

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; философия докторы; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Жексенбек Тоқтарбай – PhD, қауым.профессор, Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

Сведения об авторах

Акерке Алмаскызы Каныкешова* – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

Елриза Есжан – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

Лаура Нурланкызы Сеймуханова – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: lauraseimuhanova@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1438-6568>.

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова – Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, доктор философии; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Жексенбек Токтарбай – PhD, ассоц.профессор, Сәтбаев Университет, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

Information about the authors

Akerke Almaskyzy Kanykeshova* – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

Yelriza Yeszhan – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

Laura Nurlanovna Seimukhanova – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: lauraseimuhanova@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1438-6568>.

Makhabbat Kunarbekova – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Zhexenbek Toktarbay – Satbayev University, researcher at the Engineering Laboratory; e-mail: zhexenbek.toktarbay@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4502-5503>.

Поступила в редакцию 05.01.2026

Принята к публикации 10.03.2026

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1\(21\)-80](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1(21)-80)

MPHTI: 31.15.33



Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, І. Қуаныш^{1,3}

¹Институт проблем горения,

050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

²Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,

050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

³Казахстанско-Британский технический университет,

050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би, 59

*e-mail: ergazieva_g@mail.ru

СИЛИКАТНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО УЛАВЛИВАНИЯ CO₂: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Аннотация: Силикатные сорбенты на основе щелочных металлов привлекают растущее внимание как перспективные материалы для высокотемпературного улавливания CO₂ из промышленных источников. Данный обзор систематизирует современные достижения в разработке и применении литиевых (Li₄SiO₄), натриевых (Na₂SiO₃, Na₄SiO₄) и калиевых силикатов для прямого улавливания CO₂ при температурах 500-750°C. Литиевые силикаты демонстрируют наивысшую сорбционную емкость (теоретическая 367 мг CO₂/г, практическая 30-35 масс.%) с

©Г.Е. Ергазиева, І. Қуаныш, 2026

оптимальной рабочей температурой 550-650°C и более низкими температурами регенерации (700-850°C) по сравнению с кальциевыми аналогами. Сорбция протекает по двухстадийному механизму, быстрая поверхностная реакция с образованием Li_2CO_3 и Li_2SiO_3 , сменяющаяся диффузионно-контролируемой стадией, лимитируемой переносом ионов через продуктовый слой. Наноструктурирование и допирование щелочными карбонатами (K_2CO_3 , Na_2CO_3) эффективно ускоряют диффузию и улучшают циклическую стабильность до 200 циклов без потери емкости. Допирование переходными металлами (Ti, Ca) и содопирование К подавляют спекание и расширяют температурный диапазон эффективной сорбции. Использование промышленных отходов (летучая зола, металлургические шлаки, отработанные аккумуляторы) как источников прекурсоров снижает стоимость производства в 3-20 раз. Перспективные направления включают разработку бифункциональных сорбентов-катализаторов, применение вычислительного дизайна и машинного обучения для оптимизации состава, демонстрацию технологии в реальных промышленных условиях и интеграцию с возобновляемыми источниками энергии. При решении текущих вызовов силикатные сорбенты могут стать ключевой технологией для глубокой декарбонизации энергоемких секторов и достижения углеродной нейтральности.

Ключевые слова: Li_4SiO_4 , высокотемпературное улавливание CO_2 , сорбенты, допирование, наноструктурирование, циклическая стабильность, интегрированное улавливание и конверсия

Введение

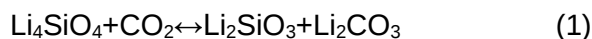
Проблема антропогенных выбросов диоксида углерода в атмосферу является одним из ключевых вызовов современной энергетики и промышленности. Технологии улавливания, утилизации и хранения CO_2 рассматриваются как критически важные для достижения углеродной нейтральности к середине XXI века [1-2]. Среди различных методов улавливания CO_2 особое внимание привлекают твердофазные сорбенты, способные работать при высоких температурах (450-750°C), что позволяет их интегрировать непосредственно в высокотемпературные промышленные процессы без существенных энергетических потерь на охлаждение газовых потоков.

Силикатные сорбенты на основе щелочных металлов, особенно литиевые, натриевые и калиевые силикаты, демонстрируют выдающиеся характеристики по сорбционной емкости, кинетике поглощения CO_2 и циклической стабильности при умеренных температурах регенерации [3]. В отличие от широко изученных кальциевых сорбентов (CaO), которые требуют регенерации при температурах выше 900°C и страдают от быстрой деградации при циклировании, щелочные силикаты обеспечивают более низкие температуры регенерации (700-850°C) и лучшую циклическую стабильность.

Настоящий обзор систематизирует современные достижения в области разработки, характеристики и применения силикатных сорбентов для высокотемпературного улавливания CO_2 , с акцентом на литиевые, натриевые и калиевые системы, механизмы сорбции, методы синтеза и модификации, а также перспективы промышленного применения.

2. Литиевые силикаты-лидирующий класс высокотемпературных сорбентов

Ортосиликат лития (Li_4SiO_4) признан наиболее перспективным материалом среди щелочных силикатов благодаря высокой теоретической сорбционной емкости 367 мг CO_2 /г (36.7 масс. % или 8.34 ммоль/г), что существенно превышает емкость литиевых цирконатов (Li_2ZrO_3 , 125 мг/г) и других керамических сорбентов. Обратимая реакция улавливания CO_2 описывается уравнением [4-5]:



Термодинамический анализ показывает, что равновесие реакции зависит от температуры и парциального давления CO_2 . Экспериментальная равновесная температура систематически превышает теоретические значения на 30-75°C из-за кинетических ограничений и массопереноса. При атмосферном давлении и концентрации CO_2 15-100 об. % оптимальный температурный диапазон сорбции составляет 500-650°C, тогда как десорбция эффективно протекает при 700-850°C. Процесс сорбции CO_2 на Li_4SiO_4 характеризуется двухстадийным механизмом (рис.1). На первой стадии происходит быстрая поверхностная химическая реакция между CO_2 и Li_4SiO_4 с образованием продуктового слоя из Li_2CO_3 и Li_2SiO_3 на внешней поверхности частиц. Эта стадия контролируется скоростью химической реакции и характеризуется высокими скоростями сорбции [6].

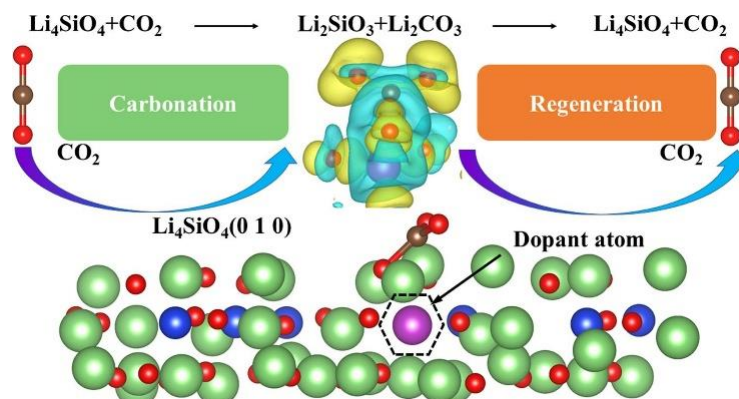


Рисунок 1 – Механизм сорбции диоксида углерода на ортосиликате лития [7]

На второй стадии процесс переходит в диффузионно-контролируемый режим, где ионы Li^+ и O^{2-} должны диффундировать через слои продуктов реакции (Li_2CO_3 и Li_2SiO_3), что существенно замедляет общую скорость поглощения CO_2 . Формирование внешней карбонатной оболочки создает диффузионный барьер, который ограничивает доступ CO_2 к внутренним слоям Li_4SiO_4 и является основным фактором, лимитирующим достижение теоретической емкости [8-9]. Температурная зависимость сорбционной емкости демонстрирует характерный максимум. При температурах ниже 500°C диффузионные процессы кинетически заторможены, что приводит к низким скоростям и емкостям [10]. В диапазоне $550\text{-}650^\circ\text{C}$ [11] наблюдается оптимальное сочетание кинетики диффузии и термодинамического равновесия, обеспечивающее максимальную сорбцию. При температурах выше $650\text{-}700^\circ\text{C}$ кинетика десорбции CO_2 становится быстрее адсорбции, что снижает общую емкость [12].

Морфология частиц Li_4SiO_4 играет критическую роль в сорбционных характеристиках. Наноструктурированные формы демонстрируют существенное улучшение кинетики за счет увеличения удельной поверхности и сокращения диффузионных расстояний [13].

Наноструктурированные формы Li_4SiO_4 показывают выдающиеся результаты. Литиевые силикатные наношты (LSN), синтезированные методом золь-гель, достигают сорбционной емкости 35,3 масс. % (96% от теоретической) при 650°C с ультрабыстрой кинетикой ($0,22 \text{ г } \text{CO}_2/(\text{г}\cdot\text{мин})$) и сохраняют производительность на протяжении минимум 200 циклов без формирования толстой карбонатной оболочки [14-15]. Морфология наноштов обеспечивает эффективную диффузию CO_2 через весь объем материала, позволяя реагировать всей структуре, а не только поверхности.

Нанопроволоки Li_4SiO_4 также демонстрируют ультрабыструю кинетику сорбции благодаря высокому соотношению поверхности к объему и минимальным диффузионным путям [16]. Золь-гель синтез с использованием металлоорганических каркасов (MOF) в качестве прекурсоров кремния приводит к образованию кораллоподобной морфологии с увеличенной контактной площадью между CO_2 и сорбентом [17]. Размер частиц критически влияет на доступность внутренних активных центров. Уменьшение размера частиц от микрометров до наномасштаба приводит к значительному ускорению процесса сорбции, так как уменьшается толщина продуктового слоя, через который должна происходить диффузия. Однако чрезмерно малые частицы могут агломерироваться, что негативно сказывается на сорбционных свойствах [18].

По сравнению с натриевыми и калиевыми аналогами, Li_4SiO_4 обладает превосходной теоретической сорбционной емкостью по CO_2 36,7 масс.% [22]. В то время как натриевые силикаты более эффективны в низкотемпературных диапазонах ($30\text{-}60^\circ\text{C}$) [34], ортосиликат лития сохраняет высокую реакционную способность и структурную целостность в интервале $500\text{-}700^\circ\text{C}$, что делает его оптимальным для прямой интеграции в высокотемпературные промышленные газовые потоки [10, 22].

2. 1 Циклическая стабильность сорбентов и их допирование

Циклическая стабильность является критическим параметром для практического применения. Обычный Li_4SiO_4 , полученный твердофазным синтезом, демонстрирует снижение сорбционной емкости с 30 до 26 масс. % за 16 циклов при относительно мягких условиях регенерации (700°C в N_2). Основные механизмы деградации включают спекание

частиц при высоких температурах, приводящее к снижению удельной поверхности и увеличению размера кристаллитов, формирование плотного карбонатного слоя, затрудняющего массоперенос в последующих циклах, структурные изменения кристаллической решетки при многократном циклировании [19]. В таблице 1 приведено сравнение циклической стабильности сорбентов на основе Li_4SiO_4 .

Таблица 1 – Сравнение циклической стабильности сорбентов на основе Li_4SiO_4 при высокотемпературном улавливании CO_2

Состав сорбента и метод синтеза	Условия сорбции (Т, CO_2)	Начальная сорбционная ёмкость	Циклическая стабильность	Основные причины деградации / стабильности	
Li_4SiO_4 (микронный) Твердофазный синтез	600°C	28-32 масс. %	Умеренная деградация после 20-30 циклов	Диффузионные ограничения через продуктовый слой	[21]
Наноструктурированный Li_4SiO_4 Золь-гель	650°C	32-34 масс. %	Стабильность до 100 циклов	Уменьшенные диффузионные расстояния, высокая удельная поверхность	[22]
Li_4SiO_4 -LSN (наношты Золь-гель)	650°C	35.3 масс. % ($\approx 96\%$ теор.)	Без потери ёмкости ≥ 200 циклов	Отсутствие плотной карбонатной оболочки, смешанная фазовая модель	[14]
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (17–20 масс. %) Допирование карбонатом калия	600-670 °C	33-35 масс. %	≥ 100 циклов без деградации	Эвтектическая фаза Li_2CO_3 – K_2CO_3 , ускоренная диффузия	[23]
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}$ ($\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$) Эвтектический метод	600-650 °C	В 2.4 раза выше, чем у чистого	Улучшенная по сравнению с чистым Li_4SiO_4	Дефекты решётки, облегчённый перенос Li^+	[24]
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Ti}$ (5 мол. %) + K Содопирование	600-650 °C, CO_2 15 об. %	~ 0.30 г CO_2 /г	Высокая стабильность при низкой концентрации CO_2	Подавление спекания, фазовая стабилизация	[25]
Li_4SiO_4 из летучей золы Утилизация отходов + K_2CO_3	580-600 °C	до 32.4 масс. %	Лучше, чем у чистого Li_4SiO_4	Присутствие примесей, улучшение структуры	[26]
Li_4SiO_4 из Li-ионных АКБ Рециклинг	600-650°C, CO_2 15 об. %	~ 0.19 г/г	~ 80 циклов без значимой деградации	Самовосстановление структуры, экономичность	[27]

Наноструктурированные формы, особенно LSN, показывают выдающуюся стабильность без потери ёмкости или кинетики на протяжении 200 циклов, что объясняется механизмом смешанной фазовой модели поглощения CO_2 , предотвращающим формирование непроницаемой карбонатной оболочки [28].

Введение щелочных карбонатов, особенно K_2CO_3 и Na_2CO_3 , является наиболее эффективной стратегией улучшения сорбционных характеристик Li_4SiO_4 . Механизм усиления связан с формированием низкотемпературных эвтектических смесей между Li_2CO_3 и щелочным карбонатом-допантом. K_2CO_3 -допирование создает эвтектическую смесь Li_2CO_3 – K_2CO_3 с температурой плавления около 500°C, что ниже температуры сорбции. Расплавленная эвтектика значительно облегчает диффузию CO_2 и ионов через продуктовый слой, существенно ускоряя медленную диффузионную стадию. Оптимальное содержание K_2CO_3 составляет 17-20 масс. % [29]. Допирование 20% K_2CO_3 увеличивает сорбционную ёмкость с 1.8 до 2.0 ммоль CO_2 /г для натриевых силикатов на основе летучей золы и ускоряет скорости адсорбции/десорбции.

Систематическое исследование с применением методологии поверхности отклика (RSM) выявило, что максимальная сорбционная ёмкость 196.4 мг/г достигается при содержании K_2CO_3 около 17 масс. %, температуре синтеза 600°C и температуре адсорбции 662°C. Эвтектический механизм также способствует регенерации сорбента за счет ускоренной десорбции CO_2 [30].

Na-допирование проявляет себя иначе. Вместо простого физического смешивания, Na^+ может частично замещать Li^+ в кристаллической решетке Li_4SiO_4 , формируя твердые растворы $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{SiO}_4$. Замещение создает структурные дефекты и изменяет параметры решетки, что может как улучшить, так и ухудшить диффузию в зависимости от концентрации. Na-допированный Li_4SiO_4 , полученный эвтектическим методом, демонстрирует сорбционную емкость в 2.4 раза выше недопированного материала.

Титановое допирование представляет инновационную стратегию, сочетающую три механизма усиления: эвтектическую промоцию, твердорастворное упрочнение и стабилизацию второй фазой. Li_4SiO_4 , допированный 5 мол. % Ti и содопированный K, демонстрирует выдающуюся сорбционную емкость (0.30 г CO_2 /г), быструю скорость сорбции (0.15 г CO_2 /(г·мин)) и исключительную циклическую стабильность при низких концентрациях CO_2 (15 об. %). Ti-допирование подавляет спекание Li_4SiO_4 и улучшает структурную целостность в циклических процессах [31].

Содопирование K и Al увеличивает энергию адсорбции CO_2 на поверхности Li_4SiO_4 (010), усиливает гибридные пики и расширяет температурный диапазон эффективной сорбции. Квантово-химические расчеты показывают, что допирование различными валентными состояниями металлов (monovalentные K и Na, двухвалентные Be и Ca, трехвалентный Al) снижает энергию, необходимую для адсорбции CO_2 , за счет усиления переноса заряда от поверхности к CO_2 . Допирование кальцием через формирование Ca_2SiO_4 обеспечивает дополнительный механизм улавливания CO_2 и облегчает перенос CO_2 от поверхности Li_4SiO_4 к ядру частицы, снижая диффузионное сопротивление.

Использование альтернативных источников кремния вместо традиционных реагентов открывает возможности снижения стоимости и улучшения свойств. Металлургические шлаки, содержащие 20-40 масс. % SiO_2 , успешно применяются для синтеза Li_4SiO_4 . Силикаты, полученные из блочных отходов строительства, демонстрируют максимальную сорбционную емкость 183 мг CO_2 /г при 580°C с $\text{PCO}_2 = 0.2$, что сопоставимо с материалами из коммерческих прекурсоров [32]. Летучая зола от сжигания угля, богатая SiO_2 (45-65 масс. %), также является перспективным сырьем. Li_4SiO_4 из летучей золы достигает сорбционной емкости 32.4 масс. % и демонстрирует лучшую циклическую стабильность по сравнению с чистым Li_4SiO_4 (22.1 масс. %). Присутствие примесей железа в форме LiFeO_2 может дополнительно улавливать CO_2 при специфических температурах около 550°C.

Использование отработанных литий-ионных аккумуляторов как источника лития и синтез Li_4SiO_4 с самовосстановлением анодным графитом позволяет снизить стоимость производства сорбента в 20-30 раз по сравнению с традиционными методами при сохранении отличной сорбционной емкости (0.19 г/г при 15 об. % CO_2) и циклической стабильности (80 циклов) [33].

Анализ циклической стабильности показывает, что ключевыми факторами долговечности Li_4SiO_4 -сорбентов являются наноструктурирование и целенаправленное допирование. Особенно перспективными являются наношитовые структуры и системы с эвтектическими добавками K_2CO_3 , демонстрирующие стабильную работу на протяжении ≥ 200 циклов без снижения сорбционной ёмкости.

Эффективность процесса сорбции внутренне ограничена формированием плотного двойного слоя продуктов Li_2CO_3 и Li_2SiO_3 , который переводит реакцию из быстрого режима, контролируемого поверхностным взаимодействием, в медленную стадию, лимитируемую диффузией ионов через слой продукта [8, 20]. Кроме того, длительное воздействие высоких температур регенерации приводит к спеканию материала и потере активной удельной поверхности [55], а присутствие примесей, таких как SO_2 , вызывает необратимую сульфатацию, конкурирующую с сорбцией CO_2 [6, 53].

3. Натриевые и калиевые силикаты

Метасиликат натрия (Na_2SiO_3) был первоначально исследован для низкотемпературного улавливания CO_2 (<130°C) в присутствии водяного пара согласно реакции:



Однако в сухих условиях при низких температурах емкость была незначительной (<0.25 ммоль CO_2 /г). Последующие исследования продемонстрировали, что при высоких температурах (700°C) Na_2SiO_3 значительно повышает эффективность улавливания.

Материал, полученный методом горения, захватывает до 8.5 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$ (эффективность 52%) при низких температурах в присутствии водяного пара, что является выдающимся результатом среди различных материалов [34].

На-силикаты из летучей золы с молярным соотношением $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2 = 1:1$ поглощают 1.8 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$ при 700°C , а при добавлении 20% Li_2CO_3 емкость возрастает до 2.0 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$ с ускорением скоростей адсорбции/десорбции. Материал Na-FA (0.5:1) демонстрирует хорошую сорбционную емкость при условиях после сгорания (12.5% CO_2 , 12% H_2O , 700°C) и сохраняет емкость после пяти циклов, что делает его сопоставимым с другими высокотемпературными сорбентами [35].

Ортосиликат натрия (Na_4SiO_4) редко изучался для высокотемпературного улавливания CO_2 . Недавние исследования показали, что Na_4SiO_4 демонстрирует сорбционное поведение, сопоставимое с Li_4SiO_4 , но с существенно более низкой стоимостью материала и производства CO_2 -сорбции по сравнению с литиевыми аналогами. Стоимость натрия и его соединений значительно ниже, чем лития, что делает Na_4SiO_4 экономически привлекательной альтернативой для крупномасштабных приложений [36].

Ключевое преимущество натриевых силикатов – доступность и низкая стоимость натриевого сырья. Натрий примерно в 1000 раз более распространен в земной коре, чем литий, и его добыча не связана с серьезными геополитическими и экологическими проблемами, характерными для литиевой индустрии.

Калиевые силикаты исследованы в меньшей степени как самостоятельные CO_2 -сорбенты, но находят применение в других ролях [37]. Силикат калия успешно используется как низкотемпературное связующее в 3D-печатных композитных сорбентах на основе активированного угля. Композит активированный уголь/силикат калия демонстрирует сорбционную емкость 0.76 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$ при регенерации при 150°C , что почти втрое превышает емкость исходного порошка активированного угля (0.28 ммоль/г) [37].

Механизм сорбции в таких композитах включает комбинацию физисорбции в остаточных порах активированного угля и хемосорбции с образованием бикарбонатов калия (KHCO_3). In situ рентгеноструктурный анализ подтвердил присутствие KHCO_3 , который при нагреве до 150°C полностью конвертируется в K_2CO_3 . Неполная регенерация при комнатной температуре указывает на необходимость умеренного нагрева для восстановления всех хемосорбционных центров [38].

Силикат калия обеспечивает высокую механическую прочность, хорошую химическую и термическую стабильность 3D-печатных монолитов, а также однородное резистивное нагревание для джоулевой регенерации, что открывает перспективы для энергоэффективных циклических процессов.

4. Методы синтеза силикатных сорбентов

Твердофазный (керамический) метод является наиболее простым и масштабируемым подходом к получению Li_4SiO_4 и других щелочных силикатов. Метод заключается в механическом смешивании прекурсоров (карбонат или гидроксид лития, диоксид кремния) с последующим высокотемпературным спеканием [39]. На рисунке 2 показана схема твердофазного синтеза ортосиликата лития.

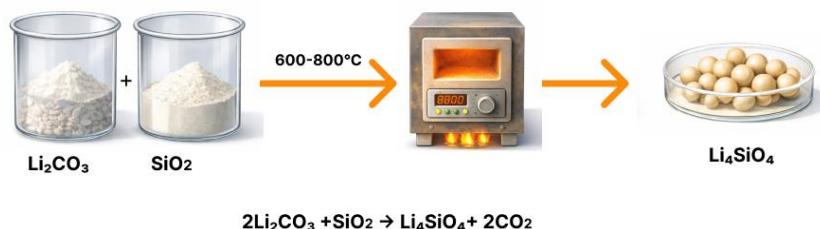


Рисунок 2 – Схема твердофазного синтеза ортосиликата лития

Типичные условия синтеза Li_4SiO_4 -температура $600\text{--}900^\circ\text{C}$, продолжительность 4-10 часов на воздухе. Оптимальная температура синтеза составляет 800°C , так как при этой температуре формируются метастабильные фазы силиката натрия с улучшенной CO_2 -сорбцией. Температура синтеза критически влияет на фазовый состав, морфологию и размер частиц. При 600°C наблюдается неполная конверсия прекурсоров с остаточным Li_2CO_3 , тогда

как при 750-900°C происходит значительное спекание частиц с образованием неплотной морфологии и увеличением размера до 30-50 мкм.

Основные недостатки твердофазного метода – это большой размер частиц (десятки микрометров), низкая удельная поверхность, неоднородное распределение фаз при допировании, высокое энергопотребление. Преимущества: простота, масштабируемость, отсутствие растворителей, низкая стоимость.

Золь-гель синтез обеспечивает лучший контроль над морфологией, размером частиц и гомогенностью состава на молекулярном уровне. Метод включает гидролиз и поликонденсацию прекурсоров в растворе с образованием геля, последующую сушку и кальцинацию при более низких температурах (400-700°C) по сравнению с твердофазным синтезом. Золь-гель Li_4SiO_4 демонстрирует существенно улучшенные характеристики, более высокую удельную поверхность, меньший размер частиц, улучшенную морфологию с увеличенной пористостью. Наночастицы Li_4SiO_4 размером в нанометровом диапазоне показывают высокую скорость сорбции и достигают емкости 6.9 ммоль $\text{CO}_2/\text{г}$, соответствующей 82.4% конверсии Li_4SiO_4 . Использование металлоорганических каркасов (MOF) в качестве прекурсора кремния в золь-гель синтезе приводит к образованию кораллоподобной морфологии с существенно увеличенной контактной площадью между CO_2 и Li_4SiO_4 , что превосходит материалы, полученные обычным твердофазным методом [39].

Метод полимер-производных керамик представляет инновационный подход, сочетающий преимущества золь-гель синтеза с упрощенным масштабированием [40]. В процессе органические полимерные сети, содержащие кремний и литиевые соли, пиролизуются при умеренных температурах (>400°C), трансформируясь в реакционноспособные неорганические источники, которые реагируют с активными наполнителями при относительно низких температурах синтеза.

Утилизация промышленных отходов, богатых кремнием, для производства силикатных сорбентов представляет двойную выгоду: решение проблемы обращения с отходами и снижение стоимости сорбентов. Летучая зола (45-65% SiO_2), металлургические шлаки (20-40% SiO_2), строительные отходы, рисовая шелуха (до 20% SiO_2 в золе) успешно применяются как источники кремния [41]. Li_4SiO_4 , синтезированный из летучей золы с добавлением K_2CO_3 , демонстрирует максимальную сорбционную емкость 28.2 масс. % при 600°C с быстрой кинетикой. Силикаты из бетонных отходов достигают CO_2 -сорбции, начинающейся при 295°C, с двумя пиками поглощения и максимальной емкостью около 100 мг $\text{CO}_2/\text{г}$ при 600°C. Преобразование отработанных литий-ионных аккумуляторов в Li_4SiO_4 представляет уникальную возможность замкнуть цикл материалов. Стоимость производства составляет лишь 1/20-1/3 от стоимости традиционных методов при сохранении превосходной емкости и стабильности. Этот подход не только промоутирует рециклинг аккумуляторов, но и значительно снижает стоимость подготовки сорбентов, что имеет большое значение для развития технологий улавливания CO_2 .

5. Промышленные применения и интегрированные процессы

Силикатные сорбенты особенно перспективны для интеграции в высокотемпературные промышленные процессы, где охлаждение дымовых газов для применения традиционных низкотемпературных технологий (аминовая абсорбция) экономически нецелесообразно [42]. Цементная промышленность генерирует около 8% глобальных антропогенных выбросов CO_2 при температурах 300-400°C на выходе из печи. Кальциевое петлевание с использованием CaO рассматривается для улавливания CO_2 в цементных заводах, однако литиевые и натриевые силикаты предлагают преимущества в виде более низких температур регенерации и лучшей стабильности [42].

Сталелитейная промышленность производит отходящие газы доменных печей, содержащие 20-25% CO_2 при температурах около 300°C [43]. Прямое улавливание из этих потоков при высокой температуре может значительно снизить энергозатраты. ZnH-MFU-4l , металл-органический каркас, демонстрирует захват CO_2 при 300°C с эффективностью >90%, хотя щелочные силикаты также могут быть адаптированы для этих условий.

Производство водорода парово-риформингом метана или биогаза генерирует синтез-газ с высоким содержанием CO_2 при температурах 600-900°C. Процессы с улучшенной сорбцией интегрируют высокотемпературный сорбент непосредственно в реактор риформинга, что смещает равновесие в сторону образования водорода и одновременно улавливает CO_2 .

Концепция улавливания и утилизации (CCU) объединяет улавливание и каталитическую конверсию CO_2 в ценные продукты (CO , CH_4 , углеводороды) в одном реакторе, используя бифункциональные материалы, сочетающие сорбционные и каталитические центры. Этот подход устраняет необходимость отдельной стадии регенерации и последующей конверсии, повышая общую энергоэффективность процесса [44].

Li_4SiO_4 -содержащие бифункциональные материалы применяются для CCU-DRM (сухой риформинг метана с интегрированным улавливанием CO_2). K_2CO_3 -допированный Li_4SiO_4 в сочетании с Ni-катализатором обеспечивает стабильное соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1 \pm 0.05$ на стадии до проскока CO_2 , а продолжительность процесса увеличивается в 1.6 раза при циклических операциях. Синергетические эффекты между Li_4SiO_4 и катализатором промоутируют дегидрирование CH_4 и конверсию CO_2 , предотвращая коксообразование [45].

CaO-NaAlO_2 бифункциональные сорбенты-катализаторы для интегрированного процесса CaL-RB (кальциевое петлевание – обратная реакция Будуара) демонстрируют 90% эффективность циклической конверсии CO_2 в CO через газификацию биоугля. NaAlO_2 , производный от Na_2CO_3 и оксида алюминия, обеспечивает каталитическую активность, инертность к золе биомассы и сопротивление спеканию, преодолевая ограничения обычных щелочно-карбонатных катализаторов [46].

Структурированные кооперативные бифункциональные материалы, содержащие высокотемпературный сорбент и катализатор, могут быть изготовлены в виде монолитных контакторов для эффективной интеграции улавливания и конверсии CO_2 в одном реакторе при сохранении каталитической активности, сопоставимой с традиционными дегидрирующими катализаторами.

6. Техничко-экономические аспекты

Экономическая целесообразность силикатных сорбентов определяется стоимостью материалов, синтеза, энергопотребления при регенерации и долговечности. Литиевые соединения (Li_2CO_3 , LiOH) значительно дороже натриевых и калиевых аналогов из-за ограниченности ресурсов лития и растущего спроса со стороны аккумуляторной промышленности. Натрий примерно в 1000 раз более распространен, что делает Na_4SiO_4 и Na_2SiO_3 экономически привлекательными для крупномасштабных применений [47].

Валоризация промышленных отходов как источников кремния представляет собой стратегию «двойного выигрыша», одновременно снижающую стоимость сорбентов и решающую проблему обращения с отходами. Исследования демонстрируют, что получение силикатов из биомассы и сельскохозяйственных отходов (рисовая шелуха, рисовая солома, багасса, зола биомассы) снижает выбросы парниковых газов на 60-62% по сравнению с коммерческими силикатами и сокращает стоимость активатора на 50-70% [47].

Энергетическая эффективность регенерации сорбента является критическим фактором, определяющим операционные расходы систем улавливания CO_2 . Расчетная потребность в тепле для регенерации полиэтиленмин/силикатных сорбентов составляет ~ 2.46 ГДж/т CO_2 , что значительно ниже эталонного показателя для систем на основе моноэтаноламина (МЭА) в 3.9 ГДж/т CO_2 и оптимизированных МЭА-систем в 3.3 ГДж/т CO_2 [48]. Энергетические требования зависят от рабочей емкости сорбента, теплоты адсорбции, адсорбции влаги и степени рекуперации тепла, причем последние два фактора оказывают наиболее существенное влияние.

Интеграция установок улавливания CO_2 с промышленными источниками отходящего тепла может драматически улучшить экономику процесса. Для цементного завода с 90% степенью улавливания требуется приблизительно 70 МВт_тепл для процесса улавливания CO_2 , при этом использование доступного отходящего тепла предприятия может обеспечить эти потребности, снижая стоимость улавливания CO_2 с 84.7 €/т до 48.0 €/т для МЭА-процесса и с 62.2 €/т до 35.6 €/т для твердофазных аминных сорбентов при максимальной рекуперации тепла. Интеграция установки улавливания с нефтеперерабатывающим заводом при степени улавливания $\sim 60\%$ потребует всего доступного остаточного тепла предприятия, однако значительное количество тепла может быть рекуперировано из установки улавливания для снабжения системы централизованного теплоснабжения. Системы рекуперации отходящего тепла в процессах улавливания CO_2 на основе аминов демонстрируют энергетическую

экономии от 12% до 24%, причем каскадные системы превосходят одноступенчатые системы на 50%. Для твердых сорбентов более низкие температуры регенерации открывают возможности для использования низкопотенциальных источников тепла, включая геотермальную энергию, промышленное отходящее тепло и концентрированную солнечную энергию [49].

Циклическая стабильность напрямую определяет экономическую эффективность сорбентов, поскольку частота замены существенно влияет на общие затраты. Недавние исследования демонстрируют, что оптимальное время замены сорбента зависит от баланса между уменьшающимися удельными затратами на сорбент и возрастающими капитальными и эксплуатационными расходами [50]. Для сорбентов, демонстрирующих 50% потерю емкости после одного года, оптимальная периодичность замены составляет ежегодно, тогда как для сорбентов с 10% потерей емкости оптимум составляет трехлетние интервалы.

Для достижения экономической конкурентоспособности силикатных сорбентов на рынке улавливания CO_2 необходимо одновременное улучшение по нескольким направлениям. Приоритетные области включают:

(1) разработку высокостабильных составов с циклической стабильностью >200-500 циклов при минимальной деградации емкости;

(2) оптимизацию температур регенерации для эффективной интеграции с промышленными источниками отходящего тепла ($600-800^\circ\text{C}$ для высокотемпературных процессов, $<120^\circ\text{C}$ для низкотемпературных систем);

(3) масштабирование производства сорбентов с использованием отходов как источников кремния для снижения материальных затрат на 70-90%;

(4) развитие модульных, масштабируемых конфигураций процессов для снижения капитальных затрат;

(5) интеграцию с возобновляемыми источниками энергии и схемами ICCU для минимизации энергетического штрафа и создания добавленной стоимости.

Использование промышленных отходов, таких как летучая зола [12, 35], металлургические шлаки [27, 32] и отработанные литий-ионные аккумуляторы [18, 33], в качестве прекурсоров позволяет снизить общую стоимость производства сорбентов в 3-20 раз. Данный экономический механизм основан на отказе от дорогостоящих высокочистых реагентов и использовании полезных примесей (например, Al, Fe, Ca), которые в отходах выступают в роли естественных допантов, повышающих структурную стабильность и предотвращающих спекание без дополнительных затрат на обработку [32, 42].

7. Вызовы и ограничения

Несмотря на выдающиеся характеристики, силикатные сорбенты сталкиваются с рядом фундаментальных и практических вызовов, которые необходимо преодолеть для широкого промышленного применения.

Формирование плотного карбонатного слоя (Li_2CO_3 для литиевых силикатов) на поверхности частиц создает существенный диффузионный барьер для переноса CO_2 и ионов $\text{Li}^+/\text{O}^{2-}$ к внутренним реакционным центрам. Этот эффект является основной причиной, по которой практическая сорбционная емкость (20-35 масс. %) не достигает теоретической (36.7 масс.%). Диффузионно-контролируемая стадия значительно замедляет общую кинетику сорбции, особенно при более низких концентрациях CO_2 [51].

Стратегии преодоления включают наноструктурирование, допирование щелочными карбонатами, оптимизацию морфологии. Высокие рабочие температуры ($500-850^\circ\text{C}$) и многократные термические циклы приводят к спеканию частиц Li_4SiO_4 , росту кристаллитов и снижению удельной поверхности. Спекание ухудшает доступность активных центров и замедляет кинетику сорбции. Особенно чувствительны к спеканию материалы с высоким содержанием щелочных карбонатов-допантов. Добавление термически стабильных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) в качестве структурных стабилизаторов может подавить спекание. Ti-допирование, формирующее вторую фазу, эффективно предотвращает агломерацию и сохраняет структурную целостность в течение многих циклов.

Реальные промышленные дымовые газы содержат примеси (SO_2 , NO_2 , H_2O , O_2), которые могут взаимодействовать с силикатными сорбентами и влиять на их производительность [52].

Li_4SiO_4 необратимо реагирует с SO_2 с образованием Li_2SO_4 , что снижает сорбционную емкость по CO_2 . Активационная энергия сульфатации в кинетически контролируемой стадии (7.5 кДж/моль) значительно ниже, чем для сорбции CO_2 (13.9-27.1 кДж/моль), что означает, что Li_4SiO_4 легко сульфатируется. Присутствие O_2 ускоряет сульфатацию. Поэтому необходима предварительная очистка дымовых газов от SO_2 перед улавливанием CO_2 [53].

Для некоторых силикатов (Na_2SiO_3) водяной пар резко увеличивает сорбционную емкость при низких температурах за счет формирования бикарбонатов. Для Li_4SiO_4 влага может как положительно, так и отрицательно влиять на сорбцию в зависимости от условий [54].

Для применения в реакторах с псевдоожиженным или движущимся слоем сорбенты должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы выдерживать истирание и атритцию. Нанопорошки и агрегаты с низкой прочностью подвержены распаду и образованию пыли, что приводит к потерям материала и проблемам с эксплуатацией. Формование сорбентов в гранулы, экструдаты или структурированные монолиты с использованием связующих (силикаты, оксиды алюминия) улучшает механические свойства. Однако добавление инертных связующих снижает массовую долю активного сорбента и общую сорбционную емкость на единицу массы композита [55].

8. Перспективы и будущие направления исследований

Будущие разработки силикатных сорбентов направлены на создание многофункциональных материалов, сочетающих сорбционные, каталитические и структурные функции в иерархически организованной архитектуре. Интеграция наноструктурированных активных центров в мезо- и макропористых матрицах обеспечит оптимальное сочетание высокой удельной поверхности и достаточной механической прочности.

Бифункциональные сорбенты-катализаторы для ICCU представляют трансформационную возможность перехода от простого улавливания к одновременной конверсии CO_2 в ценные химические продукты, замыкая углеродный цикл [56]. Рациональный дизайн таких материалов требует оптимизации пространственного распределения и близости сорбционных и каталитических центров, что может быть достигнуто методами атомно-слоевого осаждения, темплатного синтеза и 3D-печати.

Применение квантово-химических расчетов (DFT, *ab initio*) для предсказания энергии адсорбции, барьеров диффузии и оптимальных составов допирования открывает возможности направленного дизайна сорбентов с заданными свойствами. Расчеты могут идентифицировать наиболее перспективные комбинации допантов до экспериментального синтеза, значительно ускоряя разработку [57].

Машинное обучение на основе больших массивов данных о сорбционных характеристиках различных материалов может выявить неочевидные корреляции между составом, структурой, условиями синтеза и производительностью, предложить новые материальные решения и оптимизировать процессы. Интеграция экспериментальных, вычислительных и ML-подходов в замкнутый цикл ускоренной разработки может революционизировать область CO_2 -сорбентов.

Большинство исследований силикатных сорбентов выполнено на лабораторном масштабе (миллиграммы-граммы материала). Для промышленного применения необходимо масштабирование синтеза до тонн при сохранении качества и воспроизводимости характеристик. Использование непрерывных процессов синтеза (вращающиеся печи, флюидизированные реакторы) вместо периодических может решить эту задачу.

Пилотные и демонстрационные установки в реальных промышленных условиях (цементные заводы, сталелитейные комбинаты, водородные установки) критически важны для валидации технологии, оценки долгосрочной стабильности (тысячи циклов), влияния реальных примесей и технико-экономической эффективности. Проекты EU H2020 Setcap, Ascent и Stepwise уже демонстрируют высокотемпературные сорбенты в промышленных приложениях для улавливания CO_2 .

Заключение

Силикатные сорбенты на основе щелочных металлов представляют высокоперспективный класс материалов для высокотемпературного улавливания CO_2 , сочетающий высокую сорбционную емкость, умеренные температуры регенерации и потенциально хорошую циклическую стабильность. Литиевые силикаты, особенно Li_4SiO_4 ,

демонстрируют лучшие характеристики среди щелочных силикатов с теоретической емкостью 36.7 масс. % и оптимальной рабочей температурой 550-650°C. Наноструктурирование и допирование щелочными карбонатами и металлами эффективно преодолевают фундаментальные ограничения, связанные с диффузией через продуктовый слой и спеканием.

Натриевые силикаты предлагают экономически привлекательную альтернативу благодаря существенно более низкой стоимости и доступности натриевого сырья, хотя их сорбционные характеристики требуют дальнейшей оптимизации. Калиевые силикаты находят нишевые применения как связующие и промоторы в композитных сорбентах.

Методы синтеза из промышленных отходов (летучая зола, металлургические шлаки, отработанные аккумуляторы) значительно снижают стоимость производства сорбентов (в 3-20 раз) и способствуют циркулярной экономике. Комплексная характеристика с использованием XRD, SEM, TGA, TPD и спектроскопических методов необходима для установления взаимосвязей структура-свойство и направленной разработки.

Для установления четкой взаимосвязи «структура – свойство» необходим комплексный подход: метод РФА (XRD) используется для контроля фазовой чистоты и кристаллических переходов [4, 21], СЭМ (SEM) позволяет визуализировать эволюцию морфологии (например, формирование нанолистов или пористых сфер), определяющую доступность газа к активным центрам [13, 14, 15], а ТГА (TGA) обеспечивает количественную оценку сорбционной емкости и долгосрочной циклической стабильности в реальных термических условиях [10, 30].

Промышленные применения силикатных сорбентов охватывают улавливание CO₂ из высокотемпературных потоков цементной, сталелитейной и энергетической промышленности, а также интегрированные процессы улавливания и конверсии CO₂ в ценные продукты (ICCU). Бифункциональные сорбенты-катализаторы представляют трансформационную возможность для эффективной утилизации CO₂.

Основные вызовы включают диффузионные ограничения, спекание, чувствительность к примесям (SO₂) и необходимость масштабирования. Будущие направления исследований сфокусированы на разработке многофункциональных иерархически структурированных материалов, применении вычислительных методов и машинного обучения для направленного дизайна, демонстрации технологии в промышленном масштабе и интеграции с возобновляемыми источниками энергии.

При успешном решении текущих вызовов силикатные сорбенты могут стать ключевой технологией для глубокой декарбонизации энергоемких промышленных секторов и достижения целей по климатической нейтральности в ближайшие десятилетия. Комбинация фундаментальных исследований механизмов, инновационных подходов к синтезу и модификации материалов, и промышленной демонстрации проложит путь к широкомасштабному применению этих перспективных материалов для улавливания и утилизации CO₂.

Список литературы

1. Carbon capture and storage (CCS): the way forward / M. Bui et al // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11. – P. 1062-1176. <https://doi.org/10.1039/C7EE02342A>.
2. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal / C. Hepburn et al // *Nature*. – 2019. – Vol. 575. – P. 87-97. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6>.
3. The role of alkaline/alkaline earth metal oxides in CO₂ capture: a concise review / E. Victor et al. // *Journal of Energy Research and Reviews*. – 2021. – Vol. 9, № 3. – P. 4-64. <https://doi.org/10.9734/jenrr/2021/v9i330235>.
4. Effect of a Li₂SiO₃ phase in lithium silicate-based sorbents for CO₂ capture at high temperatures / Y.M. Kwon et al // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – Vol. 214. – P. 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.073>.
5. Li₄SiO₄-based sorbents from expanded perlite for high-temperature CO₂ capture / S. Ni et al // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 410. – Art. 128357. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128357>.
6. Reaction mechanism and kinetics of the sulfation of Li₄SiO₄ for high-temperature CO₂ adsorption / W. Yuan et al // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 28. – P. 9386-9394. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02528>.

7. Adsorption mechanism of CO₂ on the single atom doped or promoted Li₄SiO₄ (010) surface from first principles / C. Zhang et al // Computational and Theoretical Chemistry. – 2021. – Vol. 1205. – Art. 113424. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113424>.
8. Kinetic model for CO₂ capture by lithium silicates / A. Wallace et al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, № 37. – P. 20506-20515. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04230>.
9. Recent progress and prospects of Li–CO₂ batteries: mechanisms, catalysts and electrolytes / Y. Jiao et al // Energy Storage Materials. – 2021. – Vol. 34. – P. 148-170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.09.014>.
10. Adsorption and desorption equilibrium of Li₄SiO₄-based sorbents for high-temperature CO₂ capture / S. Chen et al // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 429. – Art. 132236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132236>.
11. Scalable synthesis of Li₄SiO₄ sorbent from novel low-cost orthoclase mineral for CO₂ capture / Y. Hu et al // Fuel. – 2022. – Vol. 324. – Art. 124492. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124492>.
12. Harnessing ash for sustainable CO₂ absorption: current strategies and future prospects / W.Y. Wu et al // Chemistry – An Asian Journal. – 2024. – Vol. 19, № 12. – Art. e202400180. <https://doi.org/10.1002/asia.202400180>.
13. Enhanced high-temperature cyclic CO₂ capture on Li₄SiO₄ sorbent from two-dimensional SiO₂ nanomeshes / A. Guo et al // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 485. – Art. 149943. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149943>.
14. Lithium silicate nanosheets with excellent capture capacity and kinetics with unprecedented stability for high-temperature CO₂ capture / R. Belgamwar et al // Chemical Science. – 2021. – Vol. 12, № 13. – P. 4825-4835. <https://doi.org/10.1039/D0SC06843H>.
15. Hydrothermal-calcination synthesis of lithium orthosilicate microspheres for high-temperature CO₂ capture / X. Wang, et al // Carbon Capture Science & Technology. – 2024. – Vol. 13. – Art. 100303. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100303>.
16. Textural properties determined CO₂ capture of tetraethylenepentamine loaded SiO₂ nanowires from α-sepiolite / J. Ouyang et al // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 337. – P. 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.109>.
17. Gibrinye materialy na osnove proizvodnyh grafena i porfirinovyyh metall-organicheskikh karkasov / V.V. Arslanov, i dr. // Uspehi himii. – 2019. – T. 88, № 8. – S. 775-799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>. (In Russian).
18. Synthesis of high-performance Li₄SiO₄ sorbent for CO₂ capture using Li₂CO₃ extracted from spent lithium batteries / Y. Tan et al // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 353. – Art. 128605. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128605>.
19. Alkali metal (Na, Cs and K) promoted hydrotalcites for high-temperature CO₂ capture from flue gas in cyclic adsorption processes / A.C. Faria et al // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 427. – Art. 131502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131502>.
20. High-temperature CO₂ capture in lithium orthosilicate packed fluidized bed: gamma ray densitometry based numerical model and its experimental validation / P.A. Dabhadre et al // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2023. – Vol. 151. – Art. 105106. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105106>.
21. Grasso M.L. CO₂ capture properties of Li₄SiO₄ after aging in air at room temperature / M.L. Grasso, P.A. Larochette, F.C. Gennari // Journal of CO₂ Utilization. – 2020. – Vol. 38. – P. 232-240. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.02.002>.
22. Performance of Li₄SiO₄ material for CO₂ capture: a review / X. Yan et al // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – Vol. 20, № 4. – Art. 928. <https://doi.org/10.3390/ijms20040928>.
23. Insights into adsorption mechanism and kinetic modeling of K₂CO₃-doped Li₄SiO₄ pellets for CO₂ capture at high temperature and low concentration / E. Stefanelli et al // Fuel. – 2025. – Vol. 380. – Art. 133161. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4877713>.
24. Elucidating the promotion of Na₂CO₃ in CO₂ capture by Li₄SiO₄ / Z. Wang, et al // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23, № 47. – P. 26696-26708. <https://doi.org/10.1039/D1CP04134E>.
25. Doped Li₄SiO₄-based sorbents for CO₂ capture at high temperature / D. Rossi et al // Atti del Convegno – XIII Congresso Nazionale AICIngeg e II Congresso Nazionale della Divisione di Chimica per le Tecnologie della SCI. – Edises Edizioni Srl, 2023. – P. 94-95.

26. From low-cost mineral to high-performance Li_4SiO_4 for solar energy storage and CO_2 capture J. Yi et al // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354. – Art. 129050. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129050>.
27. CO_2 capture utilizing Li_4SiO_4 from spent lithium-ion batteries and iron tailings offers eco-friendly benefits / T. Liao et al // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 493. – Art. 152756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152756>.
28. Gharamaleki S.B. Taking dual function materials (DFM) from the laboratory to industrial applications: a review of DFM operation under realistic integrated CO_2 capture and utilization conditions / S.B. Gharamaleki, T.R. Reina, M.S. Duyar // Progress in Energy. – 2024. – Vol. 7, № 1. – Art. 012001. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ad80f5>.
29. Molten shell-activated, high-performance, un-doped Li_4SiO_4 for high-temperature CO_2 capture at low CO_2 concentrations / K. Wang, et al // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 408. – Art. 127353. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127353>.
30. Optimization of high-temperature CO_2 capture by lithium orthosilicate-based sorbents using response surface methodology / E. Stefanelli et al // Atmosphere. – 2024. – Vol. 15, № 8. – Art. 908. <https://doi.org/10.3390/atmos15080908>.
31. Lee J.S. Enhanced sorption cycle stability and kinetics of CO_2 on lithium silicates using the lithium ion channeling effect of TiO_2 nanotubes / J.S. Lee, C.T. Yavuz // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56, № 12. – P. 3413-3417. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04918>.
32. High-performance Li_4SiO_4 sorbents prepared from solid waste for CO_2 capture / C. Zhang et al // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 326. – Art. 124730. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124730>.
33. Niu B. Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries / B. Niu, J. Xiao, Z. Xu // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 439. – Art. 129678. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129678>.
34. Rodríguez-Mosqueda R. High CO_2 capture in sodium metasilicate (Na_2SiO_3) at low temperatures (30-60 °C) through the CO_2 – H_2O chemisorption process / R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, № 26. – P. 13452-13461. <https://doi.org/10.1021/jp402850j>.
35. Solid waste of fly ash toward energy-efficient CO_2 capture / L. Chen et al // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 22. – P. 8281-8293. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00657>.
36. High-temperature CO_2 capture performance and kinetic analysis of Na_4SiO_4 ceramics / C. Ling et al // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, № 22. – P. 33048-33057. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.237>.
37. Potassium silicate as low-temperature binder in 3D-printed porous structures for CO_2 separation / B. Sutens et al // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8, № 4. – P. 4116-4126. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07074>.
38. Pinto D. Mechanistic insights into the CO_2 capture and reduction on K-promoted $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by spatiotemporal operando methodologies / D. Pinto, V. van der Bom Estadella, A. Urakawa // Catalysis Science & Technology. – 2022. – Vol. 12, № 17. – P. 5349-5359. <https://doi.org/10.1039/D2CY00228K>.
39. High-temperature capture of CO_2 on Li_4SiO_4 sorbents via a simple dry ball-milling coupled with K_2CO_3 physical addition / P. Zhao, et al // Carbon Capture Science & Technology. – 2024. – Vol. 13. – Art. 100255. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100255>.
40. Zhou Y. Polymer-derived high-temperature nonoxide materials: a review / Y. Zhou, K. Lu // Advanced Engineering Materials. – 2023. – Vol. 25, № 9. – Art. 2200967. <https://doi.org/10.1002/adem.202200967>.
41. Utilizing rice husk-derived Si/C composites to enhance energy capacity and cycle sustainability of lithium-ion batteries / K. Askaruly et al // Diamond and Related Materials. – 2024. – Vol. 149. – Art. 111631. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111631>.
42. CO_2 capture using lithium-based sorbents prepared with construction and demolition wastes as raw materials / A. Hernández-Palomares et al // Materials Today Sustainability. – 2023. – Vol. 24. – Art. 100491. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100491>.
43. Wei X. Metal-organic framework for high-temperature CO_2 capture / X. Wei, D. Musikanth, S. Zhang // Energy Lab. – 2025. – Vol. 3, № 1. – Art. 240022.

44. High-purity hydrogen production by CO₂ addition for sorption-enhanced steam methane reforming at a temperature below 600°C / Y.Z. Chen et al // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63, № 14. – P. 6169-6181. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04463>.
45. Integrated high-temperature CO₂ capture and conversion over mixed CaO–NaAlO₂ bifunctional sorbent–catalyst using a passivation strategy / P. Zhao et al // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Art. 167165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167165>.
46. Performance and economic viability assessment of a novel CO₂ adsorbent for manufacturing and integration with coal power plants / A. Bellal et al // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 498. – Art. 155604. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155604>.
47. Techno-economic analysis of direct air carbon capture with CO₂ utilisation / T. Daniel et al // Carbon Capture Science & Technology. – 2022. – Vol. 2. – Art. 100025. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100025>.
48. Cyclic performance evaluation of a polyethylenimine/silica adsorbent with steam regeneration using simulated NGCC flue gas and actual flue gas of a gas-fired boiler in a bubbling fluidized bed reactor / W. Zhang et al // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2020. – Vol. 95. – Art. 102975. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.102975>.
49. On the integration of CO₂ capture technologies for an oil refinery / V. Fetisov et al // Energies. – 2023. – Vol. 16, № 2. – Art. 865. <https://doi.org/10.3390/en16020865>.
50. Optimization of a natural gas power plant with membrane and solid sorbent carbon capture systems / F.B. Soepyan et al // Carbon Capture Science & Technology. – 2024. – Vol. 10. – Art. 100165. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100165>.
51. Zhao Z. Probing lithium carbonate formation in trace-O₂-assisted aprotic Li–CO₂ batteries using in situ surface-enhanced Raman spectroscopy / Z. Zhao, Y. Su, Z. Peng // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10. – P. 5654-5660. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03272>.
52. Narayanan P. Effect of SO₂ on the CO₂ capture performance of self-supported branched poly(ethyleneimine) scaffolds / P. Narayanan, R.P. Lively, C.W. Jones // Energy & Fuels. – 2023. – Vol. 37, № 7. – P. 5257-5269. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03846>.
53. Understanding the competition between carbonation and sulfation of Li₄SiO₄-based sorbents for high-temperature CO₂ capture / W. Yuan, et al // Carbon Capture Science & Technology. – 2022. – Vol. 3. – Art. 100046. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100046>.
54. Synergistic effects of CO₂ mixing and CO₂ curing in CO₂ uptake capacity of Portland cement / N. Kim, et al // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 448. – Art. 138217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138217>.
55. Porous extruded-spheronized Li₄SiO₄ pellets for cyclic CO₂ capture / Y. Hu et al // Fuel. – 2019. – Vol. 236. – P. 1043-1049. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.072>.
56. Ahmadov R. Dual functional materials: at the interface of catalysis and separations / R. Ahmadov, S.S. Michtavy, M.D. Porosoff // Langmuir. – 2024. – Vol. 40, № 19. – P. 9833-9841. – <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03888>.
57. Evaluation of Na₂CO₃-doped MCM-48–Li₄SiO₄ adsorbent for CO₂ capture: performance and DFT mechanism / X. Wang et al // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354. – Art. 129417. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129417>.

Благодарность

Исследование проведено в рамках выполнения проекта AP26195295 финансируемого Министерством науки и высшего образования РК.

Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, І. Қуаныш^{1,3}

¹Жану проблемалары институты,
050012, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Бөгенбай батыр, 172

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
050040, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., әл-Фараби, 71

³Қазақстан-Британ техникалық университеті,
050000, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Төле би, 59

*e-mail:ergazieva_g@mail.ru

CO₂-НІ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАДА ҰСТАУҒА АРНАЛҒАН СИЛИКАТТЫ СОРБЕНТТЕР: ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ ЖӘНЕ ДАМУ БАҒЫТЫ

Сілтілік металдар негізіндегі силикатты сорбенттер өнеркәсіптік көздерден CO_2 -ні жоғары температурада ұстауға арналған материалдар ретінде қызығушылық тудыруда. Бұл шолу 500-750 °C температура аралығында CO_2 -ны тікелей ұстауға арналған литий (Li_4SiO_4), натрий (Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4) және калий силикаттарын әзірлеу мен қолданудағы заманауи жетістіктерді жүйелейді.

Литий силикаттары ең жоғары сорбциялық сыйымдылықты көрсетеді (теориялық мәні – 367 мг CO_2 /г, практикалық – 30-35 масс. %), олардың оңтайлы жұмыс температурасы 550-650 °C, ал регенерация температуралары кальцийлі аналогтармен салыстырғанда төмен (700-850 °C). Сорбция екі сатылы механизм бойынша жүреді: алдымен Li_2CO_3 және Li_2SiO_3 түзілуімен жүретін жылдам беттік реакция, кейін өнім қабаты арқылы иондардың тасымалдануымен шектелетін диффузиялық-бақыланатын саты.

Наноқұрылымдандыру және сілтілік карбонаттармен (K_2CO_3 , Na_2CO_3) легирлеу диффузияны тиімді түрде жеделдетіп, сыйымдылықтың төмендеуінсіз 200 циклге дейінгі циклдік тұрақтылықты қамтамасыз етеді. Өтпелі металдармен (Ti, Ca) легирлеу және калиймен қоса легирлеу синтерленуді тежеп, тиімді сорбцияның температуралық ауқымын кеңейтеді.

Өндірістік қалдықтарды (ұшпа күл, металлургиялық шлактар, пайдаланылған аккумуляторлар) шикізат көздері ретінде қолдану өндіріс құнын 3-20 есеге дейін төмендетеді. Перспективалы бағыттарға бифункционалды сорбент-катализаторларды әзірлеу, құрамды оңтайландыру үшін есептеуші дизайн мен машиналық оқытуды қолдану, технологияны нақты өнеркәсіптік жағдайларда көрсету, сондай-ақ жаңартылатын энергия көздерімен интеграциялау жатады. Қазіргі қиындықтар шешілген жағдайда, силикатты сорбенттер энергия сыйымды секторларды терең декарбонизациялаудың және көміртекті бейтараптыққа қол жеткізудің негізгі технологиясына айналуы мүмкін.

Түйін сөздер: Li_4SiO_4 , CO_2 -ны жоғары температурада ұстау, сорбенттер, легирлеу, наноқұрылымдандыру, циклдік тұрақтылық, интеграцияланған ұстау және конверсия.

Г.Е. Ергазиева^{1,2*}, І. Қуаныш^{1,3}

¹Institute of Combustion Problems,
050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, str. Bogenbay batyr, 172

²Al-Farabi Kazakh National University,
050040, Republic of Kazakhstan, Almaty, str. al-Farabi, 71

³Kazakh-British Technical University,
050000, Republic of Kazakhstan, Almaty, str. Tole bi, 59

*e-mail: ergazieva_g@mail.ru

SILICATE SORBENTS FOR HIGH-TEMPERATURE CO_2 CAPTURE: CURRENT STATE AND FUTURE PERSPECTIVES

Alkali metal-based silicate sorbents are attracting increasing attention as promising materials for high-temperature CO_2 capture from industrial sources. This review systematizes recent advances in the development and application of lithium (Li_4SiO_4), sodium (Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4), and potassium silicates for direct CO_2 capture at temperatures of 500-750 °C. Lithium silicates exhibit the highest sorption capacity (theoretical value of 367 mg CO_2 g⁻¹ and practical values of 30-35 wt.%), with an optimal operating temperature range of 550-650 °C and lower regeneration temperatures (700-850 °C) compared to calcium-based analogues. Sorption proceeds via a two-step mechanism: a rapid surface reaction forming Li_2CO_3 and Li_2SiO_3 , followed by a diffusion-controlled stage limited by ion transport through the product layer. Nanostructuring and doping with alkali carbonates (K_2CO_3 , Na_2CO_3) effectively accelerate diffusion and improve cyclic stability to up to 200 cycles without capacity loss. Doping with transition metals (Ti, Ca) and co-doping with potassium suppress sintering and broaden the temperature window for efficient sorption. The use of industrial wastes (fly ash, metallurgical slags, spent batteries) as precursor sources reduces production costs by 3-20 times. Promising research directions include the development of bifunctional sorbent-catalysts, the application of computational design and machine learning for composition optimization, demonstration of the technology under real industrial conditions, and integration with renewable energy sources. If current challenges are addressed, silicate sorbents may become a key technology for deep decarbonization of energy-intensive sectors and for achieving carbon neutrality.

Key words: Li_4SiO_4 , high-temperature CO_2 capture, sorbents, doping, nanostructuring, cyclic stability, integrated capture and conversion.

Сведения об авторах

Гаухар Ергазиевна Ергазиева* – к.х.н., профессор, Институт проблем горения, заведующий лабораторией каталитических процессов, Алматы, Казахстан; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9464-5317>.

Инжу Куаныш — инженер, Институт проблем горения, PhD докторант, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан; e-mail: inzhu.2017@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-1773-2405>.

Авторлар туралы мәліметтер

Гаухар Ергазиевна Ергазиева* — х.ғ.к., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9464-5317>.

Инжу Куаныш — инженер, Жану проблемалары институты, PhD докторант, Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан; e-mail: inzhu.2017@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-1773-2405>.

Information about the authors

Gaukhar Yergaziyevea* — c.c.s., Professor, Institute of Combustion Problems, Head of the Catalytic Processes Laboratory, Almaty, Kazakhstan; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9464-5317>.

Inzhu Kuanysh — Engineer, Institute of Combustion Problems, PhD student, Kazakh-British Technical University Almaty, Kazakhstan; e-mail: inzhu.2017@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-1773-2405>.

Поступила в редакцию 26.01.2026

Поступила после доработки 27.02.2026

Принята к публикации 02.03.2026

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1\(21\)-81](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-1(21)-81)

МРНТИ: 31.15.01



Д.Р. Мулдаш*, А.Р. Кажмуратов, Ж.Т. Кули, А.Ж. Байменов, С. Азат

Satbayev University,

050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

*e-mail: muldashevdiyas@gmail.com

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ И СТРУКТУРУ МАХ-ФАЗЫ

Аннотация: В данной научной работе исследовано влияние наноразмерных добавок элементарного кремния (nSi) и диоксида кремния (SiO_2) на процессы твердофазного синтеза МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Синтез осуществляли из порошковых смесей состава $2Ti/TiC/Al$ с введением 1 и 3 мас.% кремнийсодержащих добавок. Подготовка шихты включала механоактивацию в планетарной шаровой мельнице в течение 24 часов, обеспечивающую повышение реакционной способности исходных компонентов, после чего проводили реакционное спекание при температуре $1400^\circ C$ в атмосфере аргона. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что введение nSi и SiO_2 оказывает существенное влияние на фазовый состав, дефектность и морфологию синтезируемых материалов, а также на кинетику фазообразования. Показано, что добавка 1 мас.% nSi способствует формированию более однородной МАХ-фазной структуры Ti_3AlC_2 и снижению доли остаточного TiC за счёт интенсификации диффузионных процессов. Введение SiO_2 приводит к формированию дефектной и пористой структуры с возможным участием оксидных компонентов, что может ограничивать полноту образования целевой фазы. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования кремнийсодержащих добавок для направленного управления структурой и свойствами материалов на основе МАХ-фаз в процессе низкотемпературного твердофазного синтеза и оптимизации их эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: МАХ-фаза, Кремний, Рисовая шелуха, Диоксид кремния, МХеке.

1 ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы (соединения вида $Mn+1AX_n$) представляют собой тройные слоистые соединения, обладающие уникальным сочетанием металлических и керамических свойств.

©Д.Р. Мулдаш, А.Р. Кажмуратов, Ж.Т. Кули, А.Ж. Байменов, С. Азат, 2026