

ТВЕРДЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА. КРАТКИЙ ОБЗОР

Г. Ергазиева^{1,2*}, К. Досумов¹, Н. Макаева^{1,2}, М. Анисова¹, М. Мамбетова^{1,2},
Н. Худайбергенов¹, Б. Серкебаев², А. Кабылбек², Е. Акказин²

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Улавливание диоксида углерода является важным и эффективным подходом к контролю выбросов CO₂ в атмосферу из точечных источников, таких как электростанции, работающие на ископаемом топливе, промышленные печи, цементные заводы и др. В настоящее время наиболее развитой технологией улавливания CO₂ является очистка жидким амином. В качестве альтернативы можно использовать твердые сорбенты для эффективного улавливания CO₂, устраняя при этом недостатки, связанные с жидкими аминовыми сорбентами. В этом обзоре рассматриваются некоторые твердые сорбенты CO₂, такие как цеолиты, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, для улавливания CO₂ при умеренных и высоких температурах. Обсуждаются современное состояние, проблемы, возможности и будущие направления исследований этих сорбентов.

Ключевые слова: твердые сорбенты, диоксид углерода, улавливание.

1. Введение

С начала промышленной революции глобальные выбросы парниковых газов увеличивались, что привело к изменению климата. К парниковым газам относятся водяной пар, углекислый газ, метан, оксиды азота и ряд других газов. По статистике, CO₂ является основным газом, вызывающим парниковый эффект, на его долю приходится более 70% глобального парникового газа [1]. С 1800 года содержание диоксида углерода в атмосфере возросло на 27-35%, концентрация метана – на 126-176% [2, 3]. В результате парникового эффекта температура атмосферы повысилась на 1 °C по сравнению с доиндустриальным уровнем, что привело к таким последствиям, как повышение уровня моря, таяние ледников и закисление океана [4]. Прогнозируется, что при сохранении текущих уровней выбросов CO₂ температура атмосферы вероятно достигнет 1,5 °C к 2030 г. [5]. Среднемировое значение выбросов CO₂ на душу населения составляет всего 4 т на человека по данным Международного Энергетического Агентства. Казахстан по выбросам пар-

никовых газов на душу населения находится на 10-м месте в мире, опережая даже Россию. Согласно анализу ученых [6], в среднем выбросы CO₂ в Казахстане на душу населения составляют 12 т на человека, причем наибольшие выбросы составляют 70 т в Павлодарской области и 32 т в Карагандинской области.

В 2015 году правительства 195 стран приняли Парижское соглашение по климату, направленное на ограничение повышения температуры атмосферы за счет сокращения выбросов CO₂ и достижения нулевого уровня выбросов к 2050 г. В число 195 стран входит и наша страна. Казахстан подписал Парижское соглашение по климату и обязался снизить выбросы парниковых газов на 15% от уровня 1990 года.

Одним из путей снижения уровня выбросов CO₂ – это внедрение современных технологий улавливания CO₂ после сжигания топлива. Улавливание диоксида углерода после сжигания топлива заключается в отделении CO₂ от дымовых газов. CO₂ является кислым газом, поэтому сорбенты, используемые для улавливания диоксида углерода из газовых потоков, обычно имеют ще-

**Ответственный автор*
E-mail: ergazieva_g@mail.ru (Г. Ергазиева)

лочную природу. В настоящее время наиболее предпочтительной технологией является очистка дымовых газов химическими растворителями (обычно амином), в результате чего образуется смесь, содержащая CO_2 . Затем смесь нагревается, происходит регенерация растворителя и выделение сверхчистого углекислого газа [7]. Недостатками подобной схемы являются необходимость больших затрат электроэнергии на регенерацию растворителя и сжатие CO_2 для транспортировки, что приводит к значительному снижению полезной мощности электростанции. Кроме того, различные опасные газы (NO_x , SO_x и др.), выделяющиеся в процессе регенерации, переключили внимание ученых на твердые адсорбенты.

В последнее время возобновился интерес к твердым сорбентам. Твердые адсорбенты менее энергоемки, безопасны для окружающей среды, обладают быстрой и высокой кинетикой адсорбции, чем жидкие абсорбенты, и стабильны в экстремальных условиях.

Улавливание и отделение CO_2 от большого объема дымовых газов по-прежнему являются дорогостоящими и характеризуются огромным потреблением энергии, поэтому разработка эффективных адсорбентов для относительно концентрированных потоков, позволяющих снизить общую стоимость процесса адсорбции, является бесценной. В настоящее время, в частности, для улавливания дожигания из крупных точечных источников пока нет идеального сорбента из-за различных недостатков, связанных либо с низкой емкостью улавливания CO_2 , либо с селективностью в условиях повышенного давления или высокой температуры, либо с высокой стоимостью, медленной кинетикой и чувствительностью к влаге. Следовательно, исследования направлены на разработку усовершенствованных сорбентов с более низкой энергией регенерации, высокими скоростями адсорбции/десорбции и лучшей стабильностью для экономически эффективных характеристик адсорбции [8].

В этом обзоре рассматриваются твердые сорбенты для улавливания диоксида углерода после сжигания топлива, а также определяются их перспективы использования в будущем.

2. Сорбенты на основе цеолитов

В исследованиях по адсорбции и отделению CO_2 цеолит стал важным адсорбирующим материалом благодаря своей уникальной структуре и потенциалу катионного обмена [9]. Адсорбционная способность цеолита очень велика. Адсорбционная емкость природного цеолита по CO_2 обычно составляет 0,9-1,4 ммоль/г. После адсорбции его можно повторно активировать и повторно использовать, изменяя давление. По сравнению с активированным углем цеолит имеет более длительный срок службы, а его адсорбционное действие больше, чем у активированного угля, поэтому его не нужно повторно заменять [10].

Цеолиты при соответствующей настройке обеспечивают эффективную и селективную адсорбцию/десорбцию CO_2 в режиме низкой концентрации благодаря ряду внутренних свойств цеолита: архитектура пор, природа внекаркасных катионов, низкая цена, размер кристаллов, химический состав и др. [11].

В работе [12] проведены сравнительные исследования адсорбции CO_2 цеолитами H-ZSM-5 с разным соотношением Si/Al. В таблице 1 приведены соотношения Si/Al, общее количество брэнстедовских кислотных центров и текстурные свойства цеолитов в свежем виде.

Из таблицы 1 видно, что уменьшение соотношения Si/Al в составе H-ZSM-5 приводит к увеличению кислотных характеристик цеолита. Между соотношением Si/Al и текстурными характеристиками (удельная поверхность, объем пор) не наблюдается определенной зависимости.

Исследование морфологии цеолита H-ZSM-5 с разным соотношением Si/Al сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) показало, что каким

Таблица 1.

Химический состав, кислотность и текстурные свойства H-ZSM-5 цеолитов [12].

Образец	Si/Al	Кислотность, ммоль(H^+)/г	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
H-ZSM-5-A	226	0,110	335	0,178
H-ZSM-5-B	115	0,168	296	0,184
H-ZSM-5-C	55	0,297	348	0,178
H-ZSM-5-D	43	0,309	347	0,181

бы ни было содержание алюминия в каркасе, все синтезы приводят к образованию крупных призматических кристаллов размером от 30 до 60 мкм (рис. 1). Цеолиты с низким содержанием Al, как правило, имеют узкое распределение кристаллов по размерам от 10 до 200 мкм (рис. 1a, b), отличающееся от цеолитов с более высоким содержанием алюминия (рис. 1c). Различие в морфологии кристаллов можно наблюдать для H-ZSM5-D, имеющего самое низкое соотношение Si/Al.

Была оценена способность цеолитов улавливать CO₂ при низкой температуре 40 °C [12], полученные данные представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что сорбционная емкость H-ZSM-5 сильно зависит от соотношения Si/Al в цеолитах, что согласуется с предыдущими литературными сообщениями [13]. Адсорбционная способность CO₂ увеличивается от 0,745 до 1,033 ммоль/г при снижении соотношения Si/Al от 226 до 43, что связано с наличием большего количества атомов алюминия в каркасе. Взаимодействие CO₂ с цеолитами определяется характером сильного основания Льюиса атомов кислорода, которые сильно взаимодействуют с центрами сильной кислоты Льюиса как Al³⁺ [14].

Недостатком цеолитов является то, что на его адсорбционную способность сильно влияют температура и парциальное давление CO₂ [15]. Кроме того, цеолит обычно подходит только для безводных сред, поскольку они особенно чувствительны к водяному пару, что приводит к снижению селективности по CO₂ [16]. В работе [17] авторы для улучшения влагостойкости цеолита 13X и селективности по CO₂ его покрыли октадецилтриметоксисилоном путем добавления гидрофобного

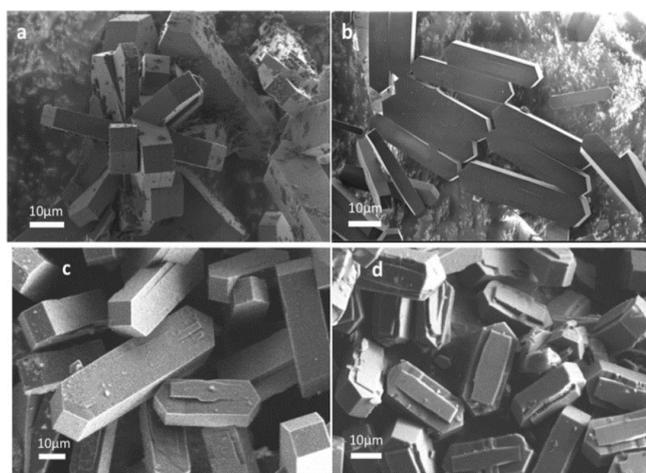


Рис. 1. СЭМ микрофотографии H-ZSM5 с разным соотношением Si/Al: H-ZSM-5-A(a), H-ZSM-5-B (b), H-ZSM-5-C (c), H-ZSM-5-D (d) [12].

покрытия. В условиях моделирования в помещении адсорбционная способность модифицированного цеолита по CO₂ увеличилась на 33,3%, а по воде снизилась на 41,6%. Авторы статьи [18] привили этилендиамин и бензиламин на стенки микропор цеолита HY и β-цеолита путем аминной функционализации соответственно, что также улучшило гидрофобность цеолита. В условиях влажных дымовых газов оба модифицированных цеолита продемонстрировали большую способность адсорбировать CO₂, чем исходные цеолиты. Ожидается, что эта стратегия сделает цеолит мощным адсорбентом CO₂ для влажных дымовых газов.

3. Сорбенты на основе щелочных и щелочноземельных металлов

Оксиды металлов, способные химически поглощать CO₂, обычно содержат щелочные металлы и/или щелочноземельные металлы [19]. Обратимое улавливание CO₂ сорбентами на основе оксидов металлов можно обобщить следующим образом:



где $x = 1$ и 2 для щелочноземельных и щелочных металлов, соответственно. Прямая реакция включает карбонизацию сорбента в дымовых газах с типичной мольной долей CO₂ в диапазоне 3-20% (рис. 3).

Карбонизацию осуществляют в сатураторе экзотермически при низкой температуре, при которой равновесное парциальное давление CO₂ ниже 0,001 бар, поэтому почти весь CO₂ в газовом потоке может быть очищен сорбентом.

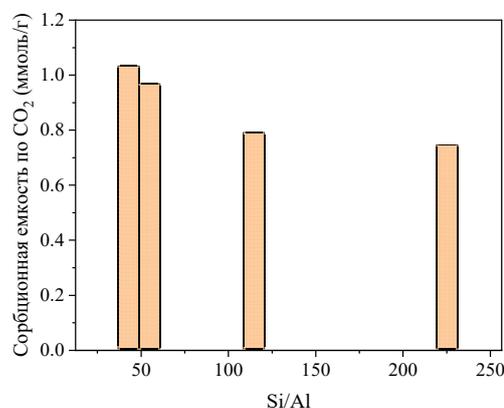


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости цеолита H-ZSM-5 от соотношения Si/Al [12].

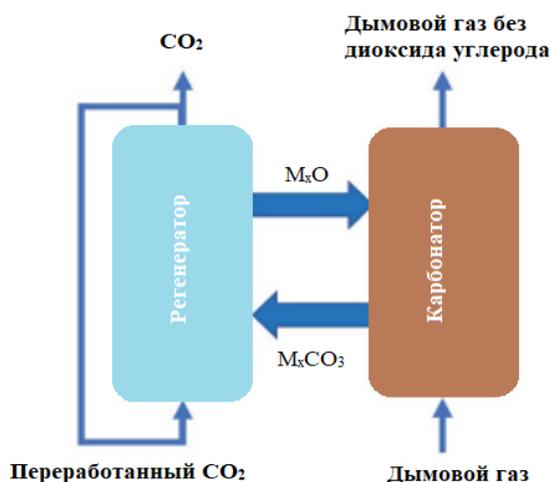


Рис. 3. Схематическая иллюстрация улавливания CO_2 после сжигания твердыми сорбентами в соединенных псевдооживленных слоях [19]

Карбонизацию осуществляют в сатураторе экзотермически при низкой температуре, при которой равновесное парциальное давление CO_2 ниже 0,001 бар, поэтому почти весь CO_2 в газовом потоке может быть очищен сорбентом. Обратная реакция (т.е. регенерация сорбента) включает разложение карбоната, полученного в практически чистом CO_2 , и газообразный продукт также представляет собой поток чистого CO_2 , который можно дополнительно очистить и сжать для хранения и/или использования. Регенерация происходит эндотермически при высокой температуре, при которой равновесное парциальное давление CO_2 в реакционной системе превышает 1 бар, поэтому весь карбонизированный сорбент необратимо разлагается.

Сорбенты на основе CaO наиболее часто обсуждаются из-за их высокой способности поглощать CO_2 , быстрой скорости карбонизации и регенерации, большого содержания в природе и низкой стоимости [20-25]. В таблице 2 приведены

данные по поглощению диоксида углерода сорбентами на основе CaO .

Как видно из таблицы 2, сорбенты на основе CaO имеют хорошую сорбционную емкость (41,8-61,8 мас.%) по CO_2 . На стабильность работы сорбента влияет природа носителя, на который нанесен оксид кальция. Наиболее стабильным является кальций содержащий сорбент на оксиде $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сорбционная емкость сорбента по CO_2 остается стабильной в течение 20 циклов сорбции и десорбции CO_2 .

Сорбенты CaO можно применять для улавливания CO_2 до и после сжигания на электростанциях, а также для улавливания CO_2 в промышленных процессах, таких как производство цемента. Сорбенты CaO без каких-либо дополнительных модификаций могут легко поглощать CO_2 , имея емкость 78 мас.%, близкую к стехиометрической однако производительность немодифицированных сорбентов CaO будет быстро снижаться в течение циклов поглощения-регенерации в результате спекания частиц сорбента, поскольку площадь поверхности и доступные объемы пор сорбентов быстро уменьшаются [21]. При непрерывной работе дезактивированные сорбенты действуют как инертные материалы, что приводит к значительным потерям энергии, поскольку они участвуют в циклах колебания температуры, не улавливая CO_2 .

Циклические характеристики сорбентов CaO могут быть улучшены путем смешивания CaO с инертными огнеупорными материалами (например, Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и их производными) для придания дополнительной устойчивости к спеканию и физической твердости [21-23].

Авторы работы [26] использовали $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ для стабилизации синтетического сорбента CaO , полученного прокаливанием высокопористого аморфного карбоната кальция. По сравнению с сорбентом CaO/MgO , сорбент, стабилизирован-

Таблица 2.

Условия реакции и емкости сорбентов на основе CaO .

Основа	Носитель	Температура адсорбции	Температура регенерации	Поглощение CO_2 , мас.%	Цикл	Литература
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	675	850	41,8	20	20
CaCO_3	MgCO_3	650	700	61,8	11	21
CaO	Al_2O_3	600	700	55,7	10	22
CaO	ZrO_2	650	780	57,7	-	23
CaC	Даломит	700	850	54,0	10	24
Нанотрубки CaO	-	650	850	58,0	15	25

ный на $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, проявляет более высокую стабильность, показав снижение способности поглощения CO_2 всего на 2,8% после 23 циклов. Результаты исследования методом электронной микроскопии свежего сорбента $\text{CaO/MgO-Al}_2\text{O}_3$ и после 23 циклов сорбции и регенерации представлены на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно, что после 23 циклов морфология поверхности сорбента несильно изменяется. На СЭМ микрофотографии не наблюдается спекание частиц, что положительно влияет на стабильность сорбентов в процессе сорбции CO_2 . Сорбенты на основе MgO широко обсуждаются в литературе из-за их максимального теоретического поглощения CO_2 (110 мас.%, 101 мол.%) [27-29]. Однако практически достижимая емкость поглощения MgO составляет не более 10 мас.% из-за образования непроницаемого слоя MgCO_3 , который инкапсулирует MgO от дальнейшей сорбции CO_2 .

С другой стороны, низкие рабочие температуры могут смягчить дезактивацию сорбента при спекании. Большая часть исследований по разработке синтетических сорбентов на основе MgO сосредоточена на улучшении способности поглощать CO_2 за счет физических и химических модификаций, включая введение легирующих примесей для ускорения реакции с CO_2 или получения наноструктурированного MgO с очень большой удельной площадью поверхности для сведения к минимуму инкапсуляции MgO [29].

В последнее время в центре внимания находится использование нитратов щелочных металлов как средства улучшения характеристик улавливания CO_2 сорбентами на основе MgO [30-32]. Использование нитратов щелочных металлов основано на том факте, что они плавятся в процессе улавливания CO_2 . Расплавленный нитрат препятствует об-

разованию твердого слоя MgCO_3 на поверхности MgO . Наиболее часто используемыми нитратными промоторами являются NaNO_3 и KNO_3 . Поскольку эти нитраты не реагируют напрямую с CO_2 , способность улавливания CO_2 зависит от количества активного MgO , доступного в твердом веществе [31]. Дальнейшие улучшения могут быть достигнуты при одновременном использовании карбонатных и нитратных промоторов.

Силикаты лития, в том числе Li_4SiO_4 и Li_8SiO_6 , считаются наиболее изученными сорбентами на основе лития [33-36]. Механизм сорбции CO_2 на литий содержащих сорбентах отличается от механизмов на основе CaO и MgO , так как во время адсорбции CO_2 образуется несколько твердых фаз. Li_4SiO_4 реагирует с CO_2 при температуре от 450 до 700 °C с емкостью поглощения CO_2 36,7 мас.% согласно уравнению:



В ходе адсорбции CO_2 на Li_4SiO_4 получаются два твердых продукта – Li_2CO_3 и Li_2SiO_3 , которые образуют внешнюю и внутреннюю оболочку соответственно, как показано на рис. 5.

Внутренняя оболочка Li_2SiO_3 инкапсулирует непрореагировавшее ядро Li_4SiO_4 . Как только «двойная оболочка» полностью сформировалась, дальнейшая карбонизация требует миграции CO_2 внутрь через слой Li_2CO_3 и миграции ионов Li^+ и O^{2-} наружу через слой Li_2SiO_3 . Поэтому граница между Li_2CO_3 и Li_2SiO_3 рассматривается как фронт реакции, где образуется новый Li_2CO_3 . По мере утолщения обеих оболочек сопротивление диффузии увеличивается и скорость замедляется [35]. Считается, что диффузия CO_2 через слой Li_2CO_3 является стадией, ограничивающей скорость, поскольку диффузия CO_2 через карбонат

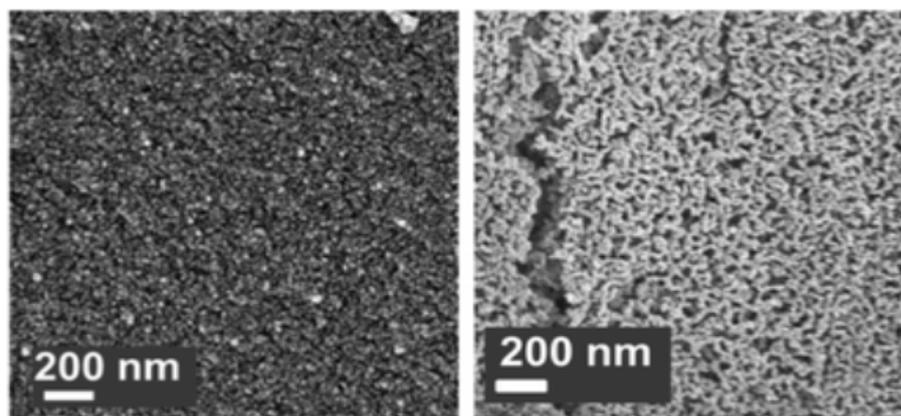


Рис. 4. СЭМ микрофотографии свежего сорбента $\text{CaO/MgO-Al}_2\text{O}_3$ (слева) и после 23 циклов сорбции/регенерации (справа) [26]

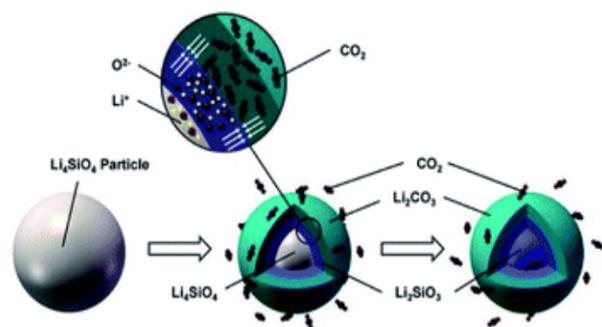


Рис. 5. Схематическое изображение модели «двойной оболочки», описывающей хемосорбцию CO_2 на Li_4SiO_4 [35]

считается более медленной, чем диффузия Li^+ и O^{2-} через силикат. Из-за сопротивлений диффузии слоя продукта экспериментально доступные емкости поглощения всегда ниже стехиометрических значений. Для химически немодифицированных силикатов лития площадь поверхности сорбента становится эффективным лимитирующим фактором скорости, который впоследствии определяет практически достижимую поглощающую способность.

Цирконат лития (Li_2ZrO_3) является вторым наиболее изученным сорбентом на основе лития со стехиометрической емкостью поглощения 28,7 мас. % [37]:



Экспериментально зарегистрированные температуры хемосорбции находятся в диапазоне 450–650 °С. Как и в случае силикатов лития, хемосорбция CO_2 на Li_2ZrO_3 также протекает по модели двойной оболочки, в которой внутренний и внешний слои продукта представляют собой ZrO_2 и Li_2CO_3 , соответственно. Диффузия CO_2 через внутренний слой Li_2CO_3 считается лимитирующей стадией. Li_2ZrO_3 можно просто синтезировать твердофазной реакцией из Li_2CO_3 и ZrO_2 . Однако Li_2ZrO_3 , синтезированный в твердом состоянии, демонстрирует низкую поглощающую способность (5,9–10 мас.%, т.е. 20,6–34,8 мол.%).

В работе [38] твердофазным синтезом получен Li_6CoO_4 в качестве сорбента CO_2 . Li_6CoO_4 имеет как самое высокое стехиометрическое поглощение CO_2 , так и самое высокое экспериментальное поглощение CO_2 (80,0 мас.%). Способность быстро захватывать CO_2 при температуре окружа-

ющей среды в присутствии влаги (относительная влажность = $58 \pm 3\%$) показали нанопроволки Li_6WO_6 (75 мас.%) [39]. Высокая эффективность нанопроволок Li_6WO_6 при температуре окружающей среды объясняется гидратацией и активацией поверхности нанопроволок для ускоренной хемосорбции.

Для сорбентов, содержащих редокс-активные металлы, например, Co и Fe, окислительно-восстановительная среда во время хемосорбции также будет влиять на эффективность улавливания CO_2 [40–43]. Например, присутствие O_2 способствует поглощению CO_2 сорбентом Li_5FeO_4 за счет усиления ионной диффузии через слой продукта. Напротив, характеристики Li_6CoO_4 быстро ухудшаются в течение циклов (76,4 мас.% в первом цикле, до 30,5 мас.% после 10 циклов) вследствие необратимого окисления Co^{2+} до Co^{3+} кислородом, присутствующим в условиях испытаний [43].

4. Сорбенты на основе углеродных материалов

Углеродные материалы, особенно активированный уголь, считаются очень привлекательными адсорбентами для улавливания диоксида углерода благодаря их исключительной термической стабильности и отличной адсорбционной емкости. Более важно, возможность получать активированные угли из сельскохозяйственных отходов и другой легкодоступной биомассы, что делает их хорошими кандидатами для нескольких промышленных применений, среди прочего, от очистки сточных вод до адсорбции CO_2 . Активированный уголь (АУ) из биомассы может быть получен с использованием различных технологий, что приводит к ряду текстурных свойств. АУ обладают высокой термической и химической стабильностью и могут иметь поверхностные функциональные группы с различными кислородсодержащими соединениями [44]. Кроме того, они обладают быстрой кинетикой и высоким потенциалом повторного использования и, что наиболее важно, АУ могут адсорбировать молекулы как в газовой, так и в жидкой фазах, что делает их отличными кандидатами для целей разделения [45]. Наиболее распространенным методом получения АУ из биомассы является пиролиз.

Согласно [46], существует четыре типа пиролиза: медленный, быстрый, мгновенный и пиролиз с газификацией. Медленный процесс пиролиза, который в основном приводит к получению твердого биоугля, зависит от использования не-

большого времени пребывания, обычно около 1 мин или более, и медленной скорости нагрева [47]. Однако это будет означать, что для открытия пор потребуются более длительные периоды активации. Как правило, в процессе медленного пиролиза температура нагрева составляет около 300–800 °С, скорость – от 5 до 7 °С/мин, а время выдержки составляет около 1 ч [48]. В большинстве случаев наиболее часто используется метод медленного пиролиза. Другие промежуточные типы, такие как быстрый и мгновенный пиролиз, различаются по типам производимых продуктов, диапазону температур и скоростей нагрева. Однако они не подходят для производства АУ, поскольку быстрый пиролиз не приводит к образованию пор с широкой структурой. Тщательный выбор параметров процесса, таких как температура, скорость нагрева, скорость потока азота, который действует как продувочный поток для создания бескислородной среды, и время выдержки существенно влияют на конечный продукт.

Много работ посвящено механизму пиролиза биомассы и активации полученного из биомассы углеродного скелета [49-53]. Согласно [50], при пиролизе происходит первичная реакция – термическое разложение компонентов биомассы и выделение летучих веществ. Дегградация начинается примерно при 300 °С. При повышении температуры до 300 °С происходит отщепление неуглеродных материалов (N, H, O), что приводит к увеличению концентрации углерода в образце и образованию богатого углеродом материала. Такие летучие вещества, как CO, CO₂ и H₂O, выделяются и приводят к некоторому снижению массы образца [51]. Сначала уходит влага, затем летучие вещества с низким весом, легкие ароматические соединения и, наконец, H₂. Этот процесс удаления летучих веществ также отвечает за создание новых пор в структуре [52].

Поскольку каждая биомасса имеет различный состав гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, скорость испарения летучих веществ, выход и потеря массы различаются, однако для всех случаев к 600-700 °С образуется структура углеродного скелета [54]. Скорость нагрева также играет существенную роль в процессе пиролиза. Более того, если скорость нагрева и температура высокие, количество золы увеличивается, а скорость испарения летучих веществ снижается, что может ухудшить качество конечного продукта пиролиза. Согласно [55], с этой проблемой можно бороться, используя более низкие скорости нагрева в диапазоне 10–15 °С/мин.

После начального пиролиза полученный углеродный скелет должен пройти процесс активации для создания активированных углей. Для синтеза пористых активированных углей применяют физическую и химическую активацию [56]. Можно утверждать, что процесс физической активации оказывает меньшее воздействие на окружающую среду, чем химическая активация, поскольку он использует CO₂, H₂O или воздух в качестве активирующих агентов, в отличие от избытка химических реагентов, используемых в процессе химической активации. Однако, в отличие от химической активации, физическая активация требует больше энергии и работает при высоких температурах в течение длительного времени с соответствующим воздействием на окружающую среду в зависимости от источника энергии.

Двумя наиболее часто используемыми физическими активирующими агентами являются углекислый газ и водяной пар. Хотя пар часто используется, оксид углерода более предпочтителен, поскольку он дает активированный уголь с большой площадью поверхности [57].

Процесс адсорбции CO₂ на АУ зависит от термодинамических свойств материала, то есть притягивать CO₂ к твердому адсорбенту путем образования физической связи (физосорбция) или химической связи (хемосорбция) [58]. При физической сорбции связи, образующиеся между твердым сорбентом и CO₂, представляют собой слабые силы Ван-дер-Ваальса и могут образовывать несколько слоев на поверхности адсорбента. При хемосорбции между твердым веществом и CO₂ образуются прочные ковалентные связи, что требует больше энергии для удаления, но обеспечивают лучшую адсорбционную способность. Образование прочных ковалентных связей позволяет формировать один монослой. После адсорбции и удаления из потока дымовых газов требуется стадия десорбции для регенерации сорбента путем десорбции связанного CO₂. Этот процесс происходит либо с помощью адсорбции за счет снижения давления, либо при адсорбции за счет повышения температуры.

АУ из семян финика синтезировали в работе [59] с использованием физической активации и CO₂ в качестве активирующего агента. АУ были приготовлены с использованием различных диапазонов температур и времени активации, в результате чего оптимальная температура пиролиза составила 800 °С, активации – 900 °С в течение 1 ч. АУ из семян финика были протестированы на адсорбцию CO₂ при комнатной температуре, ре-

зультаты показали, что они имеют превосходные характеристики с максимальной сорбционной емкостью 141,14 мг CO₂/г по сравнению с коммерческими АУ, максимальная емкость которых составляет 96,21 мг CO₂/г.

Авторы статьи [60] показали, что метод, используемый для синтеза АУ (из виноградных побегов), может не влиять напрямую на способность адсорбировать CO₂. Они использовали КОН в качестве химического активатора как для метода влажной пропитки, так и для метода сухого смешивания, и они показали одинаковую адсорбционную способность 5,4 и 6,08 ммоль/г, измеренную при 0 °С.

В работе [57] использовали молотый кофе для получения углеродного скелета и физически активировали его, получив АУ с удельной поверхностью 593 м²/г и адсорбционной способностью 3,48 ммоль/г. Авторы работы [61] использовали метод сухого смешивания КОН с молотым кофе и сообщили о гораздо более высокой удельной поверхности 2785 м²/г и адсорбционной способности 4,00 ммоль/г. В то время как увеличение площади поверхности было почти в пять раз между обоими методами, адсорбционная способность увеличилась только вдвое, доказывая, что площадь поверхности является одним из факторов, влияющих на адсорбцию, но не единственным. Это наблюдение было дополнительно подтверждено в работах [62, 63], где для производства АУ из разных предшественников (листьев акации и латука) методом влажной пропитки использовали КОН и получили удельную площадь поверхно-

сти 2064 м²/г и 3404 м²/г, соответственно. Однако наблюдаемая адсорбционная емкость при 25 °С и давлении 1 бар составила 5,05 ммоль/г для белой акации и 4,36 ммоль/г – для латука. Это позволяет предположить, что на адсорбцию влияют и другие факторы, например, химический состав исходного предшественника. Кроме того, селективность АУ из белой акации составила 17,13 %, это является самым высоким наблюдаемым коэффициентом селективности среди всех зарегистрированных результатов (таблица 3). Авторы работы [64] синтезировали АУ из рисовой шелухи, используя технику физической активации с применением CO₂ и технику химической адсорбции с КОН. АУ, полученные химической активацией, имели более высокую удельную поверхность 2695 м²/г, что почти в два раза больше, чем у АУ, полученных физической активацией, – 1097 м²/г. Однако адсорбционная емкость для АУ, полученных физической активацией, составила 3,1 ммоль/г и 3,71 ммоль/г для АУ, полученных химической активацией. Это исследование является прекрасным примером, показывающим, что даже при большей площади поверхности наблюдаемая адсорбционная способность не была значительно увеличена, доказывая, что другие факторы, такие как селективность и теплота адсорбции, могут определять адсорбционную способность.

Согласно литературным данным [67], типичные энергии для физической сорбции составляют 20-40 кДж/моль, а для хемосорбции – в диапазоне 80-400 кДж/моль. Из результатов, приведенных в таблице 3, видно, что теплота адсорбции

Таблица 3.

Характеристики АУ, полученных из биомассы

Использованная биомасса	Метод активации	Активатор	Удельная поверхность, м ² /г	Адсорбционная емкость при 1 атм, 25 °С	Теплота адсорбции, кДж/моль	Селективность (CO ₂ /N ₂)	Литература
Черная акация	Химическая	КОН	2064	5,1	25,1-33,6	17,1	62
Салат латук	Химическая	КОН	3404	4,4	-	-	63
Кофейная гуща	Химическая	КОН	2785	4,0	26	-	61
Бамбуковые гранулы	Химическая	КОН	1846	4,5	-	8,6	65
Ореховая скорлупа	Физическая	CO ₂	573	3,5	-	10,6	57
Арахисовая скорлупа	Химическая	КОН	1713	4,4	24-25	7,9	66
Рисовая шелуха	Физическая	CO ₂	1017	3,1	-	7,6	64
Рисовая шелуха	Химическая	КОН	2695	3,7	6,24	19,9	64

колеблется от 13 до 40 кДж/моль и согласуется с литературными данными, также показывает, что вся адсорбция в этих АУ является физической сорбцией.

5. Заключение

В данном обзоре обсуждаются некоторые значимые достижения в разработке твердых сорбентов для улавливания CO_2 . По причинам, связанным со стоимостью, природным изобилием и эффективностью природных минеральных сорбентов, различные классы твердых оксидных сорбентов привлекли к себе особое внимание исследователей и достигли разного уровня технологической зрелости. В частности, сорбенты на основе СаО могут производиться в больших количествах из недорогих источников Са (например, известняка) и прошли всесторонние испытания в широком диапазоне масштабов в реальных составах дымовых газов. Напротив, все сорбенты, несодержащие СаО, требуют специальных химических модификаций для улучшения кинетики и емкости улавливания CO_2 .

Существует много общего между различными классами сорбентов. Например, адсорбция CO_2 на твердых сорбентах зависит от их пористости и массопереноса через слой карбонизированного продукта. Однако сохранение пористой структуры твердого материала, когда он претерпевает множество циклов фазовых переходов, является технически сложной задачей. Многие исследования были посвящены улучшению циклической стабильности твердых оксидных сорбентов с помощью синтетических подходов. Один из основных методов заключается в смешивании активных фаз сорбента с термостабилизаторами, такими как Al_2O_3 и ZrO_2 . Здесь необходимо понимать и принимать во внимание химическое взаимодействие между активным компонентом и фазами термостабилизатора, поскольку эти взаимодействия потенциально могут образовывать инертные фазы и снизить поглощающую способность композитных сорбентов.

Синтетические подходы к улучшению кинетики поглощения CO_2 также в равной степени применимы к разным классам сорбентов. Например, легирование поверхности сорбента легкоплавкими солями может привести к образованию слоя расплавленной соли при высоких температурах. Следовательно, массоперенос CO_2 через слой карбонатного продукта может быть значительно улучшен. Легирование окислительно- восстано-

вительными активными металлами, такими как Fe^{3+} , может дополнительно улучшить массоперенос, который регулируется ионной диффузией через расплавленный слой, тем самым обеспечивая быстрое улавливание CO_2 и высокую способность поглощения CO_2 . Поэтому выгодно готовить сорбенты с высокой удельной поверхностью и высокой пористостью, которые не зависят от функционирования слоя расплавленной соли. Для достижения этой цели знания о приготовлении сорбентов на основе СаО, т.е. влияние параметров синтеза на морфологические свойства конечных продуктов, могут быть адаптированы при улучшении характеристик других типов оксидных сорбентов, предназначенных для широкого круга технологических применений.

Активированные угли из биомассы считаются очень привлекательными адсорбентами для улавливания диоксида углерода благодаря их исключительной термической стабильности и отличной адсорбционной емкости. Кроме того, возможность получать активированные угли из сельскохозяйственных отходов и другой легкодоступной биомассы, делает их хорошими кандидатами для сорбентов CO_2 . Большинство исследований в литературе были сосредоточены на измерении площади поверхности, объемов пор и диаметров активированных углей. Можно сделать вывод, что в большинстве случаев по сравнению с физической активацией, метод химической активации показывает наилучшие результаты, предлагая АУ с большой площадью поверхности. Поэтому самые последние исследования сосредоточены на использовании химической активации вместо физической, среди них КОН является наиболее часто используемым химическим активатором и в среднем показывает наилучшие свойства.

Из литературы следует, что на сорбционные свойства АУ влияют не только их удельная поверхность, но и химический состав исходного предшественника, селективность по CO_2/N_2 и теплота адсорбции. Последние два фактора имеют решающее значение при выборе материалов и оценке их характеристик, поэтому рекомендуется указывать эти два параметра. Для повышения селективности CO_2/N_2 на активированном угле основным ключом может быть оптимизация температуры и давления адсорбции.

Одним из пробелов, обнаруженных в литературе, является отсутствие долгосрочного тестирования АУ при необходимых условиях процесса, в том числе с учетом влияния примесей. Что еще более важно, следует посвятить больше исследо-

ваний изучению потенциала масштабирования от лабораторных экспериментов до пилотных и промышленных масштабов. Следует иметь в виду, что одним из основных ограничений при расширении процессов с использованием АУ из биомассы является то, что качество/характеристики адсорбентов могут различаться между партиями, что может препятствовать их применению в больших масштабах. Это следует учитывать при масштабировании наиболее перспективных материалов. Кроме того, следует принимать во внимание стоимость синтеза и активации таких материалов биомассы. В большинстве случаев для получения источника биомассы (семена/листья) их необходимо извлекать и получать на очистных сооружениях или в качестве нежелательного побочного продукта из соответствующей отрасли. Поэтому такие расходы также следует учитывать. В целом, учитывая их низкую стоимость, широкую доступность и гибкость их тонкой настройки для конкретных применений, можно сделать вывод, что активированные угли из биомассы являются очень хорошими кандидатами для улавливания углекислого газа.

Благодарность

Исследование финансируется Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан – грант № AP14869034, «Научно-практические аспекты разработки сорбентов и катализаторов для улавливания и метанирования парникового газа-диоксида углерода».

Литература

- [1]. Godin J., Liu W., Ren S., Xu C.C. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – P.105644.
- [2]. Global Greenhouse Gas Emissions Data. – 2021. 15 March. <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>.
- [3]. Kamkeng A.D., Wang M., Hu J., Du W., Qian F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 409. – P.128138.
- [4]. What Are The Disadvantages Of The Greenhouse Effect. – 2022. 11 Januar. <https://myassignmenthelp.com/blog/what-are-the-disadvantages-of-the-greenhouseeffect/>.
- [5]. Heuberger C.F., Staffell I., Shah N., Dowell N.M. Quantifying the value of CCS for the future electricity system // *Energy Environmrrnt Science*. – 2016. – Vol. 9. – P.2497–2510.
- [6]. Долгосрочное планирование энергетической системы. Анализ выполнения обязательств по Парижскому Соглашению с использованием технико-экономической модели TIMES для 16 регионов Казахстана. Брошюра: А. Керимрай, Б. Сулейменов, ЧУ «National Laboratory Astana» Nazarbayev University – Астана, 2016. – 44 с.
- [7]. Xiao X., Gu J., Liang W., Yu Q., Tang M. Application of carbon dioxide capture, storage and utilization technology // *Chemistry and Industry*. – 2022. – Vol. 50. – P.26–29.
- [8]. Xie H. Application and Research Progress of CO₂ Capture Technologies // *Chem Fert Chemicals*. – 2021. – Vol. 59. –P.1–9.
- [9]. Wu B., Huang K.R., Liu Z.J. Research progress on carbon dioxide capture by chemical absorption // *Chemistry and Industry*. – 2017. – Vol. 45. –P.11–14.
- [10]. Su H., Cui L., Research on absorption method and mechanism of carbon dioxide // *Journal of Environmental Science and Management*. – 2006. – Vol. 31. – P.79–81.
- [11]. Megías-Sayago C., Bingre R., Huang L., Lutzweiler G., Wang Q., Louis B. Adsorption Capacities in Zeolites and Layered Double Hydroxide Materials CO₂ // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – P.551.
- [12]. Megías-Sayago C., Lara-Ibeas I., Wang Q., Le Calvé S., Louis B. Volatile organic compounds (VOCs) removal capacity of ZSM-5 zeolite adsorbents for near real-time BTEX detection // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol.8. – P.103724.
- [13]. Chen H, Wang W., Ding J., Wei X., Lu J. CO₂ adsorption capacity of FAU zeolites in presence of H₂O: a monte carlo simulation study // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 105. – P.4370–4376.
- [14]. Pham T.D., Hudson M.R., Brown C.M., Lobo R.F. Molecular basis for the high CO₂ adsorption capacity of chabazite zeolites // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol.7. – P.3031–3038.
- [15]. Sharma U., Tyagi B., Jasra R.V. Synthesis and characterization of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2008. – Vol. 47. – P.9588–9595.
- [16]. Sircar S, Golden TC, and Rao MB. Activated carbon for gas separation and storage // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – P.1–12.
- [17]. Murakami Y., Iijima A., Ward J.W. New Developments in Zeolite Science and Technology // *Studies in Surface Science and Catalysis*, Tokyo: Co-Published by Kodansha LTD – 1986. – Vol. 28 – 3 – P.1091.
- [18]. Hasegawa K, Matsumoto A. Role of cation in

- target adsorption of carbon dioxide from CO₂-CH₄ mixture by low silica X zeolites // AIP Conference Process, Stanbul, 2017. – P.1865.
- [19]. Chang R., Wu X., Cheung O., Liu W. Synthetic solid oxide sorbents for CO₂ capture: state-of-the art and future perspectives // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2022. – Vol. 10. – P.1682–1705.
- [20]. Hashem S.M., Karami D., Mahinpey N. Solution combustion synthesis of zirconia-stabilized calcium oxide sorbents for CO₂ capture // *Fuel*. – 2020. – Vol. 269. – P.117432.
- [21]. Olivares-Marín M., Cuerda-Correa E.M., Nieto-Sánchez A., García S., Pevida C., Román S. Influence of morphology, porosity and crystal structure of CaCO₃ precursors on the CO₂ capture performance of CaO-derived sorbents // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 217. – P.71–81.
- [22]. Kou X., Li C., Zhao Y., Wang S., Ma X. CO₂ sorbents derived from capsule-connected Ca-Al hydrotalcite-like via low-saturated coprecipitation // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 177. – P. 210–218.
- [23]. Yoon H.J., Lee K.B. Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based high-temperature CO₂ sorbents for enhanced cyclic sorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 355. – P.850–857.
- [24]. Yan X., Li Y., Ma X., Zhao J., Wang Z., Liu H. CO₂ capture by a novel CaO/MgO sorbent fabricated from industrial waste and dolomite under calcium looping conditions // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – P.5116–5125.
- [25]. Wei S., Han R., Su Y., Gao J., Zhao G., Qin Y. Pore Structure Modified CaO-Based Sorbents with Different Sized Templates for CO₂ Capture // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – P.5398–5407.
- [26]. Vall M., Hultberg J., Strømme M., Cheung O. Inorganic carbonate composites as potential high temperature CO₂ sorbents with enhanced cycle stability // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – P.20273–20280.
- [27]. Hu Y., Guo Y., Sun J., Li H., Liu W. Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: A comprehensive review // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – P.20103–20120.
- [28]. Hwang B.W., Lim J.H., Chae H.J., Ryu H.J., Lee D., Lee J.B., Kim H., Lee S.C., Kim J.C. CO₂ capture and regeneration properties of MgO-based sorbents promoted with alkali metal nitrates at high pressure for the sorption enhanced water gas shift process // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – Vol. 116, 219–227.
- [29]. Zhao X., Ji G., Liu W., He X., Anthony E.J., Zhao M. Mesoporous MgO promoted with NaNO₃/NaNO₂ for rapid and high-capacity CO₂ capture at moderate temperatures // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 332. – P.216–226.
- [30]. Guo Y., Tan C., Wang P., Sun J., Li W., Zhao C., Lu P. Structure-performance relationships of magnesium-based CO₂ adsorbents prepared with different methods // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 379. – P.122277.
- [31]. Ding Y.D., Song G., Zhu X., Chen R., Liao Q. Synthesizing MgO with a high specific surface for carbon dioxide adsorption // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P.30929–30935.
- [32]. Hanif A, Dasgupta S., Nanoti A. Facile Synthesis of High-Surface-Area Mesoporous MgO with Excellent High-Temperature CO₂ Adsorption Potential // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55. – P.8070–8078.
- [33]. Jin S., Ko K.J., Lee C.H. Direct formation of hierarchically porous MgO-based sorbent bead for enhanced CO₂ capture at intermediate temperatures // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 371. – P.64–77.
- [34]. Han K.K., Zhou Y., Chun Y., Zhu J.H. Efficient MgO-based mesoporous CO₂ trapper and its performance at high temperature // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vol. 203. – P.341–347.
- [35]. Yang X., Liu W, Sun J, Hu Y, Wang W, Chen H, Zhang Y, Li X and Xu M. Preparation of Novel Li₄SiO₄ Sorbents with Superior Performance at Low CO₂ Concentration // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol. 9. – P.1607–1613.
- [36]. Cova F., Amica G., Kohopää K., Blanco M.V. Time-Resolved Synchrotron Powder X-ray Diffraction Studies on the Synthesis of Li₈SiO₆ and Its Reaction with CO₂ // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – P.1040–1047.
- [37]. Gómez-Garduño N., Pfeiffer H. Thermokinetic evaluation of iron addition on lithium metazirconate (Fe-Li₂ZrO₃) for enhancing carbon dioxide capture at high temperatures // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 673. – P.129–137.
- [38]. Peltzer D., Múnera J., Cornaglia L., Strumendo M. Characterization of potassium doped Li₂ZrO₃ based CO₂ sorbents: Stability properties and CO₂ desorption kinetics // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 336. – P.1–11.
- [39]. Vu A.T., Ho K., Jin S., Lee C.H. Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO₂ sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 291. – P.161–173.
- [40]. Lara-García H.A., Ovalle-Encinia O., Ortiz-Landeros J., Lima E., Pfeiffer H. Synthesis of Li_{4+x}Si_{1-x}Fe_xO₄ solid solution by dry ball milling and its highly efficient CO₂ chemisorption in a wide temperature range and low CO₂ concentrations // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7. – P.4153–4164.

- [41]. Wang K., Hong J., Zhou Z., Lin Z., Zhao P. Development of Alkali Nitrate-Containing Li_4SiO_4 for High-Temperature CO_2 Capture // *Energy Technology*. – 2019. – Vol. 7. – P. 325–332.
- [42]. Yang X., Liu W., Sun J., Hu Y., Wang W., Chen H., Zhang Y., Li X., Xu M. Alkali-Doped Lithium Orthosilicate Sorbents for Carbon Dioxide Capture // *ChemSusChem*. – 2016. – Vol.9. – P.2480–2487.
- [43]. Seggiani M., Stefanelli E., Puccini M., Vitolo S. CO_2 sorption/desorption performance study on K_2CO_3 -doped Li_4SiO_4 -based pellets // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 339. – P.51–60.
- [44]. Ceyhan A.A., Sahin O., Baytar O., Saka C. Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol.104. – P. 378–383.
- [45]. Hadoun H., Sadaoui Z., Souami N., Sahel D., Toumert I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H_3PO_4 chemical activation // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 280. – P.1–7.
- [46]. Xu G., Lv Y., Sun J., Shao H., Wei L. Recent advances in biochar applications in agricultural soils: benefits and environmental implications // *Clean*. – 2012. – Vol. 40. – P. 1093–1098.
- [47]. Dicko M., Guilmont M., Lamari F. Adsorption and biomass: current interconnections and future challenges // *Current Sustainable Energy Reports*. – 2018. – Vol. 5, 247–256.
- [48]. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon // *Materials Chemistry Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – P.12251–12285.
- [49]. Cunha M.R., Lima E.C., Lima D.R., da Silva R.S., Thue P.S., Seliem M.K., Sher F., dos Reis G.S., Larsson S.H. Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: use of activated carbon derived from *Butia catarinensis* // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8. – P.104506.
- [50]. da Paixão Cansado, Belo I.P., Mira Mourao C.R., Pesticides P.A. Abatement using activated carbon produced from a mixture of synthetic polymers by chemical activation with KOH and K_2CO_3 // *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*. – 2019. – Vol. 12. – P.100261.
- [51]. Dabbawala A.A., Ismail I., Vaithilingam B.V., Polychronopoulou K., Singaravel G., Morin S., Berthod M., Al Wahedi Y. Synthesis of hierarchical porous Zeolite Y for enhanced CO_2 capture // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2020. – Vol. 303. – P.110261.
- [52]. Danish M., Ahmad T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 87. – P. 1–21.
- [53]. David E, Kopac J. Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO_2 adsorption capacity // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 110. – P. 322–332.
- [54]. Pietrzak R., Nowicki P., Kaźmierczak J., Kuszynska I., Goscińska J, Przepiorski J. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2014. – Vol. 92. – P.1187–1191.
- [55]. Mohamad N., Chang L.L, Tong L.C, Mohamed A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - a review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 1. – P. 658–666.
- [56]. Ello A.S., De Souza L.K.C, Trokourey A., Jaroniec M. Coconut shell-based microporous carbons for CO_2 capture // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2013. – Vol. 180. – P.280–283.
- [57]. Plaza M.G., Gonzalez A.S., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F. Valorisation of spent coffee grounds as CO_2 adsorbents for postcombustion capture applications // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 99. – P.272–279.
- [58]. Lee S.Y., Park S.J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 23. – P.1–11.
- [59]. Ogungbenro A.E., Quang D.V., Al-Ali K.A., Vega L.F., Abu-Zahra M.R.M. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO_2 capture // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – P. 4245–4252.
- [60]. Many J.J., González B., Azuara M., Arner G. Ultra-microporous adsorbents prepared from vine shoots-derived biochar with high CO_2 uptake and CO_2/N_2 selectivity // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 345. – P. 631–639.
- [61]. Travis W., Gadipelli S., Guo Z.. Superior CO_2 adsorption from waste coffee ground derived carbons // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P.29558–29562.
- [62]. Zhang Song W., Ma Q., Xie L., Zhang X., Guo H. Enhancement of CO_2 capture on biomass-based carbon from black locust by KOH activation and ammonia modification // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – P. 4181–4190.
- [63]. Wang R, Wang P, Yan X, Lang J, Peng C, Xue Q. Promising porous carbon derived from celtuce leaves with outstanding supercapacitance and CO_2

- capture performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – Vol. 4, – P. 5800–5806.
- [64]. Li M., Xiao R.. Preparation of a dual pore structure activated carbon from rice husk char as an adsorbent for CO₂ capture // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 186. – P. 35–39.
- [65]. Wei H., Deng S., Hu B., Chen Z., Wang B., Huang J., Yu G. Granular bambooderived activated carbon for high CO₂ adsorption: the dominant role of narrow micropores // *ChemSusChem*. – 2012. – Vol. 5. – P. 2354–2360.
- [66]. Li D., Tian Y., Li L., Li J., Zhang H. Production of highly microporous carbons with large CO₂ uptakes at atmospheric pressure by KOH activation of peanut shell char // *Journal of Porous Materials*. – 2015. – Vol. 22., P.1581–1588.
- [67]. Serafin J., Baca M., Biegun M., Mijowska E., Kalenczuk R.J., Srenscek-Nazzal J., Michalkiewicz B. Direct conversion of biomass to nanoporous activated biocarbons for high CO₂ adsorption and supercapacitor applications // *Applied Surface Science*. – 2019. – P.497.
- [12]. Megías-Sayago C, Lara-Ibeas I, Wang Q, Le Calvé S, Louis B (2020) *Frontiers in Chemistry* 8: 103724
- [13]. Chen H, Wang W, Ding J, Wei X, and Lu J (2017) *Energy Procedia* 105:4370–4376. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.929>
- [14]. Pham TD, Hudson MR, Brown CM, and Lobo RF (2014) *ChemSusChem* 7:3031–3038. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402555>
- [15]. Sharma U, Tyagi B, and Jasra RV (2008) *Industrial & Engineering Chemistry* 47:9588–9595. <https://doi.org/10.1021/ie800365t>
- [16]. Sircar S, Golden TC, and Rao MB (1996) *Carbon* 34:1–12. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X)
- [17]. Murakami Y, Iijima A, Ward JW (1986) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Tokyo: Co-Published by Kodansha LTD 28:3 – 1091.
- [18]. Hasegawa K, and Matsumoto A (2017) Role of cation in target adsorption of carbon dioxide from CO₂-CH₄ mixture by low silica X zeolites. *AIP Conference Process*, Stanbul, Turkey P. 1865:020002. <https://doi.org/10.1063/1.4993321>
- [19]. Ribooga Chang, Xianyue Wu, Ocean Cheung and Wen Liu (2022) *Journal of Materials Chemistry A* 10:1682–1705. <https://doi.org/10.1039/d1ta07697c>
- [20]. Hashem SM, Karami D and Mahinpey N (2020) *Fuel* 269:117432.
- [21]. Olivares-Marín M, Cuerda-Correa EM, Nieto-Sánchez A, García S, Pevida C and Román S. (2013) *Chemical Engineering Journal* 217:71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.083>
- [22]. Kou X, Li C, Zhao Y, Wang S and Ma X (2018) *Fuel Processing Technology* 177:210–218. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.036>
- [23]. Yoon HJ and Lee KB (2019) *Chemical Engineering Journal* 355:850–857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.148>
- [24]. Yan X, Li Y, Ma X, Zhao J, Wang Z and Liu H (2019) *New Journal of Chemistry* 43:5116–5125. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06257A>
- [25]. Wei S, Han R, Su Y, Gao J, Zhao G and Qin Y (2019) *Energy and Fuels* 33:5398–5407. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00747>
- [26]. Vall M, Hultberg J, Strømme M and Cheung O (2019) *RSC Advances* 9:20273–20280. <https://doi.org/10.1039/C9RA02843A>
- [27]. Hu Y, Guo Y, Sun J, Li H and Liu W (2019) *Journal of Materials Chemistry A* 7:20103–20120. <https://doi.org/10.1039/c9ta06930e>
- [28]. Hwang BW, Lim JH, Chae HJ, Ryu HJ, Lee D, Lee JB, Kim H, Lee SC and Kim JC (2018) *Process Safety and Environmental Protection* 116:219–227. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.008>
- [29]. Zhao X, Ji G, Liu W, He X, Anthony EJ and Zhao M (2018) *Chemical Engineering Journal* 332:216–

References

226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.068>
- [30]. Guo Y, Tan C, Wang P, Sun J, Li W, Zhao C and Lu P (2020) *Chemical Engineering Journal* 379:122277. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122277>
- [31]. Ding YD, Song G, Zhu X, Chen R and Liao Q (2015) *RSC Advances* 5:30929–30935. <https://doi.org/10.1039/C4RA15127E>
- [32]. Hanif A, Dasgupta S and Nanoti A (2016) *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55:8070–8078. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00647>
- [33]. Jin S, Ko KJ and Lee CH, Direct formation of hierarchically porous MgO-based sorbent bead for enhanced CO₂ capture at intermediate temperatures // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – 371:64–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.020>
- [34]. Han KK, Zhou Y, Chun Y and Zhu JH (2012) *Journal of Hazardous Materials* 203:341–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.036>
- [35]. Yang X, Liu W, Sun J, Hu Y, Wang W, Chen H, Zhang Y, Li X and Xu M (2016) *ChemSusChem* 9:1607–1613. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501699>
- [36]. Cova F, Amica G, Kohopää K and Blanco MV (2019) *Inorganic Chemistry* 58:1040–1047. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01297>
- [37]. Gómez-Garduño N and Pfeiffer H (2019) *Thermochimica Acta* 673:129–137. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.017>
- [38]. Peltzer D, Münner J, Cornaglia L and Strumendo M (2018) *Chemical Engineering Journal* 336:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.177>
- [39]. Vu AT, Ho K, Jin S and Lee CH (2016) *Chemical Engineering Journal* 291:161–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.080>
- [40]. Lara-García HA, Ovalle-Encinia O, Ortiz-Landeros J, Lima E and Pfeiffer H (2019) *Journal of Materials Chemistry A* 7:4153–4164. <https://doi.org/10.1039/C8TA12359D>
- [41]. Wang K, Hong J, Zhou Z, Lin Z and Zhao P (2019) *Energy Technology* 7:325–332. <https://doi.org/10.1002/ente.201800229>
- [42]. Yang X, Liu W, Sun J, Hu Y, Wang W, Chen H, Zhang Y, Li X and Xu M *ChemSusChem* 9:2480–2487. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600737>
- [43]. Seggiani M, Stefanelli E, Puccini M and Vitolo S (2018) *Chemical Engineering Journal* 339:51–60. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.117>
- [44]. Ceyhan AA, Sahin O, Baytar O, Saka C (2013) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104:378–383. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.009>
- [45]. Hadoun H, Sadaoui Z, Souami N, Sahel D, Toumert I. (2013) *Applied Surface Science* 280:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.054>
- [46]. Xu G, Lv Y, Sun J, Shao H, Wei L (2012) *Clean.* 40:1093–1098. <https://doi.org/10.1002/clean.201100738>
- [47]. Dicko M, Guilmont M, Lamari F (2018) *Current Sustainable Energy Reports* 5:247–256. <https://doi.org/10.1007/s40518-018-0116-6>
- [48]. Liu WJ, Jiang H, Yu HQ (2015) *Materials Chemistry Reviews* 115:12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- [49]. Cunha MR, Lima EC, Lima DR, da Silva RS, Thue PS, Seliem MK, Sher F, dos Reis GS, Larsson SH (2020) *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8:104506. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104506>
- [50]. da Paixão Cansado, Belo IP, Mira Mourao CR, Pesticides PA (2019) *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management* 12:100261. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100261>
- [51]. Dabbawala AA, Ismail I, Vaithilingam BV, Polychronopoulou K, Singaravel G, Morin S, Berthod M, Al Wahedi Y (2020) *Microporous Mesoporous Materials* 303:110261. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110261>
- [52]. Danish M, Ahmad T (2018) *Renewable Sustainable Energy Reviews* 87:1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- [53]. David E, Kopac J. (2014) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110:322–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.021>
- [54]. Pietrzak R, Nowicki P, Kaźmierczak J, Kuszynska I, Goscińska J, Przepiorski J (2014) *Chemical Engineering Research and Design* 92:1187–1191. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.005>
- [55]. Mohamad Nor, Chang LL, Tong LC, Mohamed AR (2013) *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1:658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- [56]. Ello AS, De Souza LKC, Trokourey A, Jaroniec M (2013) *Microporous Mesoporous Materials* 180:280–283. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.008>
- [57]. Plaza MG, Gonzalez AS, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F (2012) *Applied Energy* 99:272–279. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>
- [58]. Lee SY, Park SJ (2015) *Industrial & Engineering Chemistry Research* 23:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>
- [59]. Ogungbenro AE, Quang DV, Al-Ali KA, Vega LF, Abu-Zahra MRM (2018) *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6:4245–4252. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.030>
- [60]. Many JJ, Gonzalez B, Azuara M, Arner G (2018) *Chemical Engineering Journal* 345:631–639. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.092>
- [61]. Travis W, Gadipelli S, Guo Z (2015) *RSC Advances* 5:29558–29562. <https://doi.org/10.1039/c4ra13026j>
- [62]. Zhang Song W, Ma Q, Xie L, Zhang X, Guo H

- (2016) *Energy Fuels* 30:4181–4190. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02764>.
- [63]. Wang R, Wang P, Yan X, Lang J, Peng C, Xue Q (2012) *ACS Applied Materials & Interfaces* 4:5800–5806. <https://doi.org/10.1021/am302077c>.
- [64]. Li M, Xiao R (2019) *Fuel Processing Technology* 186:35–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.015>.
- [65]. Wei H, Deng S, Hu B, Chen Z, Wang B, Huang J, Yu G (2012) *ChemSusChem*. 5:2354–2360. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200570>.
- [66]. Li D, Tian Y, Li L, Li J, Zhang H (2015) *Journal of Porous Materials* 22:1581–1588. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0041-7>.
- [67]. Serafin J, Baca M, Biegun M, Mijowska E, Kalenczuk RJ, Srenscek-Nazzal J, Michalkiewicz B. (2019) *Applied Surface Science* 497:143722 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143722>.

Solid sorbents for capturing carbon dioxide after fuel combustion. Short review

G.E. Yergaziyeva^{1,2*}, K. Dossumov¹, N.M. Makayeva^{1,2}, M.M. Anissova¹, M.M. Mambetova¹, N.S. Khudaibergenov¹, B. Serkebayev², A. Kabylbek², E. Akkazin²

¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

ANNOTATION

Carbon dioxide capture is an important and effective approach to controlling CO₂ emissions from point sources such as fossil fuel power plants, industrial kilns and cement plants. Currently, the most advanced CO₂ capture technology is liquid amine scrubbing. Alternatively, solid sorbents can be used to effectively capture CO₂ while eliminating the disadvantages associated with liquid amine sorbents. This review discusses some solid CO₂ sorbents like zeolites, alkali and alkaline earth metal oxides for capturing CO₂ at moderate to high temperatures. The current state, problems, possibilities, and future directions of research on these sorbents are discussed.

Keywords: solid sorbents, carbon dioxide, capturing

Жанармай жанғаннан кейінгі көмірқышқыл газын ұстап қалуға арналған қатты сорбенттер. Қысқаша шолу

Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, К. Досумов¹, Н.М. Мақаева^{1,2}, М.М. Анисова¹, М.М. Мамбетова¹, Н.С. Худайбергенов¹, Б. Серкебаев², А.Кабылбек², Е. Акказин²

¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан.

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

АҢДАТПА

Көмірқышқыл газын ұстап қалу қазбалы отынмен жұмыс істейтін электр станцияларынан, өнеркәсіптік пештер және цемент зауыттары сияқты нүктелік көздерден СО₂ шығарындыларын бақылаудың маңызды және тиімді тәсілі болып табылады.

Қазіргі уақытта СО₂-ні ұстап қалуудың ең озық технологиясы сұйық аминді тазарту болып табылады. Балама ретінде сұйық амин сорбенттерімен байланысты кемшіліктерді жоя отырып, СО₂-ні тиімді ұстап қалу үшін қатты сорбенттерді пайдалануға болады.

Бұл шолуда орташа және жоғары температура-ларда СО₂-ні ұстап қалу үшін кейбір қатты сорбенттер, цеолиттер, сілтілік және сілтілі жер метал оксидтері талқыланады. Осы сорбенттердің қазіргі жағдайы, проблемалары, мүмкіндіктері, зерттеудің болашақ бағыттары талқыланады.

Түйін сөздер: қатты сорбенттер, көмірқышқыл газы, ұстау.

