

УДК 628.316; 544.723
DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4627
Шифр специальности ВАК: 1.6.21

Оценка сорбционных свойств биоуглей, полученных методом гидротермального ожижения из тростника обыкновенного (*Phragmites australis*)

Н.А. Муравьева[✉], Ю.В. Куликова, О.О. Бабич

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Высшая школа живых систем),
Россия, г. Калининград

[✉]natahlie98@gmail.com

Аннотация. *Актуальность* работы обуславливается необходимостью использования инновационного для нашей страны метода термохимической конверсии влажной биомассы и органических отходов – гидротермального ожижения. В данной работе уделяется внимание дальнейшему применению побочного продукта процесса – твердого угольного остатка (биоугля). Полученные твердые остатки предлагается использовать в качестве сорбентов. *Цель:* оценка сорбционных свойств угольных остатков процесса гидротермального ожижения тростника обыкновенного, а также подбор методов их активации. *Объект:* уголь, полученный методом гидротермального ожижения растительной биомассы – тростника обыкновенного (*Phragmites australis*). *Методы:* гидротермальное ожижение, химическая активация перекисью водорода и парогазовая активация угольных сорбентов, оценка сорбционной емкости по метиленовому синему, элементный анализ, изучение пористой структуры путем сорбции азота. *Результаты.* Выход сорбента при активации составил 45 и 30 % при химической активации и 91 % при парогазовой; максимальная сорбционная емкость по метиленовому синему 18,4 мг/г была достигнута за счет хемосорбции для образца после активации угля перекисью в присутствии серной кислоты. Максимальная площадь поверхности по методу Брунаэра, Эммета и Теллера (18,47 м²/г) и суммарный объем пор (0,186 см³/г) были достигнуты для образца после парогазовой активации. Исходя из результатов оценки пористой структуры, открыта мезопористая структура полученных углей. Полученные угли показали сорбционные свойства, не уступающие сорбционным свойствам похожих дешевых сорбентов из отходов. Доказана возможность использования полученных сорбентов для решения экологических задач, в том числе для очистки сточных вод.

Ключевые слова: сорбенты, гидротермальное ожижение, биоуголь, активация сорбентов, тростник обыкновенный (*Phragmites australis*), сорбционные свойства

Благодарности: Исследование было поддержано из средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» БФУ им. И. Канта, научный проект № 123110800173-7.

Для цитирования: Муравьева Н.А., Куликова Ю.В., Бабич О.О. Оценка сорбционных свойств биоуглей, полученных методом гидротермального ожижения из тростника обыкновенного (*Phragmites australis*) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 1. – С. 7–17. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4627

UDC 628.316; 544.723
DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4627

Evaluation of sorption properties of biochar produced by hydrothermal liquefaction of *Phragmites australis*

N.A. Muravieva[✉], Yu.V. Kulikova, O.O. Babich

Immanuel Kant Baltic Federal University (Higher School of Living Systems), Kaliningrad, Russian Federation

[✉]natahlie98@gmail.com

Abstract. Relevance. The need to use an innovative method of thermochemical conversion of wet biomass and organic waste – hydrothermal liquefaction. This paper focuses on the further application of the by-product of the process – solid coal residue (biochar). The obtained solid residue is proposed to be used as sorbent. **Aim.** To evaluate the sorption capacity of carbon residues from hydrothermal liquefaction of common reed, as well as to select methods for their activation. **Object.** Hydrochar produced by hydrothermal liquefaction from plant biomass – common reed (*Phragmites australis*). **Methods.** Hydrothermal liquefaction, chemical activation of hydrochar sorbents by hydrogen peroxide and vapor-gas activation, sorption capacity by methylene blue, elemental analysis, specific surface area measurement by the Brunauer, Emmett and Teller method, nitrogen sorption-desorption at 77 K. **Results.** Sorbent yield during activation was 45 and 30% with chemical activation and 91% with steam-gas activation. The maximum sorption capacity for methylene blue of 18.4 mg/g was achieved due to chemisorption for the sample after carbon activation with peroxide in the presence of sulphuric acid. The maximum BET surface area (18.47 m²/g) and total pore volume (0.186 cm³/g) were achieved for the sample after gas-vapor activation. Based on the results of porous structure evaluation, the mesoporous structure of the obtained coals was discovered. The obtained coals showed sorption properties as good as those of similar cheap waste sorbents. The authors have proved the possibility of using the obtained sorbents for solving environmental problems, including wastewater treatment.

Keywords: sorbents, hydrothermal liquefaction, biochar, sorbent activation, common reed (*Phragmites australis*), sorption properties

Acknowledgements: This research was supported by funds provided through the Russian Federal Academic Leadership Program “Priority 2030” at the Immanuel Kant Baltic Federal University, project number 123110800173-7.

For citation: Muravieva N.A., Kulikova Yu.V., Babich O.O. Evaluation of sorption properties of biochar produced by hydrothermal liquefaction of *Phragmites australis*. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 1, pp. 7–17. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4627

Введение

Куршский залив является самой крупной мелководной лагуной Балтийского моря. На его берегах произрастают тростник обыкновенный, камыш озерный, рогоз узколистный и другие растения. Основной проблемой Куршского залива является высокое содержание биогенных элементов в воде, по уровню их содержания данный водоем относится к гипертрофному типу. В свою очередь это приводит к ежегодному цветению водоема, за счет массового развития цианобактерий. Прибрежная растительность поглощает часть биогенных элементов в течение своей жизнедеятельности, способствуя самоочищению водоема, но после гибели и увядания растений биогенные элементы высвобождаются обратно в окружающую среду. Своевременное изъятие биомассы позволит решить данную проблему, при этом может быть получено сырье богатое углеродом [1].

Основным растением, произрастающим в Куршском заливе, является тростник обыкновенный (*Phragmites australis*). Его урожайность составляет от 3 до 30 т/год. Обычно он используется в качестве строительного материала, топлива, корма для животных, а также для производства целлюлозы [1, 2]. Кроме того, О.П. Мансуров и др. [3] предложили способ использования тростника в качестве сырья для производства этанола. Помимо этого, Ф. Гаспар и др. [4] предложили использовать тростник в качестве компонента для теплоизоляционного материала.

Жиляевой А.В. и др. [5] доказано, что тростник является относительно хорошим нефтесорбентом. Так, нефтепоглощение его сечки составляет 2,7–6,1 г/г, что выше, чем у других видов растений.

В ряде работ для повышения сорбционной емкости биомассу тростника подвергают пиролизу с получением угольных сорбентов. Сорбенты, полученные Н.А. Соколовой и др. [6] из тростника, обладали высокой нефтеемкостью на уровне от 2,8 до 5,1 г НП/г сорбента, высокой гидрофобностью и низкой плотностью, что позволило использовать их для сбора нефтяных разливов с водной поверхностью.

В.А. Уколов и др. [7] предложили сорбент на основе стебля тростника, полученный в процессе гидролиза раствором лимонной кислоты и дальнейшего пиролиза (500 °С, 1 час). Удельная адсорбционная поверхность таких углей не превышала 1,083 м²/г, что свидетельствует о необходимости поиска более эффективной технологии получения сорбента на основе тростника.

Интересен опыт получения сорбентов в процессе гидротермального оживления –термохимической конверсии, протекающем в водной фазе, находящейся в субкритическом состоянии (t=100–300 °С Р=3–24 МПа). Этот метод нацелен на получение жидкой нефтеподобной фракции из влажной биомассы, в качестве побочного продукта образуется биоуголь. Уголь, полученный в процессе гидротермальной конверсии растительного сырья чаще всего используется в качестве сорбента. Ф. Гюлеч и др. [8] провели сравнение сорбционных свойств угольной фазы, полученной при гидротермальной конверсии и пиролизе. Так было доказано, что угли из древесных опилок, полученные при гидротермальном оживлении, имели суммарную сорбционную емкость в 3,5 раза выше, чем твердая фаза от процесса пиролиза.

М. Дудзяк и др. [9] провел сравнение сорбционных свойств углей из высушенного осадка сточных вод и соломы, полученных методом гидротермального ожижения (ГТО); площадь поверхности сорбентов составила 40,84 и 1,67 м²/г.

ГТО является перспективным методом получения сорбентов, при этом важную роль в формировании пористой структуры углей играет температура и продолжительность процесса, а также тип используемого сырья [10].

Г. Ванг и др. [11] исследовали влияние температуры и продолжительности процесса гидротермальной карбонизации лигнинсодержащей биомассы на выход и свойства полученных углей. Температура процесса варьировалась от 200 до 300 °С, время – от 30 до 120 минут. Выход угля снижался с повышением температуры, продолжительность процесса не сильно влияла на выход угля. С ростом температуры снижается общая площадь поверхности и суммарный объем пор, но при этом отмечается повышение среднего диаметра пор. ИК-анализ показал, что наименьшее количество функциональных групп в углях наблюдается при температуре 240 °С, 60 минут [11].

Анализ литературных данных показал, что угли, полученные методом ГТО, хорошо справляются с очисткой воды от различных красителей (эффективность очистки воды от метиленового синего – от 35 до 100 %, метилового оранжевого – от 54 до 96 %, метилового красного – от 61 до 99 %) [12], нефтей [13], ионов тяжелых металлов [14], а также некоторых лекарственных средств [15, 16].

Таким образом, получение сорбентов из биомассы тростника в процессе ГТО является инновационным направлением, т. к. позволяет использовать побочные продукты получения жидкого биотоплива для решения важных экологических задач. Вовлечение угольной фракции в хозяйственный оборот обеспечит повышение степени конверсии биомассы в товарные продукты и позволит минимизировать углеродный след хозяйственной деятельности человека [17]. Но важной технологической задачей на пути использования тростника для получения сорбентов является определение оптимальных параметров процесса ГТО, а также методов активации и кондиционирования получаемого угольного остатка, что позволило сформулировать следующую цель исследования: оценка сорбционных угольных остатков процесса гидротермального ожижения тростника обыкновенного, а также подбор методов их активации.

Материалы и методы

Материалы

Твердый угольный остаток был получен из тростника обыкновенного (*Phragmites australis*

(Cav.) Trin. Ex Steud.), собранного осенью 2022 г. на территории Калининградской области.

После доставки собранную растительность высушивали при комнатной температуре, измельчали ножницами до размера 1–2 см, досушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 40 °С и загружали в реактор автоклавного типа. Температура процесса составила 260 °С, время выдержки – 20 минут, масса сухого вещества – 10 г, масса воды – 100 г, давление – около 5 МПа.

По завершении процесса, реактор охлаждали, смесь фильтровали, твердый остаток промывали дихлорметаном и высушивали при температуре 105±2 °С, а жидкую часть делили на гидрофильную (водный раствор) и гидрофобную (раствор нефти) части.

Активация твердого угольного остатка

Активацию твердого угольного остатка проводили тремя способами. При активации первым способом уголь кипятили в присутствии 30 % раствора пероксида водорода, в соотношении твердое вещество:жидкость=1:10. Кипячение проводили в течение 30 минут.

При активации вторым способом уголь кипятили в присутствии 30 % раствора пероксида водорода с добавлением 10 %-раствора серной кислоты в соотношении уголь:пероксид водорода:серная кислота=1:5:5.

При активации третьим способом уголь загружали в металлический реактор, продували реактор азотом, обеспечивали аноксидные условия и проводили термическую обработку при температуре 250 °С в течение двух часов.

Для доочистки угля от минеральных солей уголь, подвергшийся парогазовой активации, направлялся на диализ. Диализ проводился с использованием диализного мешка с пористостью 14 кДа против дистиллированной воды в течение 24 часов при постоянном перемешивании.

Методы анализа полученных сорбентов

Перед проведением активации уголь взвешивался, после активации уголь высушивался при температуре 105 °С и взвешивался. По разности массы определялся выход сорбентов.

Воду, полученную после диализа, оценивали по следующим параметрам:

- содержание сухих веществ по ГОСТ 18164-72. «Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка»;
- содержание ионов хлора по ГОСТ 4245-72. «Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов».

Сорбционную емкость по метиленовому синему оценивали с использованием фотометрического

метода, описанного в ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия».

Элементный анализ тростника и угля из него проводился с использованием элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Лангенсельболд, Германия) CHNS на основе площади хроматографических пиков N_2 , CO_2 , H_2O и SO_2 .

Анализ пористой структуры углей проводили на анализаторе поверхности и размера пор NOVA-1200e, использующем принцип сорбции газа образцом при температуре жидкого азота. Измеряемой величиной является давление газа в ячейке с образцом. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамическом газовом потоке. После очистки в ячейку с образцом добавляется небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого адсорбируются на поверхности образца, образуя монослой. По изменению давления адсорбата можно судить о количестве сорбированного газа, следовательно, и об удельной поверхности образца, определяемой по методу БЭТ (низкотемпературная адсорбция азота – метод Брунауэра, Эммета и Теллера). На приборе определяют следующие сорбционные параметры:

- удельная поверхность пор по методу БЭТ;
- предельный объем адсорбционного пространства;
- объем микропор по методу DR (метод Дубинина–Радushкевича);
- характеристическая энергия адсорбции;
- полуширина микропор.

Для объективной оценки сорбционных свойств углей полученные результаты сравнивались с литературными данными.

Результаты и обсуждение

Активация и кондиционирование угля

На первом этапе исследования была проведена оценка различных методов активации. Описание

технологии активации представлено в разделе «Активация твердого угольного остатка», результаты изменения массы углей при реализации различных методов активации представлены в табл. 1.

Таблица 1. Выход угля из тростника при применении различных методов активации

Table 1. Hydrochar yield from reed by different activation methods

Сорбент/Sorbent	Шифр Code	Выход угля Hydrochar yield, %
Сорбент, полученный из тростника методом гидротермального ожижения и активированный 30 %-раствором пероксида водорода Sorbent obtained from reed by hydrothermal liquefaction and activated with 30% hydrogen peroxide solution	Гидроуголь (акт. H_2O_2) Hydrochar (act. H_2O_2)	45,0±3,0
Сорбент, полученный из тростника методом гидротермального ожижения и активированный 30 %-раствором пероксида водорода в присутствии 30 %-раствора серной кислоты Sorbent obtained from reed by hydrothermal liquefaction and activated with 30% hydrogen peroxide solution in the presence of 30% sulfuric acid solution	Гидроуголь (акт. $H_2O_2+H_2SO_4$) Hydrochar (act. $H_2O_2+H_2SO_4$)	30,0±2,0
Сорбент, полученный из тростника методом гидротермального ожижения и активированный в герметично закрытом реакторе при температуре 250 °С. Крышка реактора и сам реактор были обработаны потоком азота Sorbent obtained from reed by hydrothermal liquefaction and activated in a hermetically sealed reactor at 250°C. The reactor lid and the reactor itself were treated with nitrogen flow	Гидроуголь (пар.-газ. акт., 250 °С, 2 ч) Hydrochar (steam-gas, 250°C, 2 h)	91,0±3,2

На рис. 1 показан общий вид сорбентов, полученных с применением различных методов активации.



a/a



б/б



в/в

Рис. 1. Активированные сорбенты: а) гидроуголь (акт. H_2O_2); б) гидроуголь (акт. $H_2O_2+H_2SO_4$); в) гидроуголь (пар.-газ. акт. 250 °С, 2 ч)

Fig. 1. Activated sorbents: a) hydrochar (act. H_2O_2); b) hydrochar (act. $H_2O_2+H_2SO_4$); c) hydrochar (steam-gas, 250°C, 2 h)

Анализ результатов показал, что максимальный выход угля (91 %) был достигнут при использовании парогазовой активации в аноксидных условиях при температуре 250°C. Полученный сорбент имел черный цвет и структуру, подобную активированному древесному угляю.

При активации с использованием перекиси и серной кислоты выход угля составил менее 50 %, при этом отмечалось изменение цвета до буро-коричневого (рис. 1, б), т. о. мы можем видеть, что произошла минерализация угольного остатка. Содержание углерода в таком угле, а следовательно, и ожидаемая сорбционная емкость меньше, чем в остальных углях. Поэтому данный метод не является перспективным и из дальнейшего рассмотрения был исключен.

Для доочистки угля от минеральных солей уголь, подвергшийся парогазовой активации, направлялся на диализ. Диализ проводился только для образца 3 (гидроуголь (пар.-газ. акт. 250 °C, 2 ч)). Причина такого решения была связана с тем, что остальные угли активировались в водном растворе и в процессе активации происходила миграция минеральных примесей в водную фазу. Дополнительной отмывки таких сорбентов не требовалось. При парогазовой активации все имеющиеся соли оставались в твердом остатке. При непосредственном использовании такого угля мы будем неизбежно наблюдать миграцию растворимых солей в очищаемую жидкую среду и почвенные горизонты, что делает необходимым проведение деминерализации сорбента.

Для проведения диализа 2,5 г угля диализировали против 200 мл дистиллированной воды. Выход угля после диализа составил 85,2±3,2 %. Это означает, что содержание растворимых солей составляет 11,6–18 %. В связи с чем проведение диализа является необходимым этапом.

Оценка сорбционной емкости углей по метиленовому синему

Для оценки эффективности применяемых методов активации для конечных сорбционных материалов устанавливалась сорбционная емкость по краси-

телю метиленовый синий (МС). В табл. 2 приведены значения сорбционной емкости полученных сорбентов и исходного угольного остатка (до активации).

Таблица 2. Сорбционная емкость сорбентов

Table 2. Sorption capacity of the sorbents

Сорбент Sorbent	Сорбционная емкость по МС, мг/г Sorption capacity for methylene blue (MB), mg/g
Исходный уголь из тростника до активации Original reed char before activation	1,8±0,2
Гидроуголь (акт. H ₂ O ₂) Hydrochar (act. H ₂ O ₂)	3,0±0,4
Гидроуголь (акт. H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄) Hydrochar (act. H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄)	18,4±1,5
Гидроуголь (пар.-газ. акт., 250 °C, 2 ч) Hydrochar (steam-gas, 250°C, 2 h)	3,3±0,5
Биоуголь из тростника, полученный в процессе пиролиза и активированный 2М раствором HNO ₃ Reed biochar obtained through pyrolysis and activated with 2M HNO ₃ solution	27,24 [18]

Как мы видим, активация привела к увеличению сорбционной емкости при активации перекисью в 1,7 раза и при активации паром в 1,8 раза. Активация перекисью и серной кислотой дала значительный рост сорбционной емкости образца по метиленовому синему. Данный результат кажется парадоксальным, но, как известно из литературных источников, механизм сорбции метиленового синего из растворов в большей степени обусловлен хемосорбцией за счет образования химической связи активными центрами сорбента, а не физической сорбцией за счет межмолекулярных сил. Наличие окислительной среды и пониженная pH при использовании смеси перекиси и серной кислоты обеспечивают формирование на поверхности сорбента OH-групп, которые активно включаются в процесс сорбции красителя. Предполагаемый механизм сорбции [19] представлен на рис. 2.

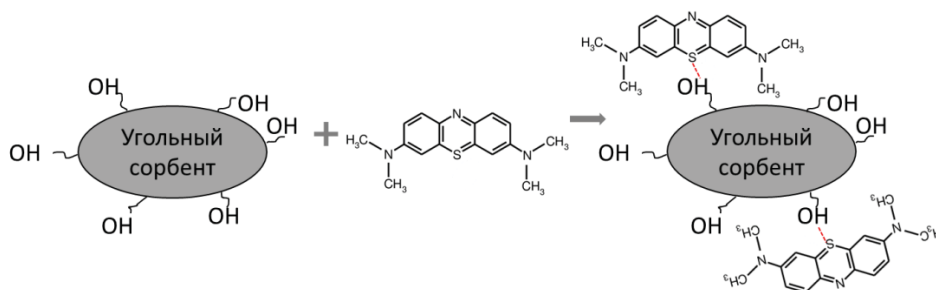


Рис. 2. Механизм сорбции метиленового синего
Fig. 2. Methylene blue sorption mechanism

Сравнение величины сорбционной емкости с аналогом (активированным углем из тростника) показало, что достигнутая в исследованиях сорбционная емкость значительно ниже данного аналога, но следует понимать, что он получен в процессе пиролиза, который дает только выход угля. В процессе гидротермального ожигения часть углерода сырья трансформируется в бионефть, что в конечном итоге приводит к повышению зольности твердого остатка процесса и, как следствие, к снижению сорбционной емкости.

Элементный состав сырья и углей

Для оценки углеродного баланса процесса был проведен анализ состава исходного сырья и конечных сорбционных материалов, результаты которого представлены в табл. 3.

Таблица 3. Элементный состав тростника и углей, полученных из него

Table 3. Elemental composition of cane and charcoal derived from it

Наименование Name	C	H	N	S	Зольность Ash	O
	%					
Тростник /Reed	44,75	6,90	0,57	0,10	38,45	9,23
Уголь из тростника Reed hydrochar	58,01	5,43	0,64	0,05	30,42	5,45
Гидроуголь (акт. H ₂ O ₂) Hydrochar (act. H ₂ O ₂)	56,12	5,38	0,55	0,19	28,75	9,01
Гидроуголь (акт. H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄) Hydrochar (act. H ₂ O ₂ +H ₂ SO ₄)	53,43	5,24	0,92	0,28	23,13	17,0
Гидроуголь (пар.-газ. акт., 250 °C, 2 ч)* Hydrochar (steam-gas, 250°C, 2 h)*	76,12	4,23	0,12	0,09	15,53*	3,91

* – после диализа/after dialysis.

Мы можем отчетливо видеть, что содержание углерода при проведении химической активации снижается. Этот факт связан с тем, что часть углерода, находившаяся в гидроугле в форме легкоокисляемых органических соединений, при взаимодействии с перекисью переходит в растворимые органические соединения или углекислый газ. Вместе с этим при химической активации мы наблюдаем снижение зольности, т. к. часть растворимых солей также переходит в раствор. Концентрация кислорода, а следовательно, и число активных центров, способствующих реализации механизма хемосорбции, также увеличиваются. Максимальное содержание кислорода наблюдается в угле, активированном перекисью с серной кислотой. Именно

данный сорбент и проявляет максимальную активность в отношении сорбции полярного красителя – метиленового синего.

Максимальное содержание углерода (76,12 %), минимальная зольность и содержание гетерогенных элементов (азота, серы и кислорода) было получено для термически активированного угля. Данный вид активации обеспечил повышение содержания углерода в конечном продукте на 31,3 %. Такое значительное повышение связано с тем фактом, что легкоокисляемая органика при данном типе активации не переходила в раствор и не терялась, напротив, происходило ее доокисление с формированием дополнительного углерода в составе твердого остатка.

Анализ пористой структуры наиболее перспективных образцов углей

Развернутый анализ сорбционных свойств проводился для двух наиболее перспективных образцов: гидроуголь, активированный перекисью, и гидроуголь, подвергнутый термической активации. Как уже отмечалось, данное решение было принято по совокупности следующих факторов:

- уголь, полученный при активации перекисью и серной кислотой, отличается высокой зольностью, низким содержанием углерода и высоким содержанием кислорода, что позволяет сделать выводы, что данный сорбент будет иметь низкую сорбционную емкость при реализации физической сорбции;
- при реализации данного вида активации выход продукта не превышал 30 %, что с практической точки зрения нерационально;
- анализ пористой структуры углей на анализаторе NOVA-1200e проводится за счет физической сорбции жидкого азота – неполярного вещества, ожидаемая сорбционная емкость угля, полученного активацией перекисью и серной кислотой, очень низкая.

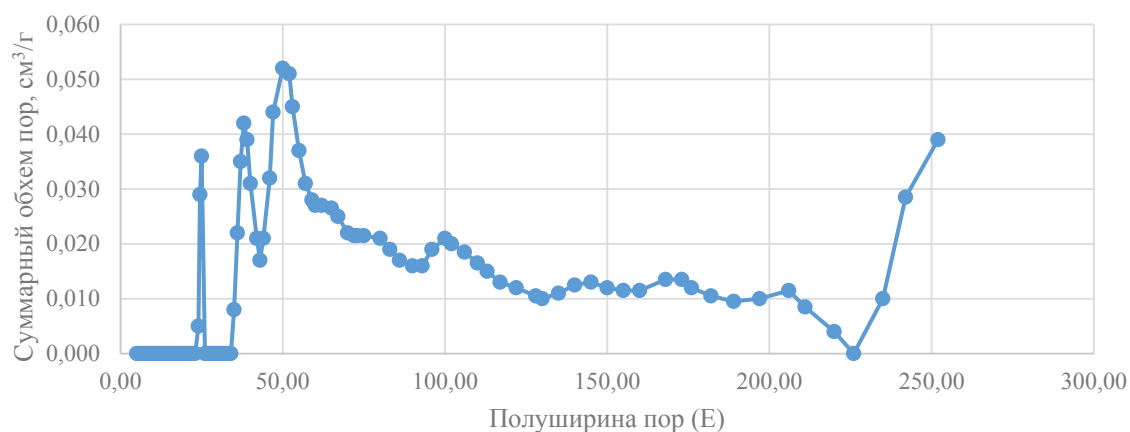
В табл. 4 приведены результаты оценки пористой структуры двух выбранных для анализа сорбентов (активированного пероксидом водорода и парогазовым методом).

При рассмотрении результатов, представленных в табл. 4, можно сделать выводы, что суммарный объем пор и удельная площадь поверхности по БЭТ в 5,6 и 2,7 раза, соответственно, выше у гидроугля, активированного термически (паром), в сравнении с химически активированным образцом. При этом данный сорбент имеет более разнообразную пористую структуру (рис. 3), с преобладанием мезопор.

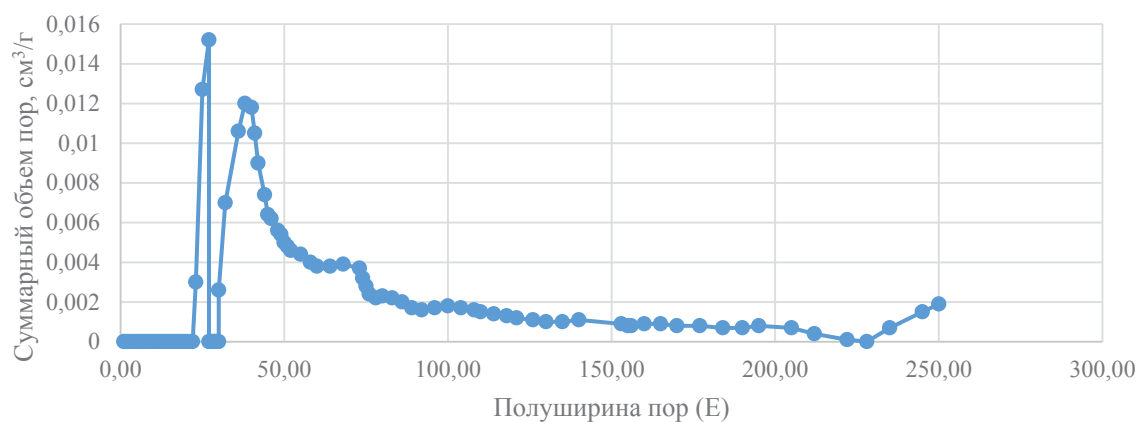
Таблица 4. Характеристика пористой структуры активированных углей (активированного в перексиде водорода и активированного парогазовым методом)

Table 4. Characterisation of the porous structure of activated hydrochar (activated in hydrogen peroxide and activated by gas-vapour method)

Показатель Parameter		Единицы измерения Units of measurement	Значение сорбционных характеристик Value of sorption properties	
			Гидроуголь (250 °C, 2 ч) Hydrochar (250°C, 2 h)	Гидроуголь (акт. H ₂ O ₂) Hydrochar (act. H ₂ O ₂)
S _{БЭТ}	Удельная площадь поверхности по БЭТ Specific surface area by BET	м ² /г m ² /g	18,47	6,89
S _{ми}	Площадь поверхности микропор Micropore surface area		19,72	5,33
V _{ми}	Объем микропор Micropore volume	см ³ /г cm ³ /g	0,007	0,002
W ₀	Предельный объем сорбционного пространства Limit volume of sorption space		0,057	0,019
X _{ми}	Полуширина щели микропор Half-width of the micropore slit	Нм Nm	1,51	1,83
Е	Характеристическая энергия адсорбции Characteristic adsorption energy	кДж/моль kJ/mole	8,619	7,114
V _{общ}	Суммарный объем пор Total pore volume	см ³ /г cm ³ /g	0,186	0,033



a/a



б/б

Рис. 3. Распределение пор по размерам: а) гидроуголь (250 °C, 2 ч); б) гидроуголь (акт. H₂O₂)

Fig. 3. Pore size distribution: a) hydrochar (250°C, 2 h); b) hydrochar (act. H₂O₂)

Гидроуголь, активированный паром, характеризуется порами размером 25, 38 и 52 нм. В гидроуглях после химической активации наибольшее количество пор размером 27 и 40 нм. Оба образца являются мезопористыми (размер мезопор по литературным данным от 2 до 50 нм), что хорошо соотносится с данными, полученными в работе. Н. Фам и др. [20]. В образце, активированном паром, объем микропор в 3,5 раза выше, чем в образце, активированном перекисью. Таким образом, сорбент после парогазовой активации наиболее перспективен, т. к. имеет более высокий сорбционный потенциал и обладает разнообразной пористой структурой, что позволит использовать его для решения широкого спектра экологических задач.

Для оценки перспективности использования разработанной технологии при получении дешевых доступных сорбентов было проведено сравнение с аналогичными сорбентами, полученными из растительных отходов. В работе Н.Д. Шуто [21] описан опыт получения сорбентов из кожуры граната в процессе пиролиза. Удельная площадь поверхности

по БЭТ углей из гранатовой кожуры составила всего $9,270 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 2 раза ниже, чем у образца гидроугля после парогазовой активации.

В исследованиях О. Томито и др. [22] сорбент из тростника, полученный в процессе пиролиза с последующей парогазовой активацией, характеризуется невысокими значениями удельной площади поверхности ($3,09 \text{ м}^2/\text{г}$) и суммарного объема пор ($0,0122 \text{ см}^3/\text{г}$) [22], которые в 6 и 15 раз ниже, чем у образца, полученного в данных исследованиях в процессе парогазовой активации.

Для оценки характеристик сорбции было проведено построение изотерм адсорбции и десорбции при температуре 77 К, представленных на рис. 4, 5.

На рис. 4, 5 видно, что изотермы для обоих образцов относятся к III типу адсорбции с V подтипом. То есть в таких сорбентах в основном присутствуют мезопоры. Поры являются клиновидными с открытыми концами. Исходя из полученных изотерм, можно сказать, что пористая структура полученных углей развита слабо.

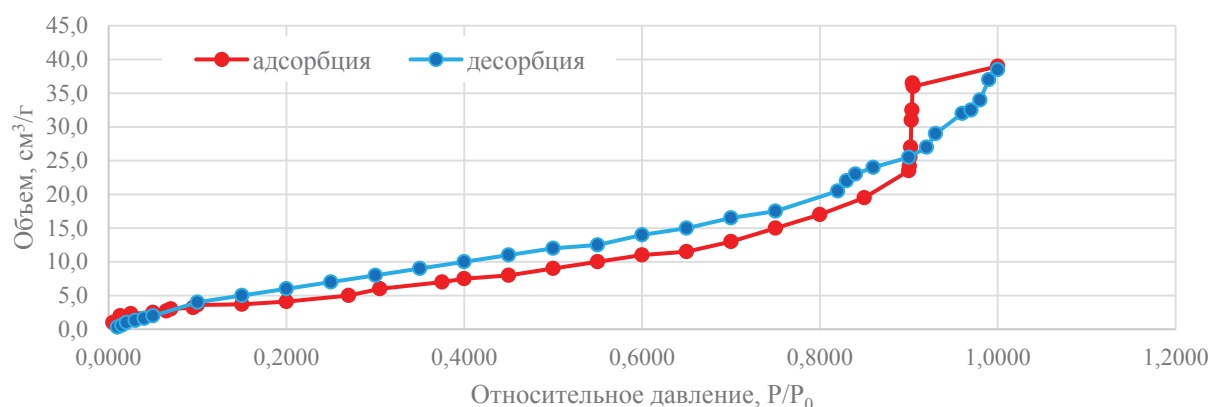


Рис. 4. Изотерма адсорбции–десорбции азота при 77 К (гидроуголь (акт. H_2O_2))

Fig. 4. Nitrogen adsorption–desorption isotherm at 77 K (hydrochar (act. H_2O_2))

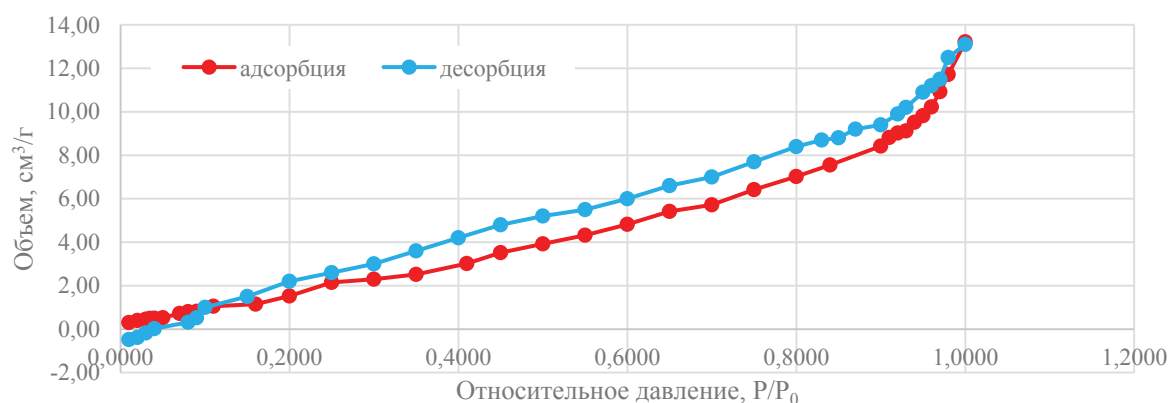


Рис. 5. Изотерма адсорбции–десорбции азота при 77 К (гидроуголь (250 °C, 2 ч))

Fig. 5. Nitrogen adsorption–desorption isotherm at 77 K (hydrochar (250°C, 2 h))

Заключение

На основании результатов исследования установлена возможность использования полученного в процессе гидротермального ожигения угольного остатка в качестве дешевого сорбента.

При исследовании химической и парогазовой активации было установлено, что максимальный выход продукта при парогазовой активации (>90 %), минимальный – при кипячении угля в перексиде водорода (50 %) и при добавлении к перекиси серной кислоты (около 30 %). Эффективность сорбции катионного красителя (метиленового синего) максимальна на образце гидроугля после активации перекисью в присутствии серной кислоты (18,4 мг/г), что связано с процессами хемосорбции на ОН- и СООН-группах, формируемых на поверхности сорбента в условиях кислой окислительной среды.

Элементный анализ подтвердил гипотезу о значительном окислении углеродсодержащих веществ при активации перекисью, т. к. при таком типе активации существенно снижается содержание углерода и повышается содержание кислорода. Максимальное содержание углерода – 76,12 %, было от-

мечено в образце после парогазовой активации (доля углерода выросла на 31 % относительно исходного угольного остатка при активации), при этом содержание гетерогенных элементов (азота, серы и кислорода) было минимальным. Уголь после парогазовой активации также обладал максимальный суммарный объем пор 0,0186 см³/г, а удельная площадь поверхности по БЭТ – 18,5 м²/г.

Изотермы адсорбции–десорбции, как и распределение пор по размерам показали, что данные угли относятся к III типу адсорбции с V подтипом, то есть являются мезопористыми со средним размером пор 40–45 нм.

Таким образом, из исследованных методов активации наиболее перспективным была признана парогазовая активация при 250 °С в течение 2 часов в аноксидных условиях. Полученные данным методом угли являются дешевыми и доступными сорбентами. Предлагается их использование в промышленности для очистки сточных вод от красителей, тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов и других соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Analysis of resource potential of emergent aquatic vegetation in the Curonian lagoon of the Baltic Sea / Yu. Kulikova, J. Gorbunova, S. Aleksandrov, M. Krasnovskikh, V. Gurchenko, O. Babich // *Water*. – 2023. – Vol. 15 (11). – P. 2136. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15112136>.
2. Тростник обыкновенный (*Phragmites australis*) – потенциальный источник целлюлозы / А.Н. Кортусов, В.Н. Золотухин, Г.Ф. Миронова, Ю.В. Севастьянова, Н.В. Бычин, В.В. Будаева // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Материалы XIV Всерос. научно-практ. конф.* – Барнаул, 19–21 мая 2021. – Барнаул: АлтГТУ, 2021. – С. 271–277.
3. Мансуров О.П., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Особенности предварительной обработки отходов обыкновенного тростника с получением ценных продуктов // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*. – 2023. – № 3 (89). – С. 56–64. DOI: 10.17277/voprosy.2023.03.pp.056-064.
4. Оценка эффективности структурообразующей композиции на основе тростника гигантского для производства теплоизоляционного материала / Ф. Гаспар, А. Бакатович, Н. Бакатович, И. Петеренко // *Актуальные проблемы архитектуры белорусского подвinya и сопредельных регионов: Сборник статей Международной. научно-практ. конф.* – Новополоцк, 26–27 ноября 2020. – Новополоцк: Учреждение образования «Полоцкий государственный университет», 2021. – С. 6–11.
5. Жилыева А.В., Мясоедова Т.Н., Яловега Г.Э. Разработка экологически безопасного сорбента для очистки вод от нефтепродуктов и исследование его свойств // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2014. – № 9 (158). – С. 217–225.
6. Перспективы использования листостебельной биомассы Тростника южного для очистки водных объектов / Н.А. Соколова, И.Н. Хлобжева, И.И. Васенев, В.Е. Костин, В.Г. Кочетков, В.В. Гамага // *Электронный научно-производственный журнал «АгроЭкоИнфо»*. – 2022. DOI: 10.51419/202124433.
7. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies / F. Güleç, O. Williams, E.T. Kostas, A. Samson, L.A. Stevens, E. Lester // *Fuel*. – 2022. – Vol. 330 (15). – P. 125428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125428>.
8. Onwudili J.A., Williams P.T. Catalytic and non-catalytic low-pressure hydrothermal liquefaction of pinewood sawdust, polyolefin plastics and their mixtures // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 430 (10). – P. 139733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139733>.
9. Comparative assessment of the biomass solar pyrolysis biochars combustion behavior and zinc Zn(II) adsorption / M. Dudziak, S. Werle, A. Marszałek, S. Sobek, A. Magdziarz // *Energy*. – 2022. – Vol. 261 (8). – P. 125360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125360>.
10. Способ получения сорбента на основе тростника обыкновенного: пат. № 2732022, Российская Федерация, C2; заявл. 10.12.2018; опубл. 10.09.2020, Бюл. № 25. – 6 с
11. Preparation of biomass hydrochar and application analysis of blast furnace injection / G. Wang, R. Li, J. Dan, X. Yuan, J. Shao // *Energies*. – 2023. – Vol. 16 (3). – P. 1216. DOI: 10.3390/en16031216.
12. Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – a review / F. Amalina, A.S.A. Razak, S. Krishnan, A.W. Zularisam, M. Nasrullah // *Cleaner Waste Systems*. – 2022. – Vol. 3. – P. 100051. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>.

13. Экологически безопасный сорбент для ликвидации последствий разлива нефти / Н.Н. Гибадуллина, А.Г. Бадамшин, Э.М. Сунагатова, А.С. Губа // Химическая безопасность. – 2023. – Т. 7. – № 1. – С. 103–115. DOI: 10.25514/CHS.2023.1.24008.
14. Microalgal-based biochar in wastewater remediation: Its synthesis, characterization and applications / X.N. Law, W.Y. Cheah, K.W. Chew, M.F. Ibrahim, Yo.-K. Park, Sh.-H. Ho, P.L. Show // Environmental Research. – 2022. – Vol. 204 (A). – P. 111966. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111966>
15. Renewable adsorbents from the solid residue of sewage sludge hydrothermal liquefaction for wastewater treatment / A. Saner, P.N. Carvalho, J. Catalano, K. Anastakis // Science of The Total Environment. – 2022. – Vol. 832 (13). – P. 156418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156418>
16. Оценка применения угольных сорбентов для удаления нефтяного загрязнения / Н.А. Муравьева, Ю.В. Куликова, О.О. Бабич, О.Е. Кремлева // Пищевые технологии и биотехнологии: Материалы XVIII Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Казань, 18–21 апреля 2023. – Казань: КНИТУ, 2023. – С. 466–469.
17. Муравьева Н.А., Куликова Ю.В., Бабич О.О. Получение угольных сорбционных материалов методом гидротермального охижения и подбор методов их активации // Вестник Научного центра ВостНИИ по промышленной и экологической безопасности. – 2023. – № 2. – С. 81–91. DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.92.89.009.
18. Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid / Y. Wang, Y. Zhang, S. Li, W. Zhong, W. Wei // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 268. – P. 658–666. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>
19. Application of chitosan-clay biocomposite beads for removal of heavy metal and dye from industrial effluent / S. Biswas, T.U. Rashid, T. Debnath, P. Haque, M.M. Rahman // Journal of Composites Science. – 2020. – Vol. 4 (1). – P. 16. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs4010016>
20. Adsorption of orange G using activated carbon derived from common reed (*Phragmites australis*) in Mekong Delta, Vietnam / N.S. Pham, L.T. Nguyen, H.T. Nguyen, V.Q. Nguyen // Desalination and Water Treatment. – 2024. – Vol. 317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100095>.
21. Shooto N.D. Application of carbon from pomegranate husk for the removal of ibuprofen, cadmium and methylene blue from water // Heliyon. – 2023. – Vol. 9 (9). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20268>.
22. Tomin O., Vahala R., Yazdani M.R. Synthesis and efficiency comparison of reed straw-based biochar as a mesoporous adsorbent for ionic dyes removal // Heliyon. – 2024. – Vol. 10 (2). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24722>

Информация об авторах

Наталья Александровна Муравьева, аспирант, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Высшая школа живых систем), Россия, 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, 14, <https://orcid.org/0000-0001-7783-5143>, natahlie98@gmail.com

Юлия Владимировна Куликова, кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Высшая школа живых систем), Россия, 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, 14, <https://orcid.org/0000-0002-0896-4571>, kulikova.pnpu@gmail.com

Ольга Олеговна Бабич, доктор технических наук, профессор, директор НОЦ «Прикладная биотехнология», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта (Высшая школа живых систем), Россия, 236041, г. Калининград, ул. Александра Невского, 14, <https://orcid.org/0000-0002-4921-8997>, OObabich@kantiana.ru

Поступила в редакцию: 22.03.2024

Поступила после рецензирования: 24.04.2024

Принята к публикации: 21.10.2024

REFERENCES

1. Kulikova Yu., Gorbunova J., Aleksandrov S., Krasnovskikh M., Gurchenko V., Babich O. Analysis of Resource Potential of Emergent Aquatic Vegetation in the Curonian Lagoon of the Baltic Sea *Water*, 2023, vol. 15 (11), pp. 2136. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15112136>.
2. Kortusov A.N., Zolotukhin V.N., Mironova G.F., Sevastianova Yu.V., Bychin N.V., Budaeva V.V. Common reed (*Phragmites australis*) - potential source of cellulose. *Technologies and equipment of chemical, biotechnological and food industries*. Barnaul, May 19-21, 2021. Barnaul, AltSTU Publ., 2021. pp. 271–277. (In Russ.)
3. Mansurov O.P., Kernalov A. F., Kemalov R. A. Features of Ordinary Reed Waste Pretreatment in Creation of Valuable Products. *Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2023, no. 3 (89), pp. 56–64. (In Russ.). DOI: 10.17277/voprosy.2023.03.pp.056-064.
4. Gaspar F., Bakatovich A., Bakatovich N., Peterenko I. Estimation of the efficiency of the structure-forming composition based on giant cane for production insulating material. *Topical problems of architecture of belarusian ubiquity and neighbouring regions*. Novopolotsk, November 26–27, 2020. Novopolotsk: PSU Publ., 2021. pp. 6–11. (In Russ.)
5. Gilyaeva A.V., Myasoedova T.N., Yalovega G.E. Preparation of environmentally friendly sorbent for water purification from oil products and the study of sorbents' properties. *Izvestiya SFedU. Engineering Sciences*, 2014, no. 9 (158), pp. 217–225. (In Russ.).
6. Sokolova N.A., Khlobzheva I.N., Vasenev I.I., Kostin V.E., Kochetkov V.G., Gamaga V.V. Prospects for the use of leaf-stem biomass of the Southern reed for the treatment of water bodies. *AgroEcoInfo. Electronic science-productive magazine*, 2022. (In Russ.). DOI: 10.51419/202124433.

7. Ukolov V.A., Kochetkov V.G., Sokolova N.A., Khlobzheva I.N., Kablov V.F. *Method for production of sorbent based on common reed*. Patent RF, no. 2732022, 2018. (In Russ.)
8. Güleç F., Williams O., Kostas E.T., Samson A., Stevens L.A., Lester E. A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. *Fuel*, 2022, vol. 330 (15), pp. 125428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125428>.
9. Onwudili J.A., Williams P.T. Catalytic and non-catalytic low-pressure hydrothermal liquefaction of pinewood sawdust, polyolefin plastics and their mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 430 (10), pp. 139733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139733>.
10. Dudziak M., Werle S., Marszałek A., Sobek S., Magdziarz A. Comparative assessment of the biomass solar pyrolysis biochars combustion behavior and zinc Zn(II) adsorption. *Energy*, 2022, vol. 261 (8), pp. 125360. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125360>.
11. Wang G., Li R., Dan J., Yuan X., Shao J. Preparation of Biomass Hydrochar and Application Analysis of Blast Furnace Injection. *Energies*, 2023, vol. 16 (3), pp. 1216. DOI: 10.3390/en16031216.
12. Amalina F., Razak A.S.A., Krishnan S., Zularisam A.W., Nasrullah M. Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review. *Cleaner Waste Systems*, 2022, vol. 3, pp. 100051. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>.
13. Gibadullina N.N., Badamshin A.G., Sunagatova E.M., Guba A.S. Environmentally Friendly Sorbent for Oil Spill Response. *Chemical Safety Science*, 2023, no. 7 (1), pp. 103–115. (In Russ.) DOI 10.25514/CHS.2023.1.24008.
14. Law X.N., Cheah W.Y., Chew K.W., Ibrahim M.F., Park Yo.-K., Ho Sh.-H., Show P.L. Microalgal-based biochar in wastewater remediation: Its synthesis, characterization and applications. *Environmental Research*, 2022, vol. 204 (A), pp. 111966. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111966>.
15. Saner A., Carvalho P.N., Catalano J., Anastasakis K. Renewable adsorbents from the solid residue of sewage sludge hydrothermal liquefaction for wastewater treatment *Science of The Total Environment*, 2022, vol. 832 (13), pp. 156418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156418>
16. Muravieva N.A., Kulikova Yu.V., Babich O.O., Kremleva O.E. assessment of application of carbon sorbents for oil pollution removal. *Food technology and biotechnology*. Kazan, April 18–21, 2023. Kazan: KNRTU Publ., 2023. pp. 466–469. (In Russ.)
17. Muravyeva N.A., Kulikova Yu.V., Babich O.O. Production of carbon sorption materials by hydrothermal liquefaction and selection of their activation methods. *Bulletin of Scientific Centre VostNII for Industrial and Environmental Safety*, 2023, no. 2, pp. 81–91. (In Russ.). DOI: 10.25558/VOSTNII.2023.92.89.009.
18. Wang Y., Zhang Y., Li S., Zhong W., Wei W., Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 268, pp. 658–666. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>.
19. Biswas S., Rashid T.U., Debnath T., Haque P., Rahman M.M. Application of chitosan-clay biocomposite beads for removal of heavy metal and dye from industrial effluent. *Journal of Composites Science*, 2020, vol. 4 (1), 16. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs4010016>
20. Pham N.S., Nguyen L.T., Nguyen H.T., Nguyen V.Q. Adsorption of orange G using activated carbon derived from common reed (*Phragmites australis*) in Mekong Delta, Vietnam. *Desalination and Water Treatment*, 2024, vol. 317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100095>.
21. Shooto N.D. Application of carbon from pomegranate husk for the removal of ibuprofen, cadmium and methylene blue from water. *Heliyon*, 2023, vol. 9 (9). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20268>.
22. Tomin O., Vahala R., Yazdani M.R. Synthesis and efficiency comparison of reed straw-based biochar as a mesoporous adsorbent for ionic dyes removal. *Heliyon*, 2024, vol. 10 (2). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24722>

Information about the authors

Natalia A. Muravieva, Postgraduate Student, Immanuel Kant Baltic Federal University (Higher School of Living Systems), 14, Alexander Nevskiy street, Kaliningrad, 236041, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0001-7783-5143>, natahlie98@gmail.com

Yuliya V. Kulikova, Cand. Sc., Associate Professor, Research Associate, Immanuel Kant Baltic Federal University (Higher School of Living Systems), 14, Alexander Nevskiy street, Kaliningrad, 236041, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-0896-4571>, kulikova.pnpu@gmail.com

Olga O. Babich, Dr. Sc., Professor, Director of Research Centre "Applied Biotechnology", Immanuel Kant Baltic Federal University (Higher School of Living Systems), 14, Alexander Nevskiy street, Kaliningrad, 236041, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0002-4921-8997>, OObabich@kantiana.ru

Received: 22.03.2024

Revised: 24.04.2024

Accepted: 21.10.2024