₄ H ₇ O ₂ ⁻	87/10	-	-	302/74	

Cl ⁻	370/62	0/332	0/180 ± 0/007	35/453	کلراید Cl ⁻	13
	-	-	-	102/05	مالونات C ₃ H ₂ O ₄ ⁻²	14

انواع مختلفی از نمک‌های پایدار حرارتی، بسته به منبع و ماهیت آنیون و کاتیون آن‌ها مشخص شده است [14]. در مطالعه تشکیل ترکیبات تخریب اولیه مانند الکل‌ها، اسیدهای آلدئید، آمونیاک و آمین‌های اولیه چندین عامل در نظر گرفته می‌شود. تمام آنیون‌های غیر آلی (معدنی) عمدتاً از آب فرآیندی، بازدارنده‌های خوردگی، محصولات اکسیداسیون گونه‌های گوگرد حاصل از گاز ترش و مواد تخریب شده به دست می‌آیند. بنابراین، HSS کل، مجموع HSS آلی و معدنی است [10]. همچنین ممکن است احتمال آلودگی سیستم آمینی ناشی از وجود NaOH و KOH از گاز ترش یا مراکس (واحدهای تصفیه LPG) وجود داشته باشد. در چنین مواردی علاوه بر آمین، NaOH و یا KOH با اسیدهای قوی‌تر از گازهای اسیدی واکنش می‌دهند و در نتیجه نمک‌های غیرقابل برگشت پایدار حرارتی معدنی مانند واکنش 3 تشکیل می‌شوند [10].



همچنین در پالایشگاه‌های گاز طبیعی، اسیدهای استیک و هیدروکلریک که در فعالیت‌های مختلف جهت بهسازی چاه‌ها مانند شکست اسیدی استفاده می‌شوند، نیز می‌توانند در صورت ورود به واحد آمین، منجر به تشکیل HSS شوند.

4- روش‌های جداسازی و تصفیه محلول آمین از نمک‌های پایدار حرارتی

از نظر تاریخی، مشکلات آلودگی ناشی از HSS اغلب با تلفات بالای آمین، تخلیه ناخواسته آمین (inadvertent) و جایگزینی جبران می‌شد. با توجه به این که تأثیر اقتصادی تلفات بالا در طی سال‌ها بیشتر شده است، روندی به سمت کاهش مصرف آمین و افزایش مشکلات مربوط به تجمع نمک‌ها و HSS مشاهده می‌شود. حلال‌های مبتنی بر MDEA نسبت به سایر آمین‌ها کمتر مستعد تخریب هستند، اما همچنان تحت تأثیر ورود نمک و اسید قرار می‌گیرند. چندین فناوری برای کنترل سطوح HSS در سیستم آمین و حل مشکل بازیابی سیستم‌های آمین در محل توسعه و تجاری‌سازی شده‌اند. این نکته حائز اهمیت است که بازیابی مستمر آمین در حل مشکلات مربوط به نمک‌های پایدار حرارتی موثرتر در نظر گرفته می‌شود. تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی به ترکیبات گاز خوراک، به ویژه آلاینده‌های گوگردی و نسبت H₂S به CO₂ بستگی دارد و اکثر واحدهای آمین می‌توانند برای مدتی، به خصوص با گازهای H₂S کم، بدون بازیابی کار کنند.

4-1- پاکسازی محلول

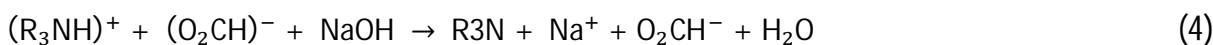
این روش رایج‌ترین و ساده‌ترین راهکار برای کنترل سطوح HSS در سیستم‌های آمین است. در پاکسازی محلول که به آن تخلیه و تغذیه (Bleed and feed) نیز می‌گویند، بخشی از آمین از سیستم خارج شده و آمین تازه تغذیه می‌شود تا غلظت نمک‌ها در حد استاندارد باقی بماند. نگرانی‌هایی که در این روش وجود دارد هزینه بالای آمین تازه و هزینه دفع آن است. بنابراین، ممکن است راه حل دائمی نباشد. هزینه‌های جایگزینی آمین و هزینه‌های دفع آن، که طی سال‌ها افزایش یافته است، از جمله این معایب هستند. مشکل دیگر این روش، حجم زیاد آمینی است که

می‌تواند برای تأسیسات تصفیه فاضلاب سایت مشکل ایجاد کند و باعث اختلال در عملکرد تصفیه‌خانه فاضلاب شود. علاوه بر این، این روش از نظر زیست محیطی نیز به شدت زیر سوال است [15].

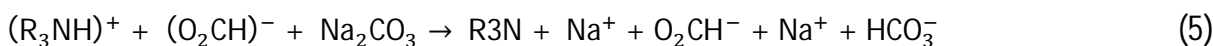
4-2- خنثی‌سازی

در این روش، می‌توان با افزودن یک حلال دیگر به محلول، نمک‌های آمینی را از محلول استخراج کرد. سپس، محلول حاصل را از نمک‌های آمینی با استفاده از فیلتراسیون یا جداسازی دیگر جدا کرد. در واقع این روش استخراج با دیگر حلال‌ها مانند افزودن محلول کاستیک به سیستم آمین است که HSS آلی را به HSS معدنی خنثی می‌کند. افزودن NaOH یا KOH ظرفیت آمین را به سرعت و به راحتی بازیابی می‌کند. باز قوی‌تر (OH^-) یون هیدروژن را از یون آلکانول‌آمونیم می‌گیرد و آن را به آمین آزاد تبدیل می‌کند تا دوباره با اسید واکنش دهد، اما نمک سدیم یا پتاسیم تشکیل شده در محلول آمین باقی می‌ماند [15].

واکنش خنثی‌سازی هیدروکسید:



واکنش خنثی‌سازی کربنات:



نگرانی در این گزینه این است که فقط HSS آلی را به HSS معدنی تغییر می‌دهد اما HSS را کاهش نمی‌دهد. در واقع یکی از معایب خنثی‌سازی، احساس امنیت کاذبی است که به بهره‌بردار می‌دهد. اگرچه این روش ظرفیت آمین را حفظ می‌کند، اما به تدریج باعث آلوده شدن محلول آمین به نمک‌هایی می‌شود که توسط سیستم‌های کنترل متداول در واحدهای پالایشگاهی شناسایی نمی‌شوند. تجمع این نمک‌ها چگالی و ویسکوزیته محلول را افزایش داده، کشش سطحی را کاهش می‌دهد و احتمال کف‌زایی را بیشتر می‌کند؛ مشکلاتی که در نهایت ممکن است به دور ریختن کل محلول بینجامد. تأثیر این روش بر خوردگی نیز مورد مناقشه است؛ برخی آن را کاهش‌دهنده و برخی دیگر افزایش‌دهنده نرخ خوردگی می‌دانند. علاوه بر این، افزودن بیش از حد سود سوزآور می‌تواند منجر به تشکیل نمک‌های پایدار حرارتی در واکنش با گازهای اسیدی شود که از کارایی فرآیند جذب گازهای اسیدی می‌کاهد. نکته حائز اهمیت این است که خنثی‌سازی به هیچ وجه روشی برای حذف یا پیشگیری از تشکیل HSS نیست، بلکه تنها شکل آن را تغییر می‌دهد (تبدیل HSS آمینی به HSS سدیمی یا پتاسیمی). در نتیجه، نه تنها از مقدار نمک‌های محلول کاسته نمی‌شود، بلکه از تشکیل آن‌ها نیز جلوگیری نمی‌گردد [15].

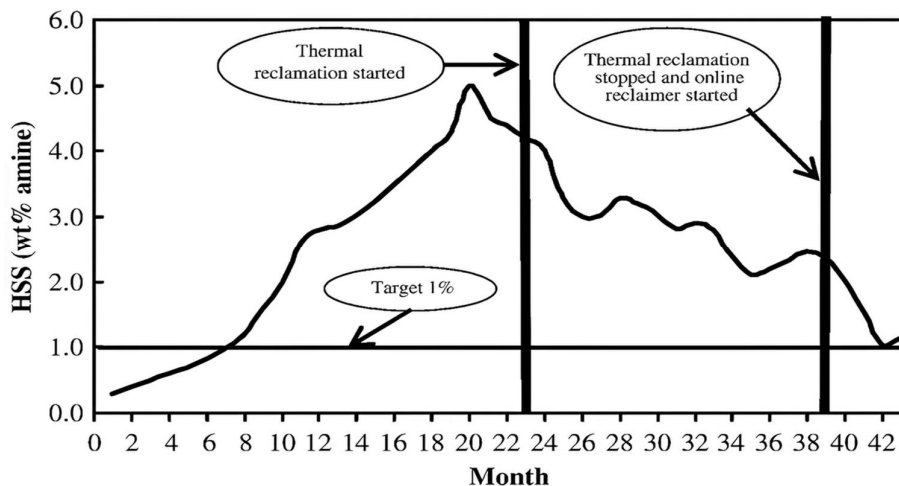
4-3- احیای آمین (Amine reclamation)

به هر فرآیندی که جهت جداسازی ناخالصی‌ها و بازیابی ظرفیت جذب محلول آمین به کار رود فرایند احیای آمین گفته می‌شود. برای جداسازی و حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول آمین، هر روشی باید با توجه به شرایط فرآیند عملیاتی و نوع نمک‌ها انتخاب شود. در زیر به شرح این فناوری‌ها به همراه ارزیابی آن‌ها پرداخته شده است:

1-3-4- روش احیای حرارتی (تقطیر خلاء) (Thermal reclamation)

این فناوری نیاز به خنثی‌سازی محلول آمین با NaOH و حرارت دادن در خلاء با دمای بسیار بالا دارد. نگرانی برای انتخاب این فناوری هزینه احیای بالاتر، تلفات بازیابی و تخریب بالقوه آمین به دلیل دمای احیای بالاتر است. نقطه

جوش در فشار اتمسفر سه آمین متداول MEA، DEA و MDEA به ترتیب 171°C ، 268°C و 247°C است. MEA را می‌توان با تقطیر در فشار اتمسفر بازیابی کرد، اما برای DEA و MDEA با توجه به نقطه جوش بالا، بدون ایجاد تخریب ساختاری قابل توجه، غیر عملی است و معمولاً به جای آن از فرآیندهای تقطیر با فشار کاهش یافته استفاده می‌شود. پساب تولید شده توسط این فرآیند باید به عنوان پساب‌های خطرناک در نظر گرفته شوند. این فناوری نه تنها نمک‌ها را حذف می‌کند، بلکه هرگونه محصولات تخریب‌شده را نیز با این فرض که فراریت آن‌ها متفاوت از آمین مورد نظر است، حذف می‌کند. بنابراین به طور خاص برای بازیابی DEA مناسب است، زیرا DEA تحمل حرارتی بالاتری دارد، اما این ویژگی برای MDEA مفید نیست. همچنین هنگام بازیابی محصولات فرموله شده مبتنی بر MDEA باید احتیاط کرد، زیرا برخی از قابلیت‌های عملکردی ممکن است با احیای خلاء از بین رفته و یا کاهش یابد [16]. در یک مطالعه با استفاده از تحلیل ریشه‌ای علت (Root cause analysis)، مشخص شد که غلظت HSS در سیستم آمین به 5 درصد وزنی رسیده و باعث کاهش عملکرد سیستم شده است. به‌عنوان راه‌حل موقت، بازیابی حرارتی غلظت HSS را به 2 درصد وزنی کاهش داد، اما به دلیل هزینه‌های بالا و خطر تخریب آمین، روش تبادل یونی به‌عنوان راه‌حل دائمی انتخاب شد. پس از نصب سیستم تبادل یونی، غلظت HSS به زیر 1 درصد وزنی کاهش یافت و مشکلاتی مانند کف‌زایی، خوردگی و تلفات آمین به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرد. این بهبودها منجر به صرفه‌جویی سالانه حدود 2 میلیون دلار و دوره بازگشت سرمایه کمتر از یک سال شد. شکل 2 روند تغییرات غلظت HSS را در طول زمان و تحت تأثیر روش‌های مختلف بازیابی آمین نمایش می‌دهد. نمودار نشان می‌دهد که در ماه‌های اولیه، غلظت HSS به دلیل عدم وجود سیستم بازیابی آمین، در سطح بالایی باقی می‌ماند [10].



شکل 2- روند سطح نمک‌های پایدار حرارتی در محلول آمین تمیز (lean) [10]

2-3-4- روش تبادل یون رزینی

این فناوری بر روی یک فرآیند چرخه‌ای با استفاده از بستر رزینی کار می‌کند که آنیون‌های HSS را جذب کرده و سپس بستر رزین را با کاستیک بازسازی می‌کنند. این روش می‌تواند HSS را در سیستم آمین به سطح بسیار پایین (0/5 درصد وزنی از آمین) کاهش دهد. در فرآیندهای تبادل یونی، حلال آلوده به طور متوالی از بسترهای رزین تبادل کاتیونی و آنیونی عبور داده می‌شود. بستر ابتدایی، کاتیون‌ها را از محلول حذف کرده (به عنوان مثال جایگزین Na^+

با H^+ ، و بستر دوم آنیون‌ها را جذب می‌کند (مثلاً جایگزینی Cl^- با OH^-)، در حالیکه واکنش‌ها برگشت پذیر هستند به طوریکه وقتی بسترها تمام شد، رزین‌ها می‌توانند بازسازی شوند. پساب حاصل، که اساساً یک محلول نمک آبی است، برای دفع جمع‌آوری می‌شود. بسته به سیستم در حال تصفیه و نحوه دفع، پساب ممکن است به تصفیه بیشتر نیاز داشته باشد (مثلاً pH محلول ممکن است بالاتر از 12 باشد و نیاز به افزودن اسید داشته باشد). متأسفانه در مورد رزین‌های تبادل یونی، استفاده از مواد شیمیایی احیا کننده بسیار زیاد است، زیرا برای عملکرد بهینه، مقدار اسید یا باز مورد نیاز برای بازسازی رزین‌ها چندین برابر بیشتر از مقدار نمک حذف شده توسط رزین‌ها در چرخه پاکسازی است. همچنین با توجه به افزایش هزینه کاستیک، می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر هزینه کلی بازیابی داشته باشد. محلول آب و نمک حاصل از تبادل یونی نه تنها حاوی یون‌های حذف شده از محلول آمین بوده بلکه شامل یون‌های متضاد حاصل از بازسازی و پس از تصفیه نیز می‌باشد. فرآیندهای تبادل یونی از این نوع ذاتاً ماهیت چرخه‌ای دارند، اما می‌توان با استفاده از بسترهای متعدد، آن‌ها را پیوسته جلوه داد، به گونه‌ای که وقتی یک بستر اشباع می‌شود و نیاز به بازسازی دارد، جریان محلول آمین به بستر دیگری تغییر کند.

بیاتی و همکاران² در سال 2019 برای حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول آمین صنعتی در پالایشگاه گاز ایلام (ایران)، استفاده از رزین آنیونی INDION GS 300 را مورد بررسی قرار دادند. روش تبادل یونی در چهار مرحله و در دو سیستم ناپیوسته و پیوسته (ستون بستر ثابت) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که بهینه‌ترین شرایط برای حذف نمک‌ها شامل مقدار رزین 5 گرم، دمای $25^\circ C$ و زمان تماس 30 دقیقه برای سیستم ناپیوسته و 10 دقیقه برای سیستم پیوسته است. در این شرایط، حدود 95/5% و 97% از نمک‌ها به ترتیب در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته حذف شدند [17]. همچنین در یک کار دیگر منصوری و همکاران³ در سال 2022 کاهش آنیون‌های HSS از محلول متیل‌دی‌اتانول‌آمین، با استفاده از رزین آنیونی قوی LEWATIT MP 800 در واحد شربن‌سازی گاز را تجزیه و تحلیل کردند. نتایج نشان داد که رزین تبادل یونی تقریباً 77% از غلظت کل آنیون‌های HSS را کاهش می‌دهد. ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ بهترین عملکرد رزین تبادل یونی را با مقدار q_{max} پیش‌بینی شده $370/37 \text{ mg/g}$ توسط مدل لانگمویر توضیح دادند. همچنین تأیید شد که رزین تبادل یونی مورد نظر برای حذف کاتیون‌های فلزی در محلول MDEA تأثیری نداشته است [18].

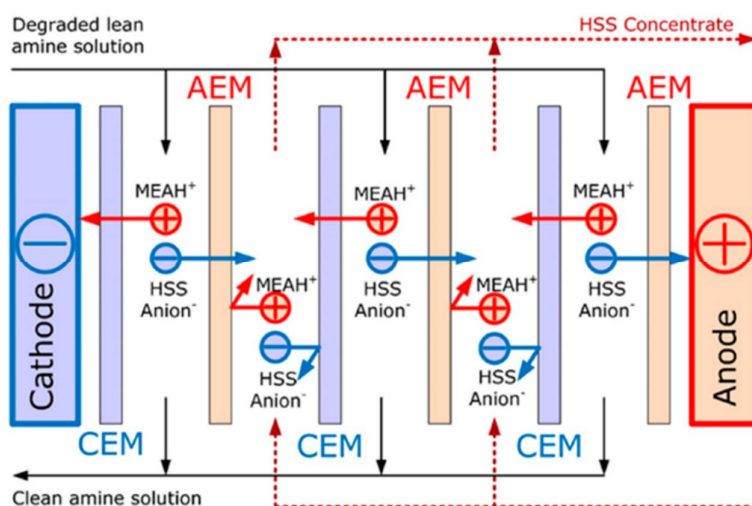
3-3-4- روش الکترودیالیز

الکترودیالیز (ED) یک فرآیند جداسازی غشایی است که سازوکارهای انتقال یونی در آن بر اساس حرکت انتخابی یون‌ها از طریق غشاهای تبادل یونی تحت تأثیر میدان الکتریکی است. در این فرآیند، غشاهای تبادل یونی به دو نوع اصلی تقسیم می‌شوند: غشاهای تبادل کاتیونی (CEM) و غشاهای تبادل آنیونی (AEM). هنگامی که یک میدان الکتریکی اعمال می‌شود، یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) به سمت کاتد (الکتروود منفی) و یون‌های منفی (آنیون‌ها) به سمت آند (الکتروود مثبت) حرکت می‌کنند. در این مسیر، کاتیون‌ها از طریق غشاهای کاتیونی و آنیون‌ها از طریق غشاهای آنیونی عبور می‌کنند، در حالی که یون‌های مخالف توسط غشاها مسدود می‌شوند. این فرآیند منجر به جداسازی انتخابی یون‌ها و تشکیل دو جریان مجزا می‌شود: یک جریان غلیظ‌شده (concentrate) که حاوی یون‌های

² Bayati et al.

³ Mansoori et al.

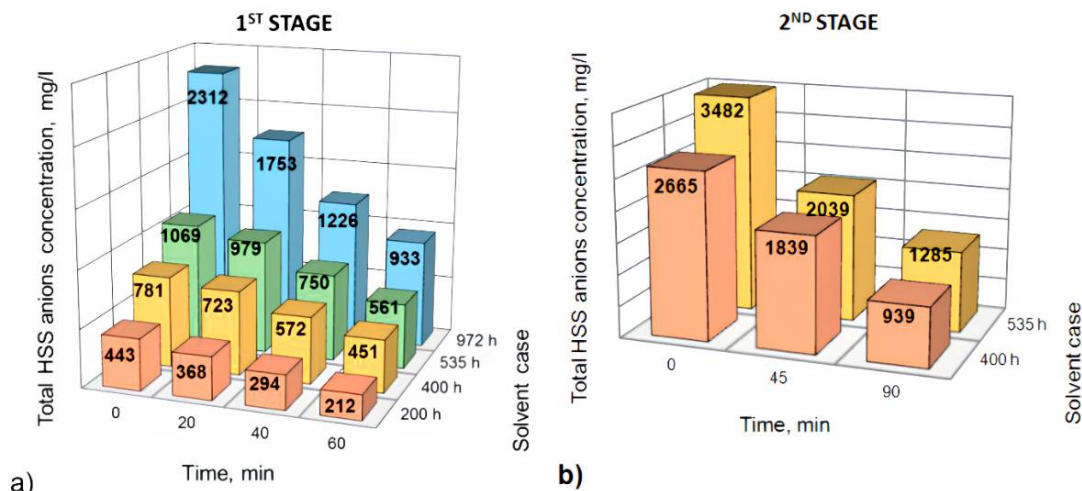
جدا شده است و یک جریان رقیق شده (dilute) که یون‌های کمتری دارد. مزایای الکترودیالیز بازده انرژی بالا، قابلیت تنظیم انتخابی یون‌ها و امکان بازیابی مواد ارزشمند از پساب‌ها هستند. از طرف دیگر چالش‌های مرتبط با این فناوری، از جمله گرفتگی غشاهای، محدودیت‌های غلظتی و هزینه‌های عملیاتی بیان شده‌اند. گرفتگی غشاهای به دلیل تجمع مواد آلی و معدنی روی سطح غشا رخ می‌دهد و می‌تواند عملکرد سیستم را به شدت کاهش دهد. برای مقابله با این مشکل، روش‌هایی مانند پیش‌تصفیه پساب، استفاده از غشاهای مقاوم به گرفتگی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی پیشنهاد شده‌اند. غشاهای مورد استفاده در الکترودیالیز باید دارای ویژگی‌هایی مانند انتخاب‌پذیری بالا، مقاومت الکتریکی کم و پایداری شیمیایی و مکانیکی باشند تا عملکرد بهینه‌ای داشته باشند. استفاده از سیستم‌های ED ترکیبی (Hybrid ED) که در آن ED با سایر فناوری‌های تصفیه مانند اسمز معکوس یا اولترافیلتراسیون ترکیب می‌شود، می‌تواند کارایی کلی سیستم را به طور قابل توجهی بهبود بخشد. اصول حذف HSS از حلال مونواتانول‌آمین با روش الکترودیالیز به صورت شماتیک در شکل 3 نشان داده شده است.



شکل 3- اصول حذف نمک‌های پایدار حرارتی از حلال مونواتانول‌آمین با روش الکترودیالیز [19]

هنگامی که محلول آمین تمیز عمدتاً از مونواتانول‌آمین تشکیل شده باشد، HSS را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف، از جمله روش‌های جداسازی غشایی مانند الکترودیالیز حذف کرد [19, 20]. روش‌هایی مانند احیای حرارتی و الکترودیالیز زمانی مؤثر هستند که غلظت کل آلاینده‌ها نسبتاً بالا باشد (بیش از 1 درصد وزنی یا 10000 ppm) [16, 21]. برای مثال باژنوف و همکاران⁴ حذف نمک‌های پایدار حرارتی در طول احیا محلول‌های مونواتانول‌آمین تجزیه شده توسط الکترودیالیز را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حذف آمین‌های HSS را تا 65% برای یک ساعت عملیات الکترودیالیز نشان داد (شکل 4). همچنین آن‌ها دریافتند که الکترودیالیز بدون توجه به ماهیت آمین‌ها، نمک‌های پایدار حرارتی را کاملاً یکسان حذف کرده، اما قادر به حذف فلزات سنگین نیست [22].

⁴ Bazhenov et al.



شکل 4- حذف HSS در طول فرآیند ED در: (الف) مرحله اول آزمایش. (ب) مرحله دوم آزمایش [22]

و یا در یک مطالعه ولکوف و همکاران⁵ عملکرد الکترودیالیز در مقیاس آزمایشگاهی برای حذف HSS از محلول مونواتانول آمین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که 70% از HSS در مدت 30 دقیقه حذف شدند و مصرف انرژی ویژه این فرآیند 7 وات ساعت بر گرم HSS بود [23]. همچنین ونگ و همکاران⁶ حذف یون ها از پساب آمین با استفاده از الکترودیالیز را بررسی کردند. آن ها دریافتند که عملکرد الکترودیالیز به دانسیته جریان اعمال شده بستگی دارد، اما دانسیته جریان بالا به دلیل مصرف انرژی برای غلبه بر مقاومت الکتریکی جذاب نیست [24]. همچنین مینگ و همکاران⁷ حذف یون های پایدار حرارتی از محلول MDEA توسط فرآیند الکترودیالیز را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن ها نشان داد که حدود 90% از یون ها از محلول MDEA حذف شد، در حالی که نسبت اتلاف حلال در شرایط مناسب کمتر از 9% بود [8]. گروشیونکو و همکاران⁸ حذف نمک های پایدار حرارتی از محلول مونواتانول آمین 30 درصد وزنی با استفاده از الکترودیالیز دو مرحله ای را مورد مطالعه قرار دادند. در مرحله اول، HSS از محلول خوراک (feed) جدا شد و در مرحله دوم، جریان تغلیظ شده (concentrate) تولید شده مجدداً تحت ED قرار گرفت تا حجم جریان زائد کاهش یابد و تلفات MEA به حداقل برسد. آن ها نشان دادند این روش باعث می شود که اتلاف مونواتانول آمین 30% کاهش یافته و غلظت CO₂ باقی مانده در محلول کمتر شود. به طور خاص، تلفات MEA از 22/1 به 2 مول به ازای هر مول HSS حذف شده رسید. همچنین، حذف HSS در حلال های با بارگیری CO₂ کمتر کارآمدتر بود، به طوری که نیترا ت سریع تر و سولفات و اگزالات کندتر حذف شدند. این تفاوت در سرعت حذف ناشی از بار یونی و اندازه هیدراته شدن یون ها بود. در مقایسه با تصفیه الکترودیالیز یک مرحله ای، طرح دو مرحله ای بازیابی 50% MEA را برای حذف HSS تضمین می کند [19].

⁵ Volkov et al.

⁶ Wang et al.

⁷ Meng et al.

⁸ Grushevenko et al.

4-3-4- روش استفاده از جذب سطحی

شواهد نشان می‌دهد که جذب سطحی به دلیل سهولت کار و سادگی طراحی، یکی از راه‌های مؤثر برای حذف آلاینده‌ها است. تصفیه با کربن فعال به‌طور کلی به‌عنوان عملیاتی ساده و با هزینه‌های نسبتاً پایین به دلیل سطح بالا و ساختار متخلخل و واکنش‌پذیری سطحی بالا جهت تصفیه محلول‌های آمینی در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مناسب است [25, 26]. از کربن فعال در سیستم‌های جذب CO_2 برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده شده است و در نتیجه کف‌زایی را کاهش داده و عملکرد مطمئن را حفظ می‌کند [27]. آباد و همکاران⁹ به بررسی استفاده از کربن فعال برای حذف آلاینده‌ها و محصولات تخریب حلال‌های جذب CO_2 پس از احتراق پرداختند. آن‌ها هفت نوع مختلف کربن فعال تجاری بر روی یک حلال آمینی تخریب‌شده از واحد پایلوت جذب کربن دانشگاه کنتاکی (Kentucky's Field Pilot Carbon Capture unit) را آزمایش کردند. نتایج نشان داد که کربن‌های فعال مبتنی بر زغال سنگ موفق‌تر بودند و توانستند 10 تا 30 درصد از HSS و ترکیبات پلیمری آمینی را حذف کنند. همچنین، این روش در حذف فلزات خورنده مانند آهن، نیکل و روی و آلاینده‌های ریز مانند سلنیوم و سرب مؤثر بود. با این حال، برخی فلزات مانند آرسنیک، مس و وانادیوم از کربن‌فعال به حلال نشت کردند. کربن‌فعال همچنین توانست ویسکوزیته حلال را تا 30 درصد کاهش داده و بیش از 50 درصد از آلدئیدها را حذف کند. با توجه به نتایج، استفاده از کربن‌فعال به‌عنوان بخشی از یک راهبرد چندمرحله‌ای مدیریت حلال، همراه با روش‌های دیگر مانند احیای حرارتی، پیشنهاد شد. این روش به‌تنهایی برای پاک‌سازی کامل حلال کافی نیست، اما می‌تواند به کاهش برخی مشکلات عملیاتی و محیط‌زیستی کمک کند [28]. در حال حاضر، جاذب‌های مبتنی بر هیدروژل به دلیل ماهیت پیچیده خود، ظرفیت بالایی در حذف آلاینده‌ها از محلول‌ها نشان می‌دهند. ظرفیت جذب جاذب‌ها تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب است [29]. مساحت سطح حفرات بر واحد جرم و حجم منافذ کل، ظرفیت جذب را بر اساس نتایج سینتیک و تعادل در آزمایش‌های جذب تعیین می‌کند. همچنین کنترل گروه‌های عاملی شیمیایی و فیزیکی اکسیژن به‌طور قابل توجهی بر عملکرد آن‌ها در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد [30]. از طرفی مزایای عمده هیدروژل پلیمری به دلیل بارگذاری آسان، جذب یون‌ها، قابلیت استفاده مجدد و امکان عملکرد مداوم است [31]. علاوه بر تورم بالا، ترشوندگی می‌تواند جذب آلاینده‌ها را تسهیل کند، زیرا تورم شبکه‌های سه‌بعدی احتمالاً سطح ویژه بالا و گروه‌های عملکردی بیشتری را در معرض جذب قرار می‌دهد [32]. پال و همکاران¹⁰ در سال 2015 برای حذف یون‌های فلزی و آنیون‌های اسید آلی موجود در محلول MDEA با استفاده از هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید (Polyacrylamide (PAAM) hydrogel) نشان دادند که میزان حذف برای کل یون‌های فلزی 74% بود در حالی که 24/26% حذف آنیون‌های اسید آلی مشاهده شد. ایزوترم لانگمویر فرآیند جذب را در بین مدل‌های فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ به بهترین شکل توضیح داد. حداکثر ظرفیت دریافتی برای آنیون‌های اسید آلی 7/686 mg/g بود [33]. آنها همچنین در سال 2019 با استفاده از جاذب‌های بیوپلیمری ژل آلژینات کلسیم (CAG) و دانه‌های آلژینات کلسیم (CAH) برای حذف آنیون‌های اسید آلی (فرمات، استات، پروپیونات) و یون‌های فلزات سنگین (کروم و آهن) به‌طور همزمان، از محلول MDEA با حداکثر ظرفیت جذب آنیون‌های اسید آلی با استفاده از جاذب‌های CAG و CAH در دمای 23°C به ترتیب mg/g

⁹ Abad et al.

¹ Pal et al.

322/58 و 19/72 mg/g استفاده کردند. بازدهی حذف HSS به ترتیب 33/51% برای CAG و 27/26% برای CAH مشاهده شد [34]. اداتاهیل و همکاران¹ در سال 2019 با استفاده از کامپوزیت‌های هیدروژل آلزینات کلسیم مغناطیسی (CA - Fe₂O₃) برای حذف HSS از محلول MDEA با کپسوله کردن (Encapsulating) نانوذرات ماگمیت (γ-Fe₂O₃) سنتز شده در دانه‌های آلزینات کلسیم نشان دادند که حداکثر حذف HSS 29/24% در 240 دقیقه با 3/0 گرم از کامپوزیت‌های CA - Fe₂O₃ در دمای 25° C به دست آمد و راندمان جذب با افزایش دما افزایش یافت [12]. جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، هزینه کم و عملکرد ساده، روش ارجح است. با این حال، مواد جاذب سنتی اغلب راندمان جذب ضعیف، هزینه بالا یا محدوده pH خاص دارند که استفاده گسترده از آن‌ها را محدود می‌کند. با این حال، مطالعات نشان داده‌اند که اصلاح شیمیایی یا فیزیکی جاذب‌های پایه می‌تواند ظرفیت جذب آن‌ها را بهبود ببخشد. به منظور بررسی و انتخاب جاذب برخی از آنیون‌های HSS جداول 2 تا 4 گردآوری شده‌اند.

جدول 2- مقایسه جاذب‌های مختلف برای حذف نیترات و نیتريت

مرجع	pH	دما (°C)	زمان اشباع (min)	بیشترین ظرفیت جذب q_{max} (mg/g)	جاذب
نیترات					
[35]	-	50	40	73/742	Zn-Al LDHs / کامپوزیت کربن فعال
[36]	-	25	10	136/43	پساب چای با پیوند عرضی آمین
[37]	-	25	30	23/30	نانوکامپوزیت‌های سلولی پلی‌اورتان / سپیولیت
[38]	-	30	60	79/09	پوسته ذرت
[38]	-	30	40	62/91	پوست جک فروت
[39]	-	-	-	28/06	زنولیت اصلاح شده با ستیل پیریدینیم بروماید
[40]	5/5	25	120	10/2	کربن فعال نارگیل اصلاح شده با ZnCl ₂
[41]	5	30	1440	92/1	هیدروبیدهای کیتوزان
[42]	5	30	24	90/7	دانه‌های کیتوزان
[43]	6/2	20	120	16-17	کربن فعال آغشته شده پوسته بادام
[44]	-	15	10	1/22	کربن فعال تجاری
[45]	6	25	24	63/0	تفاله چغندر قند با Zr(IV)
[46]	-	-	5	38/16	سپیولیت فعال شده توسط HCl
[47]	8/5	21	4	20-35	هیدروکسیدهای دولایه
[48]	8	5	60	46/0	سیلیس مزوساختار دارای عامل آمونیوم
[49]	3-7	30	1440	14/46	بیوجار تولید شده از بقایای کشاورزی
[50]	-	-	-	3/86	کربن فعال اصلاح نشده
[50]	-	-	-	7/1	کربن فعال 25% اصلاح شده با CTAC
[50]	-	-	-	10/5	کربن فعال 50% اصلاح شده با CTAC
[50]	-	-	-	14/3	کربن فعال 100% اصلاح شده با CTAC

¹ Edathil et al.

[51]	-	25	180	10/64	جاذب متخلخل کربنی ذرت اصلاح شده با اسید سولفوریک
[52]	11/1	25	-	34/36	هیدروتالسیت کلسینه شده (Mg-Al)
[53]	8	-	90	1/07	سیلیس طبیعی اصلاح شده با دی‌متیل‌آمین (DMA)
[54]	6	25	1440	9/36	ژئولیت اصلاح شده ستیل پیریدینیم بروماید (CPB)
[55]	6	20-35	180	357/14	نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی استرانسیوم

نیتريت

[56]	4	-	-	0/65	خاک رس ارگانوفیل
[52]	11/1	25	-	37/17	هیدروتالسیت کلسینه شده (Mg-Al)
[53]	6	-	60	1/01	سیلیس طبیعی اصلاح شده با دی‌متیل‌آمین (DMA)

جدول 3- مقایسه جاذب‌های مختلف برای حذف سولفات

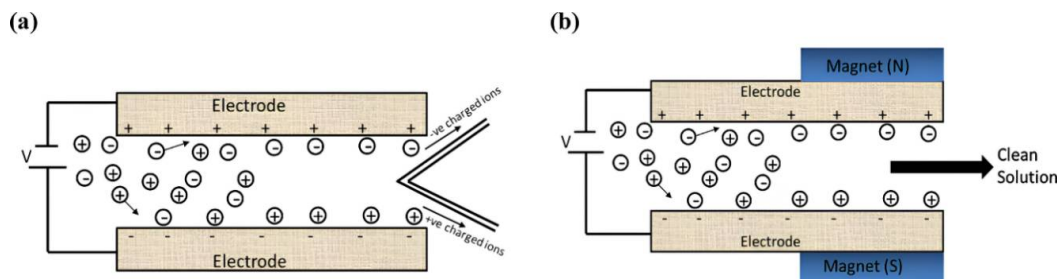
مرجع	pH	دما (°C)	زمان اشباع (min)	بیشترین ظرفیت جذب q_{max} (mg/g)	جاذب
[51]	-	25	180	11/08	جاذب متخلخل کربنی ذرت اصلاح شده با اسید سولفوریک
[57]	5-7	25	-	3/8	ژئولیت اصلاح شده با باریم
[57]	5-7	25	-	2/3	آنالسیم اصلاح شده با باریم
[57]	5-7	25	-	13/7	آنالسیم شسته شده با اسید اصلاح شده
[58]	7	25	-	78/4	بیوچار
[59]	3/2	30	2880	16/4	منگنیت
[60]	-	-	-	74/63	کلینوپتیلولیت
[60]	-	-	-	94/0	نانولوله‌های مغناطیسی
[61]	-	-	-	35/21	بیوچار اصلاح شده با اکسید زیرکونیوم
[61]	-	-	-	1/02	پوست پوملو

جدول 4- مقایسه جاذب‌های مختلف برای حذف فسفات

مرجع	pH	دما (°C)	زمان اشباع (min)	بیشترین ظرفیت جذب q_{max} (mg/g)	جاذب
[35]	-	50	40	88/121	Zn-Al LDHs / کامپوزیت کربن فعال
[51]	-	25	180	23/59	جاذب متخلخل کربنی ذرت اصلاح شده با اسید سولفوریک
[53]	7	-	120	1/16	سیلیس طبیعی اصلاح شده با دی‌متیل‌آمین (DMA)
[62]	8/5	20	-	13/61	بیوچار با پوشش هیدروکسید کلسیم
[55]	6	20-35	180	238/09	نانوکامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی استرانسیوم
[63]	7	30	1440	83/6	هیدروکسید زیرکونیوم
[64]	5/4	23	1440	93/91	بیوچار پوشش داده شده با لاتانیم
[65]	5-7	25	1440	77/61	بیوچار از پوشال گندم اصلاح شده با کیتوزان

5-3-4- روش الکترومغناطیسی (Electrosorption)

روش الکترومغناطیسی، یک روش نوآورانه برای حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول آمین در فرآیند شیرین‌سازی گاز با استفاده از یک سیستم الکترومغناطیسی (EMS) است که توسط زین و همکاران¹ آرایه شده است. این سیستم از ترکیب نیروهای الکتریکی و میدان مغناطیسی برای جداسازی یون‌های HSS از محلول آمین استفاده می‌کند که ادعا می‌شود نسبت به روش‌های سنتی مانند الکترودیالیز و جذب سطحی، کم‌هزینه‌تر و سازگارتر با محیط‌زیست است. شکل 5، دو سازوکار مختلف برای حذف HSS از محلول آمین را نشان می‌دهد. در بخش a فقط نیروی الکتریکی اعمال می‌شود که باعث قطبش یون‌ها در نزدیکی الکترودها می‌شود. در بخش b ترکیب نیروهای الکتریکی و مغناطیسی باعث جذب یون‌ها بر روی سطح الکترودها می‌شود. در این حالت، یون‌های HSS به سمت الکترودها مثبت جذب شده و محلول تمیز از الکترودها منفی خارج می‌شود. این سازوکار نشان می‌دهد که استفاده همزمان از نیروهای الکتریکی و مغناطیسی کارایی جداسازی را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. میزان بازدهی حذف HSS از محلول MDEA با استفاده از نیروهای الکترومغناطیسی در شرایط بهینه حدود 7/8% و با استفاده از تنها نیروی الکتریکی (بدون میدان مغناطیسی) حدود 3/2% گزارش شد [7].



شکل 5- a شماتیک حذف HSS از محلول آبی MDEA با استفاده از فقط نیروی الکتریک. b نیروهای الکترومغناطیسی

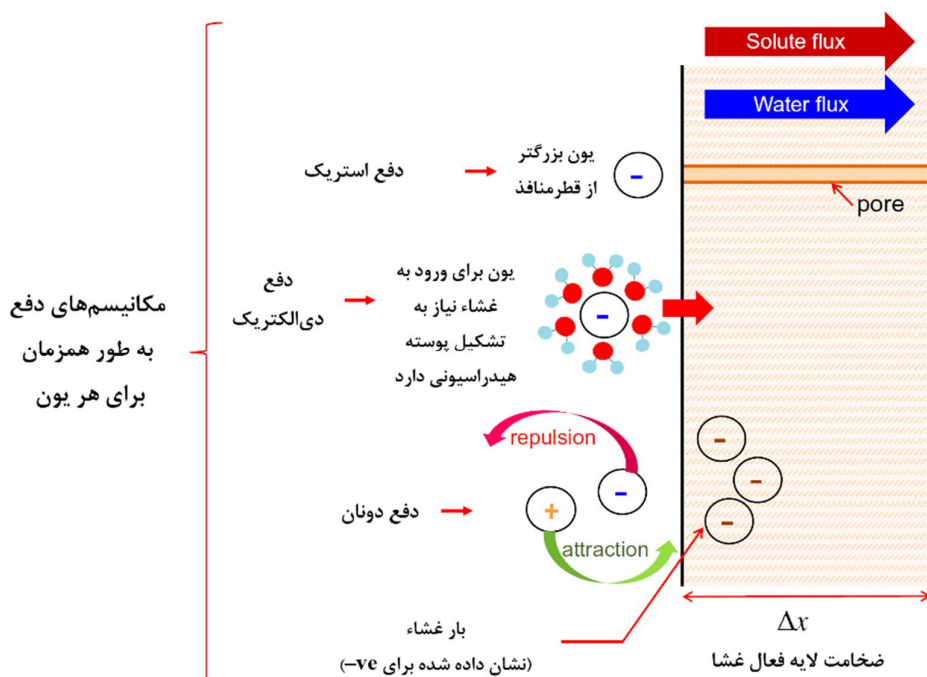
[7]

6-3-4- روش غشایی نانوفیلتراسیون

نانوفیلتراسیون (NF) یک روش غشایی است که از لحاظ اندازه ذرات قابل جدا شدن، بین اسمز معکوس (RO) و اولترافیلتراسیون (UF) قرار می‌گیرد. در حال حاضر استفاده از نانوفیلتراسیون برای تصفیه پساب رو به افزایش است [67]. جداسازی و انتقال در NF توسط ترکیبی از سازوکارهای مختلف از جمله: همرفت (Convection)، نفوذ (غربالگری) و اثرات بار کنترل می‌شود و از این رو در مقایسه با روش‌های مرسوم مزایای متعددی را ارائه می‌دهد [68]. شکل 6 به طور شماتیک سازوکارهای حذف در NF را نشان می‌دهد. تفاوت در گزینش پذیری بین یون‌ها در NF به دلیل وابستگی شدید آن‌ها به شرایط عملیاتی و خواص ذاتی مواد غشا (آب دوستی / آب‌گریزی، قطر منافذ، وجود یا عدم وجود بار) است [69]. در این فرآیند با افزایش غلظت آمین، فشار اسمزی سمت محلول آمین افزایش می‌یابد، بنابراین، فشار بالاتر باید به عنوان نیروی محرکه اعمال شود که مقاومت فشاری بالای غشای مورد استفاده از اهمیت بالایی برخوردار است. غشای NF دارای بار ثابت روی سطح غشا است و جداسازی یون‌ها توسط دافعه بار

¹ Zain et al.

الکترواستاتیک که یکی از سازوکارهای جداسازی در این نوع غشاء است صورت می‌گیرد. در زمینه حذف نمک‌ها توسط فرآیند نانوفیلتراسیون اکثر مطالعات بر عملکرد یون‌ها در آب و پساب متمرکز شده‌اند درحالی‌که برای محلول‌های آمین و حذف HSS حل شده در آن مطالعات محدود بوده است. لیم و همکاران¹³ از فرآیند NF برای تغلیظ HSS در محلول MEA پیش از احیا استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که NF می‌تواند بیش از 80% از آنیون‌های HSS را دفع کند، در حالی دفع MEA کمتر از 7% بود. آن‌ها همچنین دریافتند که استفاده از یک فرآیند احیاء پایین‌دست مانند الکترودیالیز می‌تواند حجم کمتر جریان پسماند را بیشتر تغلیظ کرده و هزینه را کاهش دهد. در مقابل حلال اصلی می‌تواند در غلظت‌های ناخالصی پایین حفظ شود که در نهایت منجر به کاهش هزینه‌های انرژی، ویسکوزیته کمتر و همچنین کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری به علت سطح پایین خوردگی خواهد شد [70].



شکل 6- سازوکارهای حذف حل‌شونده‌ها در نانوفیلتراسیون طبق مدل منفذ استریک دونان با دفع دی‌الکتریک [71]

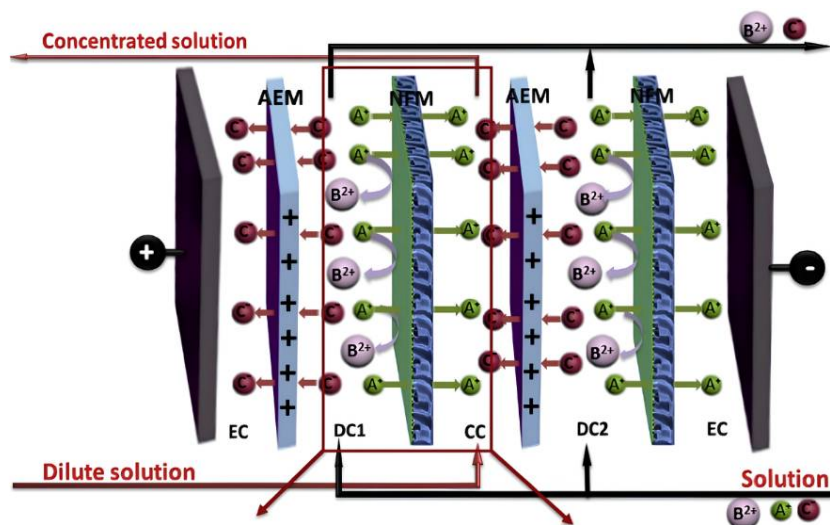
در یک کار مطالعاتی دیگر قربانی و همکاران¹⁴ در سال 2020 حذف یک مخلوط چند جزئی HSS از محلول MDEA از طریق فرآیند نانوفیلتراسیون با استفاده از غشاهای تجاری NF-3 تخت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج عملکرد بسیار خوبی در حذف یون‌های HSS در غلظت‌های پایین‌تر (20 و 30 درصد وزنی) نشان داد ولی با افزایش غلظت MDEA به 45 درصد وزنی، شار عبوری غشا کاهش یافت و راندمان حذف یون‌های HSS در محدوده 75 تا 80 درصد (با فشار عملیاتی 70 bar) به دست آمد. همچنین با افزایش غلظت یون‌های استات و فرمات در محلول خوراک، میزان پس‌زنی کاهش یافت. این پدیده به دلیل کاهش بار سطحی غشا در غلظت‌های بالا و انتقال بیشتر آنیون‌ها و در پی آن کاهش نرخ حذف یون‌ها بود [72]. در یک مطالعه دیگر جی، لیانگ و همکاران¹⁵ به بررسی یک

¹³ Lim et al.

¹⁴ Ghorbani et al.

¹⁵ Ge, Liang et al.

فرآیند هیبریدی به نام EDNF (الکترودیالیز با غشای نانوفیلتراسیون) پرداختند که در آن از غشای نانوفیلتراسیون (NFM) به جای غشای تبادل کاتیونی در الکترودیالیز معمولی استفاده شد (شکل 7). این ترکیب هیبریدی با هدف جداسازی انتخابی کاتیون‌های تک‌ظرفیتی (مانند H^+ و Na^+) از کاتیون‌های چندظرفیتی (مانند Mg^{2+} و Zn^{2+}) طراحی شد. غشای NFM با ساختار متخلخل خود مقاومت انتقال یون‌ها را کاهش داده و لایه‌ی متراکم آن، یون‌های چندظرفیتی با شعاع استوکس بزرگ‌تر را دفع کرد. نتایج نشان داد که این فرآیند هیبریدی نه تنها انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به روش‌های سنتی دارد، بلکه شار یونی بیشتری نیز ایجاد می‌کند [73]. می‌توان اینگونه اظهار داشت که روش‌های غشایی به دلیل راندمان بالا در حذف انتخابی نمک‌های پایدار حرارتی و در عین حال حفظ ترکیب آمین، نسبت به بسیاری از روش‌های دیگر برتری دارند. این فناوری علاوه بر مصرف انرژی کمتر در مقایسه با روش‌های حرارتی، امکان بهره‌برداری پیوسته و اقتصادی‌تر را نیز فراهم می‌کند. هرچند مشکلاتی مانند گرفتگی غشا مطرح است، اما با پیش‌تصفیه مناسب می‌توان این محدودیت را کاهش داد. بکارگیری ترکیب غشایی با سایر فناوری‌ها مانند تبادل یونی یا الکترودیالیز نیز می‌تواند هم‌زمان راندمان حذف را افزایش داده و هزینه عملیاتی را کاهش دهد و در نهایت راهکاری بهینه برای مدیریت HSS در مقیاس صنعتی فراهم آورد.



شکل 7- ED اصلاح شده مجهز به غشای NF به جای CEM. کاتیون‌های تک‌ظرفیتی A^+ (مثلاً H^+) می‌توانند در سراسر غشا NF حرکت کنند، در حالی که کاتیون‌های دو ظرفیتی B^{2+} (مثلاً Zn^{2+}) حفظ می‌شوند [73]

در انتها جدول 5 به‌عنوان یک جمع‌بندی مقایسه‌ای جامع، به بررسی و ارزیابی انواع روش‌های حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول‌های آمینی می‌پردازد. روش‌هایی مانند احیای حرارتی، الکترودیالیز، تبادل یونی، جذب سطحی و نانوفیلتراسیون از جنبه‌های مختلفی همچون مکانیسم عملکرد، میزان حذف HSS، تأثیر بر پایداری آمین، نقاط قوت و ضعف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هدف این مقایسه انتخاب مناسب‌ترین روش برای تصفیه محلول‌های آلکانول آمین با توجه به نیاز عملیاتی، کارایی حذف، و پایداری شیمیایی محلول است.

جدول 5- مقایسه‌ی کلی روش‌های حذف نمک‌های پایدار حرارتی از محلول آمین

روش تصفیه	مکانیسم عملکرد	میزان حذف HSS	هزینه عملیاتی	تأثیر بر پایداری آمین	نقاط قوت	نقاط ضعف
پاکسازی محلول (تخلیه و تغذیه)	تخلیه بخشی از محلول آلوده و جایگزینی با آمین تازه	متوسط (50-70%)	بالا	کاهش پایداری با گذر زمان	- روش ساده و سریع - نیاز به تجهیزات پیچیده ندارد	- هزینه بالای جایگزینی آمین تازه - مشکلات زیست‌محیطی ناشی از دفع آمین آلوده
خنثی‌سازی (افزودن NaOH)	واکنش شیمیایی بین باز قوی و HSS برای بازیابی آمین آزاد	کم (30-50%)	کم	کاهش کیفیت محلول در طولانی مدت	- بازیابی سریع ظرفیت آمین - روش کم‌هزینه	- افزایش نمک‌های غیرقابل حذف - احتمال افزایش نرخ خوردگی و کف‌زایی - افزایش ویسکوزیته محلول
احیای حرارتی (تقطیر خلأ)	تبخیر محلول تحت خلأ برای جداسازی ناخالصی‌ها	بالا (80-95%)	بالا	تخریب جزئی آمین در دمای بالا	- حذف کامل HSS - بازیابی مجدد آمین با خلوص بالا	- مصرف انرژی بالا - تخریب ساختاری آمین در دماهای بالا
الکترودیالیز (ED/BMED)	جداسازی یونی تحت میدان الکتریکی از طریق غشاهای انتخاب‌پذیر	بالا (70-90%)	بالا	حفظ ترکیب آمین	- حذف مؤثر HSS بدون نیاز به مواد شیمیایی - حذف انتخابی آنیون‌ها و کاتیون‌ها - امکان بازیابی آمین	- هزینه تجهیزات بالا - نیاز به کنترل دقیق شرایط عملیاتی - رسوب غشاء
تبادل یونی رزینی	جذب آنیون‌ها و کاتیون‌ها توسط رزین‌های تبادل یونی	بالا (80-95%)	متوسط	بهبود کیفیت آمین	- حذف HSS تا سطح پایین - امکان بازیابی مجدد مناسب برای سیستم‌های پیوسته	- نیاز به مواد شیمیایی احیا کننده زیاد - اشباع سریع رزین و نیاز به احیای مداوم - هزینه بالای کاستیک
جذب سطحی	جذب آنیون‌ها توسط جاذب‌های صنعتی رایج (مانند کربن فعال)	کم (20-50%)	متوسط	حفظ ترکیب آمین	- سادگی طراحی و کاربرد - هزینه کم و عملکرد ساده	- راندمان جذب ضعیف در برخی مواد - محدودیت عملکرد در pH خاص - نیاز به اصلاح شیمیایی یا فیزیکی
الکترومغناطیسی (EMS)	ترکیب نیروهای الکتریکی و مغناطیسی و جذب یون‌های HSS بر روی سطح الکترودها	متوسط (تا 70%)	کم	بهبود کیفیت آمین	- سازگار با محیط زیست - کارایی خوب در جداسازی بدون مصرف انرژی بالا	- نیاز به تنظیم دقیق میدان مغناطیسی - وابستگی به دما و غلظت محلول
نانوفیلتراسیون (NF)	فیلتراسیون غشایی با حذف انتخابی یون‌های HSS	بالا (75-85%)	متوسط	حفظ ترکیب آمین	- کاهش میزان ناخالصی‌ها - مصرف انرژی کمتر نسبت به روش‌های حرارتی	- گرفتگی غشا - نیاز به پیش‌تصفیه برای بهبود عملکرد - نیاز به فشار بالا

5- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که حضور نمک‌های پایدار حرارتی در سیستم‌های جذب آلکانول‌آمین، عملکرد فرآیند را به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار داده و موجب افزایش هزینه‌های عملیاتی و کاهش کارایی جذب گازهای اسیدی می‌شود. بررسی روش‌های حذف نمک‌های پایدار حرارتی نشان می‌دهد که هر یک از فناوری‌های موجود مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. روش‌های سنتی مانند پاکسازی محلول یا خنثی‌سازی، اگرچه ساده و کم‌هزینه‌اند، اما به دلیل راندمان پایین، اثرات زیست‌محیطی و ایجاد خوردگی در بلندمدت چندان پایدار نیستند. در مقابل، روش‌هایی نظیر تقطیر خلأ، تبادل یونی و الکترودیالیز از کارایی بالاتری در حذف HSS و حفظ کیفیت آمین برخوردارند، هرچند مستلزم صرف انرژی و هزینه عملیاتی بالاتر و تجهیزات پیچیده‌تر هستند. همچنین فناوری‌های نوین مانند نانوفیلتراسیون و یا روش‌های الکترومغناطیسی، به دلیل مصرف انرژی کمتر و حفظ ترکیب آمین، چشم‌انداز مناسبی برای جایگزینی یا تکمیل روش‌های متداول دارند، هرچند چالش‌هایی نظیر گرفتگی غشا و حساسیت به شرایط عملیاتی همچنان پابرجاست. در مجموع، انتخاب روش به نیازمندی‌های فرآیند، سطح خلوص مورد انتظار و ملاحظات اقتصادی وابسته است و بکارگیری ترکیبی از روش‌ها می‌تواند بهینه‌ترین راهکار برای مدیریت HSS در واحدهای صنعتی باشد. امید است یافته‌های این پژوهش بتواند گامی مؤثر در افزایش بهره‌وری و پایداری فرآیندهای صنعتی مرتبط با حذف گازهای اسیدی باشد.

6- تشکر و قدردانی

نویسندگان صمیمانه از گروه تحقیقاتی فناوری غشای پایدار (SMTRG)، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی (FPGPE) و موسسه تحقیقات آب (WRI)، دانشگاه خلیج فارس (PGU) به خاطر حمایت مالی‌شان تشکر می‌کنند.

7- منابع

- [1] A. Abotaleb, I. Gladich, A. Alkhateeb, N. Mardini, Y. Bicer, and A. Sinopoli, "Chemical and physical systems for sour gas removal: An overview from reaction mechanisms to industrial implications," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 106, pp. 104755, 2022.
- [2] A. Abotaleb, M. H. El-Naas, and A. Amhamed, "Enhancing gas loading and reducing energy consumption in acid gas removal systems: A simulation study based on real NGL plant data," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 55, pp. 565-574, 2018.
- [3] R. Nielsen, K. Lewis, J. McCullough, and D. Hansen, "Corrosion in refinery amine systems," NACE International, Houston, TX (United States), 1995.
- [4] P. Pal, A. AbuKashabeh, S. Al-Asheh, and F. Banat, "Role of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) as solvent in natural gas sweetening unit and process contaminants with probable reaction pathway," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 24, pp. 124-131, 2015.
- [5] S. Waite, A. CUMMINGS, and G. SMITH, "Chemical analysis in amine system operations," *Petroleum technology quarterly*, vol. 18, no. 4, 2013.
- [6] P. J. G. Huttenhuis, N. Agrawal, J. Hogendoorn, and G. Versteeg, "Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 55, no. 1-2, pp. 122-134, 2007.
- [7] J. H. Zain, J. Oladunni, M. Abou-Khousa, and F. Banat, "A novel rectangular assembly for heat stable salts removal from industrial lean amine: effect of operational parameters," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 88, pp. 85-91, 2019.

- [8] H. Meng, S. Zhang, C. Li, and L. Li, "Removal of heat stable salts from aqueous solutions of N-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electro dialyzer," *Journal of Membrane Science*, vol. 322, no. 2, pp. 436-440, 2008.
- [9] N. Bord, G. Crétier, J.-L. Rocca, C. Bailly, and J.-P. Souchez, "Simultaneous determination of inorganic anions and organic acids in amine solutions for sour gas treatment by capillary electrophoresis with indirect UV detection," *Journal of Chromatography A*, vol. 1100, no. 2, pp. 223-229, 2005.
- [10] N. Verma and A. Verma, "Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance," *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 4, pp. 483-489, 2009.
- [11] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, "Chapter 7 - Natural Gas Treating," in *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing (Fourth Edition)*, S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak Eds.: Gulf Professional Publishing, 2019, pp. 231-269.
- [12] A. A. Edathil, E. Alhseinat, and F. Banat, "Removal of heat stable salts from industrial lean methyldiethanolamine using magnetic alginate/iron oxide hydrogel composite," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 83, pp. 117-127, 2019.
- [13] L. Chunxi and W. Fürst, "Representation of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 15, pp. 2975-2988, 2000.
- [14] A. Farzaneh, N. Saghatoleslami, and Y. Feyzi, "Transient H₂S content rise in the effluent of a natural gas treating unit: Role of COS hydrolysis and heat stable amine salts," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 153, pp. 84-93, 2021.
- [15] A. L. Cummings, G. D. Smith, and D. K. Nelsen, "Advances in amine reclaiming—why there's no excuse to operate a dirty amine system," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, 2007, vol. 2007: Citeseer.
- [16] D. Burns and R. A. Gregory, "The UCARSEP® process for on-line removal of non-regenerable salts from amine units," in *1995 Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, University of Oklahoma, Norman, OK, 1995: Citeseer.
- [17] B. Bayati, M. Mirshekari, A. Veisy, and L. M. Gando-Ferreira, "Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: Ilam gas refinery)," *Chemical Papers*, vol. 73, pp. 491-500, 2019.
- [18] S. A. A. Mansoori *et al.*, "HSS anions reduction combined with the analytical test of aqueous MDEA in South Pars gas complex," *Natural Gas Industry B*, 2022.
- [19] E. Grushevenko, S. Bazhenov, V. Vasilevsky, E. Novitsky, M. Shalygin, and A. Volkov, "Effect of carbon dioxide loading on removal of heat stable salts from amine solvent by electro dialysis," *Membranes*, vol. 9, no. 11, pp. 152, 2019.
- [20] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, and G. Micale, "Electro dialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives," *Membranes*, vol. 10, no. 7, pp. 146, 2020.
- [21] R. A. Gregory Jr and M. F. Cohen, "Aqueous alkanolamines using an electro dialysis cell with an ion exchange membrane," ed: Google Patents, 1999.
- [22] S. Bazhenov *et al.*, "Heat stable salts (HSS) removal by electro dialysis: reclaiming of MEA used in post-combustion CO₂-capture," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 6349-6356, 2014.
- [23] A. Volkov *et al.*, "Reclaiming of monoethanolamine (MEA) used in post-combustion CO₂-capture with electro dialysis," *Energy Procedia*, vol. 51, pp. 148-153, 2014.
- [24] Y. Wang, W. Li, H. Yan, and T. Xu, "Removal of heat stable salts (HSS) from spent alkanolamine wastewater using electro dialysis," *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 57, pp. 356-362, 2018.

- [25] D. B. Engel, S. Williams, and A. Heinen, "Activated carbon impact on MDEA amine solutions," *Filtration & Separation*, vol. 52, no. 5, pp. 38-42, 2015.
- [26] F. Rodriguez-Reinoso, "Activated carbon and adsorption," *Encyclopedia of materials: Science and technology*, pp. 22-34, 2001.
- [27] A. K. Morken *et al.*, "CO₂ capture with monoethanolamine: Solvent management and environmental impacts during long term operation at the Technology Centre Mongstad (TCM)," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 82, pp. 175-183, 2019.
- [28] K. Abad, S. Bhatnagar, T. Jorgensen, M. Sarma, K. Liu, and J. G. Thompson, "Removal of CO₂ capture solvent contaminants and degradation products using activated carbon," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 63, no. 1, pp. 498-507, 2023.
- [29] D. Mohan and C. U. Pittman Jr, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review," *Journal of hazardous materials*, vol. 142, no. 1-2, pp. 1-53, 2007.
- [30] W. Shen, Z. Li, and Y. Liu, "Surface chemical functional groups modification of porous carbon," *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 27-40, 2008.
- [31] H. Kaşgöz, S. Özgümüş, and M. Orbay, "Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions," *Polymer*, vol. 44, no. 6, pp. 1785-1793, 2003.
- [32] T. Trakulsujaritchook, N. Noiphom, N. Tangtreamjitmun, and R. Saeeng, "Adsorptive features of poly (glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption," *Journal of materials science*, vol. 46, pp. 5350-5362, 2011.
- [33] P. Pal and F. Banat, "Removal of metal ions and heat stable salts from industrial lean amine solvent using polymeric hydrogels from gas sweetening unit," in *Proceedings of the 4th International Gas Processing Symposium*, 2015: Elsevier, pp. 173-184.
- [34] P. Pal, A. A. Edathil, and F. Banat, "Calcium alginate gel and hard beads for the removal of total organic acid anions and heavy metal ions from industrial lean methyldiethanolamine solvent," *Polymer Bulletin*, vol. 76, pp. 103-118, 2019.
- [35] P. Karthikeyan and S. Meenakshi, "Synthesis and characterization of Zn–Al LDHs/activated carbon composite and its adsorption properties for phosphate and nitrate ions in aqueous medium," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, pp. 111766, 2019.
- [36] H. Qiao *et al.*, "Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes," *Applied Surface Science*, vol. 483, pp. 114-122, 2019.
- [37] S. Barroso-Solares, B. Merillas, P. Cimavilla-Román, M. Rodriguez-Perez, and J. Pinto, "Enhanced nitrates-polluted water remediation by polyurethane/sepiolite cellular nanocomposites," *Journal of Cleaner Production*, vol. 254, pp. 120038, 2020.
- [38] H. A. T. Banu, P. Karthikeyan, and S. Meenakshi, "Comparative studies on revival of nitrate and phosphate ions using quaternized corn husk and jackfruit peel," *Bioresource Technology Reports*, vol. 8, pp. 100331, 2019.
- [39] O. Alagha, M. S. Manzar, M. Zubair, I. Anil, N. D. Mu'azu, and A. Qureshi, "Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar-MgAl LDH nanocomposites: coexisting anions effect and mechanistic studies," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, pp. 336, 2020.
- [40] A. Bhatnagar *et al.*, "Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon," *Separation Science and Technology*, vol. 43, no. 4, pp. 886-907, 2008.
- [41] S. Chatterjee and S. H. Woo, "The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads," *Journal of hazardous materials*, vol. 164, no. 2-3, pp. 1012-1018, 2009.
- [42] S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, and S. H. Woo, "Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate," *Journal of hazardous materials*, vol. 166, no. 1, pp. 508-513, 2009.
- [43] A. REZAEI, H. Godini, S. Dehestani, and A. Khavanin, "Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water," 2008.

- [44] P. Mishra and R. Patel, "Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium," *Journal of environmental management*, vol. 90, no. 1, pp. 519-522, 2009.
- [45] M. L. Hassan, N. F. Kassem, and A. H. Abd El-Kader, "Novel Zr (IV)/sugar beet pulp composite for removal of sulfate and nitrate anions," *Journal of applied polymer Science*, vol. 117, no. 4, pp. 2205-2212, 2010.
- [46] N. Öztürk and T. E. I. Bektaş, "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials," *Journal of hazardous materials*, vol. 112, no. 1-2, pp. 155-162, 2004.
- [47] K. Hosni and E. Srasra, "Nitrate adsorption from aqueous solution by M II-Al-CO 3 layered double hydroxide," *Inorganic Materials*, vol. 44, pp. 742-749, 2008.
- [48] S. Hamoudi, R. Saad, and K. Belkacemi, "Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 25, pp. 8806-8812, 2007.
- [49] H. Zhao, Y. Xue, L. Long, and X. Hu, "Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals," *Water Science and Technology*, vol. 77, no. 2, pp. 548-554, 2018.
- [50] F. Xia *et al.*, "Enhanced nitrate adsorption by using cetyltrimethylammonium chloride pre-loaded activated carbon," *Environmental Technology*, 2019.
- [51] A. Villabona-Ortíz, R. Ortega-Toro, and C. Tejada-Tovar, "Selective and Competitive Adsorption of Anions in Solution on Porous Adsorbent from Zea mays Steams: Kinetic and Equilibrium Study," *Water*, vol. 14, no. 18, pp. 2906, 2022.
- [52] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, and J. Zhang, "Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio," *Chemical Engineering Journal*, vol. 195, pp. 241-247, 2012.
- [53] B. Oktavia, M. Tilla, E. Nasra, R. Zainul, and M. Amin, "Activation and Modification of Natural Silica for Anion Adsorbent," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 1788, no. 1: IOP Publishing, pp. 012013.
- [54] Y. Zhan, J. Lin, and Z. Zhu, "Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent," *Journal of hazardous materials*, vol. 186, no. 2-3, pp. 1972-1978, 2011.
- [55] H. Sereshti, E. Zamiri Afsharian, M. Esmaeili Bidhendi, H. Rashidi Nodeh, M. Afzal Kamboh, and M. Yilmaz, "Removal of phosphate and nitrate ions aqueous using strontium magnetic graphene oxide nanocomposite: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 39, no. 2, pp. e13332, 2020.
- [56] A. Adatao and M. R. Sun-Kou, "Comparative study of anion removal using adsorbents prepared from a homoionic clay," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 15, pp. 100476, 2021.
- [57] H. Runtti *et al.*, "Utilisation of barium-modified analcime in sulphate removal: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies," *Journal of water process engineering*, vol. 16, pp. 319-328, 2017.
- [58] B. Zhao, H. Xu, F. Ma, T. Zhang, and X. Nan, "Effects of dairy manure biochar on adsorption of sulfate onto light sierozem and its mechanisms," *RSC advances*, vol. 9, no. 9, pp. 5218-5223, 2019.
- [59] L. Qiu, G. R. Burton, S. Rousseau, and J. Qian, "Kinetics and thermodynamics of sulfate adsorption on magnetite at elevated temperatures," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 48, pp. 1488-1502, 2019.
- [60] A. H. Salami *et al.*, "Performance assessment of modified clinoptilolite and magnetic nanotubes on sulfate removal and potential application in natural river samples," *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 97, pp. 51-63, 2020.

- [61] H. Ao, W. Cao, Y. Hong, J. Wu, and L. Wei, "Adsorption of sulfate ion from water by zirconium oxide-modified biochar derived from pomelo peel," *Science of the Total Environment*, vol. 708, pp. 135092, 2020.
- [62] Y.-K. Choi, H. M. Jang, E. Kan, A. R. Wallace, and W. Sun, "Adsorption of phosphate in water on a novel calcium hydroxide-coated dairy manure-derived biochar," *Environmental Engineering Research*, vol. 24, no. 3, pp. 434-442, 2019.
- [63] S. Dong, Q. Ji, Y. Wang, H. Liu, and J. Qu, "Enhanced phosphate removal using zirconium hydroxide encapsulated in quaternized cellulose," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 89, pp. 102-112, 2020.
- [64] J. Li, B. Li, H. Huang, N. Zhao, M. Zhang, and L. Cao, "Investigation into lanthanum-coated biochar obtained from urban dewatered sewage sludge for enhanced phosphate adsorption," *Science of the Total Environment*, vol. 714, pp. 136839, 2020.
- [65] Y. Huang *et al.*, "Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, pp. 122375, 2020.
- [66] W. Xiong *et al.*, "Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber: performance and mechanism," *Journal of colloid and interface science*, vol. 493, pp. 17-23, 2017.
- [67] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. Darwish, A. Mohamma, and M. A. Arabi, "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy," *Desalination*, vol. 170, no. 3, pp. 281-308, 2004.
- [68] N. Bolong, A. Ismail, M. Salim, D. Rana, T. Matsuura, and A. Tabe-Mohammadi, "Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 73, no. 2, pp. 92-99, 2010.
- [69] H. Kelewou, A. Lhassani, M. Merzouki, P. Drogui, and B. Sellamuthu, "Salts retention by nanofiltration membranes: Physicochemical and hydrodynamic approaches and modeling," *Desalination*, vol. 277, no. 1-3, pp. 106-112, 2011.
- [70] J. Lim, C. Scholes, L. Dumée, and S. Kentish, "Nanofiltration for the concentration of heat stable salts prior to MEA reclamation," *International journal of greenhouse gas control*, vol. 30, pp. 34-41, 2014.
- [71] Y. Roy and D. M. Warsinger, "Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration," *Desalination*, vol. 420, pp. 241-257, 2017.
- [72] A. Ghorbani *et al.*, "Application of NF Polymeric Membranes for Removal of Multicomponent Heat-Stable Salts (HSS) Ions from Methyl Diethanolamine (MDEA) Solutions," *Molecules*, vol. 25, no. 21, pp. 4911, 2020.
- [73] L. Ge *et al.*, "Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation," *Journal of Membrane Science*, vol. 498, pp. 192-200, 2016.